



**COLEGIO DE POSTGRADUADOS**

INSTITUCIÓN DE ENSEÑANZA E INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS AGRÍCOLAS

**CAMPUS MONTECILLO**

POSTGRADO EN EDAFOLOGÍA

**ORIGEN Y DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE  
METALES PESADOS EN SUELOS DE ZIMAPÁN,  
HIDALGO**

**VICTOR MANUEL DUARTE ZARAGOZA**

**T E S I S**

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OBTENER EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

MONTECILLO, TEXCOCO, EDO. DE MÉXICO

2013

La presente tesis titulada: **Origen y distribución espacial de metales pesados en suelos de Zimapán, Hidalgo** realizada por el alumno: **Victor Manuel Duarte Zaragoza** bajo la dirección del consejo particular indicado, ha sido aprobada por el mismo y aceptada como requisito parcial para obtener el grado de:

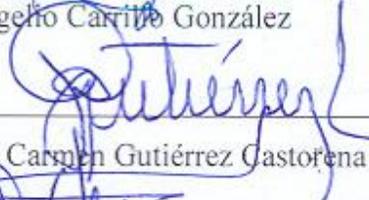
**DOCTOR EN CIENCIAS  
EDAFOLOGIA**

**CONSEJO PARTICULAR**

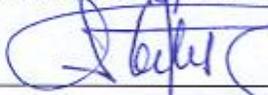
**CONSEJERO**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Rogelio Carrillo González

**ASESORA**

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Ma. Del Carmen Gutiérrez Castorena

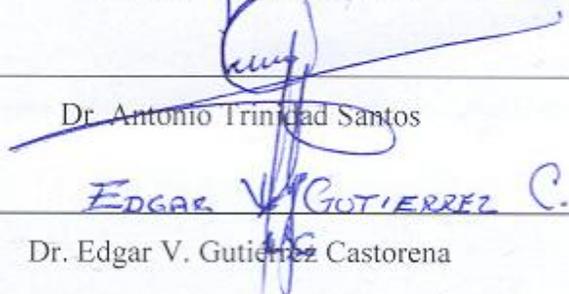
**ASESOR**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Carlos A. Ortiz Solorio

**ASESOR**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Antonio Trinidad Santos

**ASESOR**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Edgar V. Gutiérrez Castorena

Montecillo, Texcoco, México, julio de 2013

# ORIGEN Y DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE METALES PESADOS EN SUELOS DE ZIMAPÁN, HIDALGO

Victor Manuel Duarte Zaragoza, Dr.

Colegio de Postgraduados; 2013

## RESUMEN

Se realizó un estudio en los suelos de Zimapán, Hgo, cuyo principal objetivo de este trabajo fue conocer el origen y distribución espacial de metales pesados y diferenciar las aportaciones geogénicas derivadas de la actividad humana; en particular sobre la influencia de los depósitos de residuos de mina. La investigación se desarrolló en dos etapas, en la primera, se analizó el grado de contaminación de los suelos superficiales y se determinó la distribución espacial de los metales, usando un análisis geoestadístico. En la segunda etapa, se calculó la tasa de transporte eólico de los residuos de mina, mediante el uso de los modelos teóricos de Bagnold y Kawamura; además se evaluó la contaminación en función de la profundidad de los sitios más contaminados; se determinó la concentración en la roca y se aplicó el índice de geoacumulación (Igeo) y el factor de enriquecimiento (FE) para determinar el origen probable de la contaminación. Las áreas más contaminadas se localizaron alrededor de los residuos de mina y en la zona urbana; encontrando zonas hasta con 9 402 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 5 776 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 105 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 47 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 53 mg kg<sup>-1</sup> Ni y 5 383 mg kg<sup>-1</sup> de Mn. Los mapas de dispersión de metales mostraron similitud entre patrones de Pb, Zn, Cu y Cd, donde se observa la influencia de los residuos de mina sobre las zonas con mayor contaminación hasta 4 km de distancia. La calcita y lutita fueron identificadas como material parental de los suelos; en estas se encontró un bajo contenido de metales pesados y por *ende*, tanto el FE como el Igeo tuvieron valores altos que reflejaron una importante influencia antropogénica.

**Palabras clave:** mineralogía, dispersión eólica, sistemas de información geográfica (SIG), concentración de fondo geológico, análisis de componentes principales (ACP), residuos de mina.

# ORIGIN AND ESPATIAL DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN SOILS FROM ZIMAPÁN, HIDALGO

Victor Manuel Duarte Zaragoza, Dr.

Colegio de Postgraduados; 2013

## ABSTRACT

Environmental study was carried out in Zimapán soils, Hidalgo were execute. The aim of this study was to determine the origin and distribution of heavy metal in soil surface of Zimapán, Hidalgo, and differentiate the geo-genic contributions arising from human activity; the latter emphasized the influence of deposit mine wastes. This study was developed in two stages, in the first stage, it was evaluated the influence of mine waste with different degree of weathering, and examined the degree of contamination of surface soils and examined the patterns of spatial distribution of metals, using geo-statistical analysis. In the second stage, the rate of aeolian dispersion of mine tailing using Bagnold and Kawamura theoretical models was calculated; metal concentrations was measured at various depths in the most contaminated sites; concentration was also determined in bed rock to calculate the geo-accumulation index (Igeo) and the enrichment factor (EF) for assessing the degree of contamination. The most polluted areas were located around the mining waste and urban areas, with concentrations up to 9 402 mg kg<sup>-1</sup> Pb, 5 776 mg kg<sup>-1</sup> of Zn, 105 mg kg<sup>-1</sup> of Cu, 47 mg kg<sup>-1</sup> of Cd, 53 mg kg<sup>-1</sup> Ni and 5 383 mg kg<sup>-1</sup> of Mn. The metal dispersion maps showed similarity between patterns of Pb, Zn, Cu and Cd, due to the influence of mine waste, on areas with higher pollution up to 4 km away. Calcite and shales rocks were identified as parent material of soils, containing low heavy metal content. The EF and Igeo had high values that revealed a significant anthropogenic influence.

**Keywords:** mineralogy, wind dispersion, geographic information system (GIS), spatial interpolation, geological background concentration, principal component analysis (PCA), mine waste.

*“Esta tesis está dedicada a todas aquellas personas que me han acompañado en este camino: a mis padres, a mis hermanos, a mis sobrinos, a mis amigos, a Violeta mi esposa y en especial a mi pequeña Elizabeth”*

## **Agradecimientos:**

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para mis estudios de Doctorado en el Colegio de Postgraduados.
- Este proyecto fue elaborado con financiamiento del Colegio de Postgraduados y parcialmente por el Collaborative Research Grant Program. 2009-021, México-Texas.
- A los Doctores: Rogelio Carrillo González, Ma. del C. Gutiérrez Castorena, Edgar V. Gutiérrez Castorena, Antonio Trinidad Santos y Carlos A. Ortiz Solorio, por ser participantes en la realización de este proyecto de investigación y ser parte de mi consejo particular.
- Al M. en C. Jaime Cruz Díaz por las facilidades otorgadas para la realización de los análisis químicos y uso del Espectrofotómetro de Absorción Atómica en el laboratorio de química de suelos.
- Al M. en C. Patricio Sánchez Guzmán por el apoyo técnico y las facilidades otorgadas para los análisis de difracción de rayos X. Instrumento financiado por el área de génesis de suelos del COLPOS.
- A la Biól. Greta Hanako Rosas Saito por las facilidades otorgadas para el análisis en microsonda de rayos X, instrumento financiado por la LPI16 del COLPOS.
- A la Dra. Ma. Del Carmen Ángeles González Chávez por su asesoría y revisión del trabajo enviado al XXXVII Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo y fungir como sinodal de los exámenes predoctorales.
- Al C. Viviano Ramírez Vega del laboratorio de química de suelos por su apoyo técnico.

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN .....	ii
ABSTRACT.....	iii
DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO .....	1
INTRODUCCIÓN GENERAL .....	2
OBJETIVOS DEL PROYECTO .....	4
HIPÓTESIS PLANTEADAS .....	4
Capítulo I. CONTAMINACIÓN DE SUELOS CON METALES PESADOS .....	5
RESUMEN.....	5
I. INTRODUCCIÓN .....	6
II. METALES PESADOS Y SU PRESENCIA EN EL SUELO.....	7
2.1. Origen de los metales pesados en los suelos .....	8
2.2. Contenido natural de los metales pesados en el suelo.....	8
2.3. Influencia de las actividades humanas en el nivel de los metales pesados en suelo .....	12
2.4. Marco normativo para suelos contaminados con metales pesados.....	17
2.5. Herramientas usadas para el estudio de suelos contaminados.....	19
III. CONCLUSIONES .....	32
IV. LITERATURA CITADA.....	32
Capítulo II. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE METALES PESADOS EN SUELOS DE ZIMAPÁN, HIDALGO, MÉXICO .....	46
RESUMEN.....	46
I. INTRODUCCIÓN .....	47
II. MATERIALES Y MÉTODOS .....	49
2.1. Zona de estudio .....	49
2.2. Muestreo.....	49
2.3. Técnicas analíticas.....	50
2.4. Análisis de difracción de rayos X.....	51
2.5. Uso de los SIG, análisis de interpolación y manejo estadístico de los datos .....	52
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
3.1. Caracterización física, química de los residuos de mina .....	53
3.2. Cambios mineralógicos en los depósitos de residuos de mina.....	55

3.3.	Contaminación con metales pesados en suelos superficiales de Zimapán .....	59
3.4.	Análisis geoestadístico .....	61
IV.	CONCLUSIONES .....	71
V.	LITERATURA CITADA.....	72
Capítulo III. ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN CON METALES PESADOS EN LOS SUELOS URBANOS DE ZIMAPÁN, HIDALGO. ....		79
	RESUMEN.....	79
I.	INTRODUCCIÓN .....	80
II.	MATERIALES Y MÉTODOS .....	82
2.1.	Zona de estudio .....	82
2.2.	Muestreo.....	82
2.3.	Preparación de muestras.....	83
2.5.	Manejo de los datos.....	84
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	87
3.1.	Contenido de metales en residuos de mina .....	87
3.2.	Contenido metales pesados en suelo .....	90
3.3.	Contenido de metales en roca.....	95
3.4.	Uso de indicadores de contaminación.....	97
IV.	CONCLUSIONES .....	100
V.	LITERATURA CITADA.....	101
	DISCUSION GENERAL.....	108
	CONCLUSIONES GENERALES .....	110
	BIBLIOGRAFÍA GENERAL.....	111
	ANEXO I Análisis de componentes principales de los datos de concentración de metales pesados (Capítulo III) .....	114
A-1.1.	Análisis de Componentes Principales .....	114
	ANEXO II. Productos de la tesis .....	118

## INDICE DE CUADROS

Cuadro 1.1. Concentración de metales pesados en diferentes tipos de roca .....	9
Cuadro 1.2. Concentración natural de metales pesados en distintos países .....	10
Cuadro 1.3. Metales pesados en suelo y sus fuentes de contaminación.....	12
Cuadro 1.4. Concentración de metales pesados en distintas partes del mundo.....	15
Cuadro 1.5. Categorías del factor de enriquecimiento .....	20
Cuadro 1.6. Clases del índice de geoacumulación .....	21
Cuadro 2.1. Clases de concentración de metales pesados en muestras de suelo de Zimapán.....	51
Cuadro 2.2. Parámetros físicos, químicos y metales pesados en los depositos de residuos de mina ...	54
Cuadro 2.3. Composición y abundancia de los minerales identificados por DRX en los residuos de mina de Zimapán.....	56
Cuadro 2.4. Coeficientes de correlación de los metales pesados con propiedades del suelo .....	63
Cuadro 2.5. Superficie contaminada con metales pesados por clase de concentración .....	68
Cuadro 3.1. Concentración de metales pesados a distinta profundidad del depósito de residuos de mina Santa María .....	87
Cuadro 3.2. Contenido de metales pesados en distinto tamaño de partícula de residuos de mina.....	88
Cuadro 3.3. Características físicas, químicas y contenido de metales pesados en roca .....	98
Cuadro 3.4. Frecuencia de los Igeo y FE de grupo de datos obtenido en los sitios de muestreo.....	96
Cuadro A-1 al A-4. Varianza total explicada y matrices de componentes principales de los componentes seleccionados .....	114

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1.	Depósitos de residuos de mina en Zimapán, Hgo., Méx. con distinto grado de intemperismo: a) presa de residuos Santa María (no oxidada) y b) presa de residuos Preiser (oxidado) .....	17
Fig. 1.2.	Representación de un semivariograma típico, donde se aprecian los parámetros: meseta ( $C_0 + C_1$ ), Pepita ( $C_0$ ) y Rango (a).....	24
Fig. 1.3.	Gráfico de los modelos teóricos esférico, exponencial y gaussiano.....	26
Fig. 1.4.	Representación gráfica del modelo teórico lineal .....	26
Fig. 1.5.	Modelo de semivarianza teóricos para variables sin correlación espacial .....	27
Fig. 2.1.	Área de estudio, esquema de muestreo, uso de suelo y residuos de mina: 1. Santa María; 2. Los Gómez, 3. San Miguel Viejo, 4. Cía. Zimapán, 5. Preisser, 6. Nueva Pal, 7. Lomo de Toro y 8. San Antonio .....	50
Fig. 2.2.	Esquema del ciclo de elementos y transformación de la pirita en residuos de mina; donde $py$ = pirita, $gy$ = yeso, schwertmanita ( $sh$ ), goethite ( $gt$ ), jarosita ( $jt$ ) y ferrhidrita ( $fh$ ) .....	58
Fig. 2.3.	Concentración de metales pesados totales en muestras superficiales de suelo en función de su posición geográfica en coordenadas UTM: a) plomo, b) zinc, c) cobre, d) cadmio, e) níquel y f) manganeso. Los símbolos varían dependiendo las clases C1, C2, C3 y C4...	60
Fig. 2.4.	Gráficas Q-Q de la concentración de metales pesados en $mg\ kg^{-1}$ y con transformación logarítmica.....	62
Fig. 2.5.	Variogramas de la concentración logarítmica de metales pesados en el suelo superficial de Zimapán. Se presenta el variograma experimental (puntos) y el modelo teórico calculado (línea) .....	64
Fig. 2.6.	Mapas de dispersión de contaminantes bajo el modelo kriging para la distribución de metales pesados de Pb, Zn, Cu, Cd, Ni y Mn; los números en los residuos de mina representan su grado de alteración .....	66
Fig. 2.7.	Centroídes planimétricos de las áreas contaminadas con metales pesados en las cuatro clases de contaminación .....	69
Fig. 3.1.	Sitio y diseño del muestreo en la zona urbana de Zimapán; los sitios de muestreo son identificados por el número de perfil ( $P_{ni}$ ) .....	83
Fig. 3.2.	Tasa de transporte de residuos de mina ( $q$ ), con los modelos de Bagnold (a) y de Kawamura (b ); así como la tasa de transporte eólico con diferente tamaño de partícula (c) y la rosa de los vientos de Zimapán (SMN, 2011 a 2012).....	89
Fig. 3.3.	Gráficas de caja de la concentración de metales pesados en cada una de las profundidades muestreadas .....	91
Fig. 3.4.	Distribución de metales pesados en los distintos sitios de muestreo a diferente profundidad del suelo de Zimapán .....	92
Fig. 3.5.	Gráficos de componentes principales en cada una de los intervalos muestreados a)= 0-5 cm, b)=5-10 cm, c) 10-15 cm y d) 15-20 .....	94
Fig. 3.6.	Fotografías de MBE y análisis EDAX de lutita (a) y caliza (b) de Zimapán.....	95

## **DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO**

Este proyecto fue desarrollado en tres etapas: en la primera etapa se realizó una revisión bibliográfica sobre el uso de herramientas para la evaluación de sitios contaminados con metales pesados, con el fin de abordar la problemática en distintos escenarios, sus bases teóricas y la aplicación de herramientas. En una segunda etapa se estudió la distribución espacial de metales pesados en suelos de Zimapán, en la cual se evaluó el grado de contaminación de 0-2 cm de profundidad, en un radio de 7 km alrededor de los pasivos ambientales, en esta etapa se conocieron los patrones de distribución espacial de la contaminación, usando métodos geoestadísticos para su análisis. Ya ubicadas las zonas con mayor contaminación, se desarrolló una tercera etapa con la finalidad de verificar si el origen de la contaminación es geogénica o antrópica; también se analizó el contenido de metales pesados y se calculó la tasa de transporte eólico de residuos de mina, además se analizó el suelo a distinta profundidad y el material parental en un área de muestreo de 2.5 km de radio. Para la interpretación de datos se hizo un análisis de componentes principales y se usaron dos ecuaciones para mostrar el grado de contaminación.

## INTRODUCCIÓN GENERAL

Los suelos son los componentes clave de los sistemas terrestres, capaces de soportar la vegetación y proveer los recursos necesarios para su nutrición (Alloway, 1995). El suelo actúa como un depósito de contaminantes, funciona como un sistema amortiguador natural que controla el transporte de sustancias a la atmósfera, hidrosfera y biota (Kabata-Pendias y Pendias, 1994; Cunninham *et al.*, 1997).

La degradación del suelo por sustancias químicas se ha convertido en una preocupación importante debido a la capacidad limitada del suelo para actuar como filtro de contaminantes. Cuando los metales pesados son depositados en la superficie del suelo su movilidad y disponibilidad es dependiente de sus propiedades físicas y químicas (pH, potencial redox, capacidad de intercambio catiónico (CIC), textura, contenido de óxidos de Fe y Mn, sales, carbonatos y materia orgánica (Ross, 1994). Según Bowen (1979) los metales pesados pueden alterar la dinámica de los sistemas edáficos y las principales implicaciones están relacionadas con las actividades humanas (Han *et al.*, 2003).

En sitios mineros, el incremento de la contaminación del suelo con metales pesados es común debido a la dispersión eólica, la cual puede diseminar los residuos de mina en áreas extensas (Thornton, 1993). El grado de afectación depende en gran medida de la velocidad del viento y si los residuos presentan o no, algún tipo de cobertura. Las condiciones climáticas, hidrológicas y geológicas, van a condicionar la susceptibilidad de los residuos de mina a la erosión (Aslibekian y Moles, 2003; Komnitsas y Modis, 2009). En los meses de sequía, el viento puede arrastrar con mayor facilidad los residuos contaminantes (Komnitsas y Modis, 2006).

Las herramientas usadas para evaluar suelos contaminados, se basan en técnicas químicas, biológicas, mineralógicas y geofísicas. Las primeras se emplean para medir un contaminante específico utilizando instrumentos de espectrometría de absorción atómica, o espectrómetros de masas. (Wei y Yang, 2010). En las técnicas biológicas las plantas, animales, microorganismos e incluso humanos se usan como bioindicadores de la contaminación, la medición de respuestas bioquímicas o celulares en la parte biológica también se usan con este fin (Lioneto *et al.*, 2010). En la mineralogía se emplean técnicas

que permiten conocer las características y la composición elemental de minerales que contienen elementos potencialmente tóxicos (Moreno-Tovar *et al.*, 2009). Las técnicas geofísicas ayudan a examinar los cambios en las propiedades físicas del suelo y de los contaminantes para abordar grandes áreas con estos problemas (Chipres *et al.*, 2009). En la actualidad, los SIG's y técnicas de sensores remotos, se aplican para evaluar el grado de contaminación en áreas extensas.

Varios estudios realizados para evaluar la contaminación en suelos, comparan los datos de las concentraciones encontradas, con valores establecidos en normas ambientales de otros países. Sin embargo, esta comparación no considera la variabilidad geofísica, lo que trae consigo un análisis con alta incertidumbre (Sipos y Póka, 2003). La comparación de sitios contaminados con los límites normativos no siempre es sencillo, ya que también se deben considerar el uso del suelo y sus propiedades físicas y químicas, las cuales controlan el contenido, distribución y forma química del metal (McBride, 2003). Por lo tanto, se deben incrementar los estudios para conocer los contenidos naturales de elementos con potencial contaminante y perfeccionar el marco regulatorio que proteja el ambiente y la salud humana (Hooda, 2003).

En la actualidad, los recursos disponibles para realizar diagnósticos ambientales y evaluaciones de riesgo en las múltiples regiones mineras del país son escasos, como consecuencia se hace difícil conocer el grado de afectación que implica la contaminación provocada por los depósitos de residuos de mina (Ramos-Arroyo *et al.*, 2004), por lo que resulta imperante desarrollar e implementar estrategias que permitan conocer el riesgo que representa la diseminación de los residuos al ambiente (Gutiérrez-Ruiz *et al.*, 2007). En este trabajo se propone hacer uso de los fundamentos técnicos, teóricos y herramientas dentro del marco regulatorio para evaluar el grado de contaminación existente en los suelos afectados por la dispersión de residuos de mina en el Municipio de Zimapán, Hidalgo, México.

## **OBJETIVOS DEL PROYECTO**

### **Objetivo principal**

- Determinar el origen y distribución espacial de la contaminación con metales pesados en suelos de Zimapán, Hidalgo, México.

### **Objetivos particulares**

- Reconocer las bases teóricas y herramientas necesarias que se requieren para la evaluación de suelos contaminados con metales pesados.
- Determinar el grado de contaminación y distribución espacial de metales pesados en suelos de Zimapán.
- Evaluar los depósitos de residuos de mina como la fuente potencial de contaminación con metales pesados en suelos de Zimapán.
- Distinguir el contenido de metales pesados de origen geogénico del derivado de las actividades humanas, evaluando la concentración en suelo, roca y residuos de mina, usando el índice de geoacumulación y el factor de enriquecimiento como indicadores de la contaminación.

## **HIPÓTESIS**

- Los depósitos de residuos de mina, no intemperizados, dispersados por vía eólica, son la principal fuente de contaminación con metales pesados en los suelos de Zimapán.
- El material parental de los suelos, al ser una zona minera, contribuye con altos contenidos de metales pesados en el suelo.
- Con el índice de geoacumulación y el factor de enriquecimiento se puede diferenciar el origen de la contaminación e interpretar el grado de contaminación en suelos de Zimapán.

# Capítulo I

## CONTAMINACIÓN DE SUELOS CON METALES PESADOS

### RESUMEN

Los estudios sobre contaminación por metales pesados se iniciaron a principio del siglo XX, Actualmente se han publicado más de 10 mil reportes sobre este tema. Los estudios de contaminación de suelos de México se iniciaron en 1973, a la fecha hay mucha información publicada. Con este trabajo, se pretende recopilar información de las bases teóricas y herramientas requeridas para la evaluación de suelos contaminados con metales pesados. Se realizó una búsqueda bibliográfica en revistas científicas y libros especializados sobre el tema. Para tener una mejor comprensión del riesgo que implica la contaminación en los suelos se debe conocer: a) el tipo de contaminante; b) la fuente de contaminación y sus vías de dispersión al ambiente; c) el tipo de suelo, su uso y sus las características físicas y químicas, entre ellas el contenido de materia orgánica y el porcentaje de arcilla; d) el material parental, la concentración de metales derivada de éste y la variabilidad geofísica.

## I. INTRODUCCIÓN

El suelo es un sistema dinámico donde se producen fluctuaciones a corto plazo, estas pueden ser de humedad, pH o de las condiciones redox. Es también el lugar donde la materia orgánica se descompone como consecuencia de cambios en la naturaleza (Alloway, 1995). Estos cambios alteran la forma y disponibilidad de iones metálicos que se deben considerar a la hora de tomar una decisión sobre la contaminación del suelo. Los suelos, tienen la cualidad de acumular los metales pesados que son depositados en el sistema por factores atmosféricos (Cunninham *et al.*, 1997). Sin embargo, la capacidad para retener los metales no es la misma en todos los suelos, sino que depende de sus características físicas y químicas (Kalandadse, 2003).

Un aspecto importante a considerar para conocer el riesgo que implica la contaminación es la presencia simultánea de los metales pesados, ya que sus efectos tóxicos pueden ser sinérgicos o antagónicos (Cunninham *et al.*, 1997). Las consecuencias a la exposición de un compuesto o de la mezcla de ellos pueden ser inocuos, letales o subletales (no matan al individuo pero producen daños a nivel genético y fisiológico). Con frecuencia, los daños subletales suelen ser más perjudiciales a la población al afectar en el desarrollo y/o en la reproducción (Kingery *et al.*, 2002).

Los metales pesados se encuentran naturalmente en el suelo como resultado de la meteorización del material parental; pueden estar en niveles traza ( $<1000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y raramente son tóxicos (Kabata-Pendias y Pendias, 1994). Sin embargo, con el incremento en su concentración a causa de las actividades humanas, pueden ser tóxicos. Para conocer el riesgo que implican en el ambiente, es necesario saber el tipo de suelo donde se depositan, así como su distribución química (Pagnanelli *et al.*, 2004) y el grado de movilidad que presenten en el sistema (Gupta y Sinha, 2006). Actualmente, se han establecido valores de referencia para indicar si un suelo presenta problemas de contaminación por metales pesados en muchos países, incluyendo México (US EPA, 1996; NEPM, 2010; UE, 2009).

## II. METALES PESADOS Y SU PRESENCIA EN EL SUELO

De manera natural los suelos contienen elementos de transición que en concentraciones elevadas pudieran afectar la dinámica del sistema; un grupo de ellos en particular son los llamados metales pesados. Estos presentan una densidad igual o mayor a  $5 \text{ g cm}^{-3}$  y su número atómico es superior a 20 (Kabata-Pendias y Pendias, 1994). Dentro de ese grupo, se incluyen elementos muy tóxicos que no tienen función biológica conocida, como son: Ba, Cd, Hg, Pb, Sb y Bi (Cao *et al.*, 2003). Otros son los denominados oligoelementos o micronutrientes tales como: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn, que son biológicamente indispensables para diferentes organismos, pero en pequeñas cantidades (Navarro-Aviño *et al.*, 2007).

La presencia de altas concentraciones de metales pesados en los suelos representa un serio problema para la salud humana, debido a su posible inclusión dentro de los diferentes niveles de cadenas tróficas (Chaspoul *et al.*, 2008). Los suelos tienen una resiliencia limitada con respecto a la retención de sustancias químicas, pero si los contaminantes sobrepasan esta capacidad, pueden llegar a ser móviles y biodisponibles para plantas, animales y seres humanos (Adriano, 2001). Además tienen la particularidad de no degradarse, acumularse dentro de los organismo y difícilmente ser expulsados, lo que ocasiona intoxicaciones, enfermedades y desordenes metabólicos y neuronales (Gode y Pehlivan *et al.*, 2006). Se ha demostrado que la exposición humana a altas concentraciones de metales pesados tiene como consecuencia la acumulación en los tejidos grasos del cuerpo, afectando al sistema nervioso central; estos elementos también son depositados en el sistema circulatorio y pueden interrumpir el funcionamiento normal de los órganos internos (Lee *et al.*, 2006).

La toxicidad ocasionada por los metales pesados se debe principalmente a su elevada tendencia a bioacumularse. Este se refiere al aumento de la concentración de un producto químico en un organismo biológico a cierto plazo, lo que puede llegar a ser superior al ambiente. La toxicidad es causada por la imposibilidad del organismo afectado de mantener los niveles necesarios de excreción (Navarro-Aviño *et al.*, 2007). Dicho proceso se va agravando durante el paso por las cadenas tróficas, que sufren un fuerte incremento a lo

largo de sus eslabones, siendo en los superiores donde se hallan los mayores niveles de afectación (Alloway, 1995).

De acuerdo con Cunninham *et al.* (1997), es importante considerar la presencia simultánea (mezcla) de metales pesados, ya que sus efectos pueden ser tóxicamente sinérgicos (el efecto combinado es mayor que la suma de los efectos independientes) o antagónicos (la toxicidad se reduce al mezclarse). Por tanto, existe cierta dificultad para predecir el efecto real de los contaminantes en el medio (Navarro-Aviño *et al.*, 2007). Los efectos de un compuesto o la mezcla de ellos pueden ser inocuos, letales o subletales. Con frecuencia, los daños subletales suelen ser más perjudiciales para la población en general, ya que afectan al desarrollo o la reproducción (Kingery *et al.*, 2002).

### **2.1. Origen de los metales pesados en los suelos**

Debido a la perturbación y cambios de la naturaleza se ven modificados los ciclos geoquímicos de los metales en la mayoría de los suelos, ya que estos pueden acumular uno o más de los metales pesados por encima de los valores naturales y ser suficientemente altos como para causar riesgos en la salud humana, plantas, animales y ecosistemas (D'Amore *et al.*, 2005). Los metales pesados son contaminantes del suelo debido a:

- (1) Las tasas de generación a través de los ciclos artificiales, que son relativamente más rápidos que los naturales;
- (2) Que son transferidos desde las minas a ubicaciones aleatorias del ambiente;
- (3) Que su concentración en los productos desechados, por ejemplo residuos de minas, son relativamente más altos en comparación con la concentración del suelo;
- (4) La forma química en la que se encuentra en el sistema (Kaasalainen y Yli-Halla, 2003; D'Amore., 2005).

### **2.2. Contenido natural de los metales pesados en el suelo**

Algunos autores coinciden en que el contenido de metales pesados de forma natural en los suelos, depende de la composición de los minerales primarios, así como de la presencia

de formas solubles y activas de metales pesados (Alloway, 1995; Adriano, 2001). De acuerdo con Durán (2004) de los elementos que constituyen la corteza terrestre, menos de 0.1% son metales pesados; los más abundantes son el Mn, Cr, Zn, Ni y Pb (1-1 500 mg kg<sup>-1</sup>; el Mn puede llegar a 10 000 mg kg<sup>-1</sup>). En menores concentraciones se encuentran el Co, Cu y As (0.1-250 mg kg<sup>-1</sup>) y con mínimos porcentajes el Cd y Hg (0.01-2 mg kg<sup>-1</sup>).

Según Kabata-Pendias y Pendias (1994), las rocas que presenta un mayor contenido de metales pesados son las máficas, seguidas de las ultramáficas y de las intermedias; mientras que las sedimentarias presentan un menor contenido. En el Cuadro 1.1, se puede apreciar la concentración en mg kg<sup>-1</sup> de metales pesados en diferentes tipos de rocas. Otros autores como Sipos y Póka (2001) han reportado datos similares en el mismo tipo de materiales, al igual que Bini *et al.* (2007), Fachinelli *et al.* (2001).

Cuadro 1.1. Concentración de metales pesados en diferentes tipos de roca

Tipo de roca	Cu	Zn	Cd	Pb	Mn	Ni	As	Fe (%)
	----- (mg kg <sup>-1</sup> )-----							
Ultramáficas	10-140	40-60	0.03-0.05	0.1-1	850-1500	1400-2000	0.5-1	9.4-10
Máficas	60-120	80-120	0.13-0.22	3-8	1200-2000	130-160	0.6-20	5.6- 5.9
Intermedias	15-80	40-100	0.13	12.15	500-1200	5-55	1-2.5	3.7-5.9
Acidas	10-30	40-60	0.09-0.2	15-24	350-600	5-15	1-2.6	1.4-2.7
Acidas (volcánicas)	5-20	40-100	0.05-0.2	1-0-20	600-1200	20	1.5-2.5	2.6
Sedimentos argílicos	40-60	80-120	0.3	20-40	400-800	40-90	13	3.3-4.7
Lutita	40	80-120	0.22-0.3	18-25	500-850	50-70	5-13	4.3-4.8
Arenisca	5-30	15-30	0.05	5-10	100-500	5-20	1-1.2	1-3
Calcita, dolomita	2-10	10-25	0.035	3-10	200-1000	7-20	1-2.4	0.4-1

*Fuente:* Kabata-Pendias y Pendias (1984)

En el Cuadro 1.2 se presentan los valores de metales pesados reportados por Adriano (2001), Kabata-Pendias y Pendias (1994) y Alloway (1995). En este se aprecia que en suelos no influenciados por actividades humanas la concentración es similar a la del material parental. Sin embargo, otros investigadores han reportado que en suelos no contaminados, las concentraciones de metales pueden estar con valores por encima de los promedios, a lo cual le llaman concentraciones anómalas, estas se deben al tipo de material parental; por ejemplo, Adriano (2001) reportó que en suelos originados de serpentina la

concentración de Cu se ubica en cantidades por arriba de los 600 mg kg<sup>-1</sup>. En consecuencia, es importante considerar la variación espacial de los patrones geológicos del territorio que se pretende evaluar (Sipos y Póka, 2003).

Cuadro 1.2. Concentración natural de metales pesados en distintos países

País	Pb	Zn	Cu	Cd	Fe	Mn
----- (mg kg <sup>-1</sup> ) -----						
Austria	150	65	17	0.2	13300	310
Francia	30	16	13	0.7	-	538
Alemania	56	83	22	0.5	1147	806
Italia	21	89	51	0.5	37000	900
Holanda	60	73	19	1.8	-	-
España	35	59	14	1.7	-	-
Suecia	69	182	8.5	1.2	6300	770
Inglaterra	49	78	16	0.7	3141	1405
Japón	29	99	32	0.45	-	-
Ex URSS	20	54	25	0.50	-	560
Canadá	20	74	22	0.30	-	520
USA	11	53	19	0.20	-	-
Chile	12	60	200	-	-	1000
México <sup>a</sup>	69	-	11	4.50	17865	-

- = no determinado. Fuente: Adriano, 2001; Kabata-Pendias y Pendias, 1994; Alloway, 1995; <sup>a</sup>Chipres *et al.*, 2009);

En México no se han realizado trabajos sistemáticos que reporten la variabilidad espacial de los niveles de metales pesados en todo el territorio nacional. No obstante, algunos autores han desarrollado investigaciones en distintas localidades del país como es el caso de Chipres *et al.* (2009) en zonas naturales de Matehuala, SLP, Maldonado *et al.* (2008) en zonas agrícolas regadas con aguas residuales y Somers *et al.* (2000) quienes evaluaron la dispersión de residuos de mina en Chihuahua.

### 2.2.1. Métodos para obtener valores de referencia de metales pesados en suelos no contaminados

La determinación de las concentraciones naturales de referencia de metales pesados en suelos se ha vuelto una necesidad, ya que con la creciente mancha urbana y desarrollo tecnológico la contaminación es cada vez más común. Para poder realizar una evaluación precisa del grado de contaminación, se deben conocer las concentraciones naturales y la cantidad que es aportada por las actividades humanas (Chipres *et al.*, 2009). Sin embargo,

es muy complicado establecer los umbrales que cada fuente aporta, debido a la complejidad de cuantificar la concentración de fondo exacto, ya que los niveles de metales son una gama de concentraciones para cada elemento en una zona (Chipres *et al.*, 2009).

Cuando se pretende conocer el nivel natural de metales en una zona geográfica, se debe pensar en determinar los intervalos geoquímicos que representen la variación natural del fondo geológico (Matschullat *et al.*, 2000). Según Reimann *et al.* (2005), el límite superior de este rango puede ser utilizado como un valor de referencia para poder diferenciar entre el entorno natural y la influencia humana. Entre las metodologías para estimar los valores de fondo geoquímico de una zona presumiblemente contaminada, están: selección de un sitio de referencia; es decir, habrá que ubicar un lugar físico y geológico similar a la zona contaminada, normalmente se debe encontrar en la parte alta de la cuenca de captación o en la dirección opuesta del viento de la zona de estudio (Breckenridge y Crockett, 1995); se debe considerar que la geoquímica del sitio de referencia sea igual que la del sitio contaminado, sobre todo en el caso de los sitios afectados por las actividades mineras, donde los suelos desarrollados sobre ocurrencias minerales pueden contener concentraciones naturales elevadas de metales.

Otra forma de establecer intervalos de referencia es determinar sobre la base de las concentraciones obtenidas desde suelos profundos presumiblemente no impactados por la contaminación; es decir, se podría muestrear el horizonte C. Esta última alternativa debe utilizarse con precaución, ya que hay procesos pedogenéticos y bioquímicos que influyen en la variabilidad geoquímica del perfil del suelo, causando enriquecimiento o agotamiento de algunos elementos a través de los horizontes del suelo (Reimann *et al.*, 2005). En otros casos, la concentración media de la corteza terrestre, o valores obtenidos a partir de estudios geoquímicos (a escala nacionales o regionales) (Shacklette y Boerngen, 1984) han sido utilizados para estimar los valores de fondo natural.

Otra herramienta utilizada para establecer los valores de fondo es la estadística descriptiva, el cual emplea estimadores como la media, desviación estándar, mínimos y máximos, intervalos de confianza, etc. (Esser, 1996; Matschullat *et al.*, 2000). La media aritmética se ha utilizado para determinar las concentraciones de metales pesados con

distribución normal, la media geométrica para distribución log-normal y la mediana cuando la distribución no es normal (Dudka, 1993; Esser, 1996; Díez, 2009). Otros autores reportaron el uso de percentiles para el análisis de resultados en la distribución no normal (Matschullat *et al.*, 2000; Chirenje *et al.*, 2001; Reimann *et al.*, 2005). Rueda *et al.* (2011) describieron otros métodos estadísticos empleados, tal es el caso de las gráficas probabilísticas, método de Bootstrap y el uso de ecuaciones lineales.

En la actualidad, el uso de la estadística descriptiva para obtener los valores de fondo geoquímico ha sido cuestionado, se ha demostrado que los procedimientos estadísticos convencionales tienen limitaciones en la geoquímica ambiental, debido a que esta ciencia comúnmente trabaja con variables regionalizadas que no cumplen las condiciones estadísticas clásicas como la normalidad o la independencia (Reimann y Filzmoser, 2000; Reimann *et al.*, 2005; Reimann y Garrett, 2005). Chipres *et al.* (2009), realizaron un análisis exploratorio de datos (EDA por sus siglas en inglés), con el cual lograron incorporar el principio de que las poblaciones y las anomalías fondo se caracterizan por su propia función de densidad de probabilidad y lograron vincular los resultados con el paisaje geoquímico, de tal manera que propusieron este procedimiento como una herramienta complementaria para el análisis espacial de los suelos (Burrough, 2001).

### **2.3. Influencia de las actividades humanas en el nivel de los metales pesados en suelo**

Los metales pesados en el suelo provenientes de las actividades humanas tienden a ser más móviles, y por lo tanto más biodisponibles que los provenientes de procesos pedogenéticos o litogénicos (Kaasalainen y Yli-Halla, 2003). Sin embargo, hasta que son adsorbidos es cuando traen complicaciones en el funcionamiento metabólico de los seres humanos (Adriano, 2001).

El Cuadro 1.3 reporta las principales fuentes de emisión al ambiente, sus formas iónicas en el suelo y los principales organismos que son afectados. Los metales en sitios contaminados pueden provenir de una amplia variedad de fuentes antrópicas: jales de minas, eliminación de residuos en vertederos indebidamente protegidos, combustibles fósiles, pinturas que contienen compuestos de plomo, fertilizantes, abonos animales,

biosólidos (lodos de depuración), plaguicidas, residuos de la combustión del carbón, petroquímica y depósito atmosférico (Banin *et al.*, 1981; Hernández-Silva *et al.*, 1994; Cao *et al.*, 2003; Bernal *et al.*, 2007; Babula *et al.*, 2008).

Cuadro 1.3. Metales pesados en suelo y sus fuentes de contaminación

Metal	Densidad (mg cm <sup>-1</sup> )	Especies iónicas en la solución del suelo	Fuentes	Toxicidad
Arsénico (As)	5.73	As(III): As(OH) <sub>3</sub> , ASO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> ; As(V): H <sub>2</sub> As <sup>-</sup> <sub>4</sub> , HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Tratamiento de maderas, plaguicida, geotérmica	Tóxico a plantas, humanos y animales
Cadmio (Cd)	8.64	Cd <sup>2+</sup> , CdOH <sup>+</sup> , CdCl <sup>-</sup> , CdHCO, CdSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Baterías, fertilizantes	Tóxico a plantas, humanos y animales
*Cromo (Cr)	7.81	Cr(III): Cr <sup>3+</sup> , CrO <sup>-2</sup> , CrOH <sup>2+</sup> , Cr(OH) <sub>4</sub> ; Cr(VI): Cr <sub>2</sub> O <sup>-2</sup> <sub>7</sub> , CrO <sup>-2</sup> <sub>4</sub>	Tratamiento de maderas, plaguicidas, curtido de pieles y colorantes	Cr (IV) tóxico a plantas, humanos y animales
Cobre (Cu)	8.96	Cu <sup>2+</sup> (II), Cu <sup>2+</sup> (III)	Fungicidas, plaguicidas, curtido de pieles y colorantes, fertilizantes	Tóxico a plantas, humanos y animales
Plomo (Pb)	11.35	Pb <sup>2+</sup> , PbOH <sup>+</sup> , PbCl, PbHCO <sup>+</sup> , Pb SO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Baterías, productos metálicos, preservativos, derivados del petróleo	Tóxico a plantas, humanos y animales
Manganeso (Mn)	7.21	Mn <sup>2+</sup> , MnOH <sup>+</sup> , MnCl <sup>-</sup> , MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , MnHCO <sup>+</sup> <sub>3</sub> , MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Fertilizantes	Tóxico para plantas
Mercurio (Hg)	13.55	Hg <sup>2+</sup> , HgOH <sup>+</sup> , HgCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , Hg(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	Instrumentos, fumigantes, geotérmica	Tóxico a plantas, humanos y animales
Molibdeno (Mo)	10.20	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , HMoO <sup>-</sup> <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Fertilizantes	Tóxico para animales
Níquel (Ni)	8.90	Ni <sup>2+</sup> , NiSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , NiHCO <sup>+</sup> <sub>3</sub> , NiCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Aleaciones, baterías	Tóxico a plantas, humanos y animales
Zinc (Zn)	7.13	Zn <sup>2+</sup> , ZnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , ZnCl <sup>+</sup> , ZnHCO <sup>+</sup> <sub>3</sub> , ZnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Galvanizado, colorantes, pinturas, tratamiento de maderas, fertilizantes	Tóxico en plantas

\*Cr (VI) es muy móvil y altamente tóxico, sin embargo, Cr (III) es esencial en la nutrición animal y humana y generalmente es inmóvil en el ambiente. *Fuente:* Adriano (2001).

Según Alloway (1995), Lombi y Gerzabek (1998) el contenido de metales pesados en el suelo, se puede determinar realizando un balance de masa simple, la cual se expresa en la siguiente ecuación:

$$M^+_{total} = (M^+_p + M^+_a + M^+_f + M^+_{ag} + M^+_{MO} + M^+_{ip}) - (M^+_{cr} + M^+_i)$$

donde M<sup>+</sup> es el metal pesado, p es el material parental, a es la deposición atmosférica, f es la fuente de fertilizantes, ag son las fuentes de agroquímicos, MO son las fuentes de desechos orgánicos, ip son otros contaminantes inorgánicos, si los hay, cr contenido de

metal en el cultivo removido, y l son las pérdidas por lixiviación, volatilización, etc. Se calcula la emisión antropogénica a la atmósfera, para varios metales pesados, de uno a tres órdenes de magnitud mayor a los flujos naturales (Sposito y Page, 1984)

Según Bowen (1979) los metales pueden alterar la dinámica de los sistemas edáficos y sus principales implicaciones están relacionadas con las actividades humanas (Han *et al.*, 2003). Desde inicios de la industrialización las entradas de metales pesados en los suelos han aumentado. Cuando los metales pesados son depositados en la superficie su movilidad y biodisponibilidad varía dependiendo de sus propiedades físicas y pH, potencial redox, capacidad de intercambio catiónico, textura, contenido de óxidos de Fe y Mn, sales, carbonatos y materia orgánica, (Ross, 1994). La persistencia de éstos en el suelo es más larga que cualquier otro componente de la biosfera, incluso parece ser virtualmente permanente, sin embargo, la erosión, lixiviación y absorción por las plantas, disminuyen lentamente su contenido (Kabata-Pendias y Pendias, 1994).

### **2.3.1. Contenido de metales pesados en suelos agrícolas**

En suelos agrícolas de uso intensivo es muy común encontrar concentraciones de metales pesados (Cr, Cd, Cu, Zn, Ni y Pb) por encima de los valores naturales, ya que estos pueden ser enriquecidos por la aplicación de fertilizantes químicos fosfatados (Brummer y Blume, 1990). Otros agroquímicos como pesticidas pueden contener el arseniato de plomo y muchos compuestos con arsénico que fueron usados por años para controlar insectos parásitos en diversos cultivos y plantaciones de frutales (Wuana y Okieimen, 2011). El alto contenido de metales en suelos agrícolas también está asociado con prácticas de aplicación de lodos y aguas residuales (Mcbride, 2003; Maldonado *et al.*, 2008), así como el uso de estiércoles y otras enmiendas orgánicas (Cao *et al.*, 2001).

### **2.3.2. Contenido de metales pesados en suelos urbanos**

A diferencia de los suelos agrícolas, los metales pesados pueden tener una influencia directa en la salud pública. Cuando los suelos urbanos son contaminados, especialmente en parques y zonas residenciales, son fácilmente transferidos a los habitantes (Mielke *et al.*, 1999; Madrid *et al.*, 2002). En particular, la ingestión de polvo y suelo ha sido ampliamente

considerada como una de las principales vías por las que los niños están expuestos a los metales pesados y metaloides (Meyer *et al.*, 1999; Rasmussen *et al.*, 2001). Las fuentes principales de metales pesados en suelos urbanos son: tráfico vehicular, plantas industriales, instalaciones de generación de energía, quema de petróleo residencial, incineración de residuos, construcción y actividades de demolición y la resuspensión del suelo circundante contaminado (Lao y Wong, 1986; Wang, 1998; Sezgin *et al.*, 2003).

De acuerdo con Marjanović *et al.* (2005) la presencia de metales pesados como Cd, Co, Cu, Pb, Mn y Zn en suelos urbanos son indicadores de contaminación, debido a que estos provienen de la gasolina, tubos de escape de los vehículos, componentes de automóviles, emisiones industriales, entre otras. Algunos estudios han indicado que el grado de contaminación por metales pesados en las zonas urbanas varía a con el tiempo (Pfeiffer *et al.*, 1991) y ubicación espacial (Albasel y Cottenie, 1985). Sus niveles se relacionan con la intensidad y el tipo de actividades humanas que se desarrollan en una zona determinada, así como de la intensidad del tráfico vehicular (Zheng *et al.*, 2002). Debido a ello y al riesgo directo que implica para la población, varios investigadores han señalado la necesidad de tener una mejor comprensión de la contaminación del suelo urbano (De Kimple y Morel, 2000; Thornton, 1991; Mielke, 1999).

En muchas parte del mundo se han encontrado concentraciones que exceden los límites aceptables para los sitios residenciales, recreativos e institucionales (Madrid *et al.*, 2002). En el Cuadro 1.4 se presentan las concentraciones de metales pesados, en distintas ciudades del mundo. El nivel de contaminación de las zonas urbanas depende de la densidad de población y de las actividades industriales (Marjanović *et al.*, 2005).

Cuadro 1.4. Concentración de metales pesados en distintas partes del mundo

Ciudad	Cd	Co	Cu	Pb	Mn	Zn	Referencia
	----- (mg kg <sup>-1</sup> ) -----						
Hong Kong	0.36	3.55	16.2	88.1	-	103	Lee <i>et al.</i> , 2006
Madrid	0.14	-	14	22	249	50	De Miguel <i>et al.</i> , 1997
Belgrado	1.8	16.5	46.3	298.6	417.6	174.2	Marjanović <i>et al.</i> , 2009
México	1.6	-	98.2	1188.9	-	741.7	Morton-Bermea, 2006
Delhi	17.9-20.8	-	129-1903	128-3670	-	242-499	Banerje, 2003

### 2.3.3. Las actividades mineras como fuente de contaminación

Una de las actividades humanas que tienen un impacto importante en el ambiente es la minería. En México esta actividad tiene una gran importancia en la vida económica (SECON, 2013); sin embargo, también es una actividad que ocasiona serios problemas ambientales en varias etapas del proceso (Dold y Fontboté, 2002). Durante la extracción y separación, se generan millones de toneladas de residuos (también denominados jales). A manera de ilustración, se estima que un mineral típico puede contener alrededor de 6% de zinc y 3% de Pb, que al ser concentrados generan alrededor de 850 kg de residuos sólidos y una cantidad equivalente de agua que puede llevar cerca de un kilogramo de sustancias químicas residuales por cada tonelada de mineral procesado (Cortinas, 2013).

El suelo es uno de los sistemas más afectados por contaminación de metales pesados, al ser el receptáculo de los residuos transportados principalmente por viento en los sitios mineros (Thornton, 1993). Su grado de afectación depende en gran medida de las condiciones climáticas, hidrológicas y geológicas, así como al uso y tipo de suelos que predominen en la zona (Aslibekian y Moles, 2003; Komnitsas y Modis, 2009), razones por las cuales los umbrales de los metales pesados, establecidos por diversas normas ambientales, causan confusión y muchas veces no se puede seleccionar el esquema de rehabilitación más apropiado (Komnitsas y Modis, 2006).

Los residuos de mina generalmente presentan una granulometría muy fina, son susceptibles a la dispersión eólica y al arrastre hídrico (Dudka y Adriano, 1997). Muchos de los depósitos de residuos no cuentan con ningún tipo de cubierta y pueden dispersarse hacia zonas cercanas (García *et al.*, 2003). Estos residuos no son inocuos ya que contienen altas proporciones de sulfuros metálicos residuales, tales como pirita ( $\text{FeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), los cuales con excepción de la esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) al oxidarse generan acidez al suelo y liberan altas concentraciones de elementos tóxicos como As, Hg, Co, Mn, Pb, Cd, Cu, Fe, etc. (Romero *et al.*, 2008). Cuando estas partículas se transportan se pueden convertir en un problema ambiental severo al contaminar a los suelos, aguas superficiales y subterráneas, además de afectar directamente la salud de seres humanos, plantas y animales (Armienta *et al.*, 2001; Jung, 2001).

En México, la mayoría de los depósitos de residuos fueron depositados al aire libre durante décadas e incluso cientos de años, y fue hasta finales del siglo pasado cuando se creó la primera norma para regular su control y manejo (NOM-090-ECOL-1994). En la Fig. 1.1 se pueden apreciar dos ejemplos de depósitos de residuos de mina en donde no hay cubierta protectora y barreras de contención, solo están apilados y expuestos a la acción de los factores ambientales. En general, se carece de control y seguimiento a las normas establecidas para tales propósitos (NOM-141-SEMARNAT-2003).

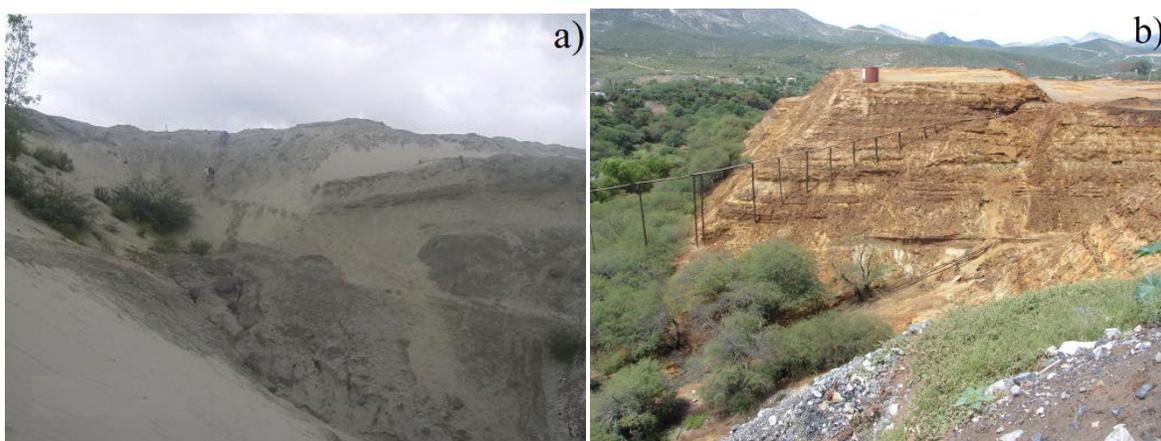


Fig. 1.1. Depósitos de residuos de mina en Zimapán, Hgo., Méx. con distinto grado de intemperismo: a) presa de residuos Santa María (no oxidados) y b) presa de residuos Preisser (oxidados)

#### **2.4. Marco normativo para suelos contaminados con metales pesados**

La preocupación de instancias gubernamentales e investigadores, ante los efectos ocasionados por metales pesados en el ambiente (Roberts *et al.*, 1994), ha hecho que se enfoquen en la búsqueda de una acción eficaz, que a largo plazo pueda lograr un mejor entendimiento de las causas y brindar una mayor claridad en las posibles soluciones (Bolan *et al.*, 2003).

En México, la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) define el término "contaminación" como la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o una combinación de ellos, lo que resulta en un desequilibrio ecológico. En esta ley, la obligación de remediación no se activa a menos que el muestreo y

análisis de suelo confirmen que está contaminado, una presunción de contaminación no desencadena la obligación de remediar. En el caso de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, es importante el elemento de presunción y establece como obligación la remediación.

Por otra parte, los artículos 68 y 69 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR), conocida como la Ley de Residuos, puede asignar responsabilidades administrativas a la parte responsable de la contaminación. Si la parte responsable no es identificada, el propietario y el ocupante del lugar son conjunta y solidariamente responsables, por lo que deben hacerse cargo de la limpieza y remediación del lugar.

Un sitio se considera contaminado por metales pesados cuando los umbrales establecidos en la norma se exceden. La norma sigue la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y la Ley de Residuos en el establecimiento de estándares de remediación de acuerdo a dos categorías de zonificación: (i) el uso agrícola, residencial o comercial, y (ii) el uso industrial. Si el área cae bajo las dos categorías, los criterios para el uso predominante se deben aplicar. Si la tierra no ha designado su uso, el más estricto de los dos grupos de criterios (por ejemplo, los de uso residencial) se considerará aplicable.

En otros países, a través de sus instancias encargadas de la protección del ambiente, han establecido valores de referencia de metales pesados en suelos. Su intención es prevenir y corregir los niveles de metales pesados en suelo a partir de donde implican un potencial riesgo a la salud humana, a la ecología o a los cultivos (USEPA, 1996; NEPM, 1999; Dutch Standard, 2010). En países de la Unión Europea, los valores de referencia, son normas genéricas de calidad adoptados para regular la gestión de los suelos contaminados. Por lo general, se expresan en umbrales de concentración (mg de metal sobre kg de suelo seco) de contaminantes en el suelo sobre el cual se recomienda realizar cierta acción.

Las consecuencias del incumplimiento varían de acuerdo con los marcos regulatorios nacionales que van desde la necesidad de nuevas investigaciones sobre medidas correctivas, hasta sus diferentes roles en los marcos regulatorios nacionales. Los valores de referencia en el suelo han recibido varios nombres como: objetivo, intervención, limpieza, de corte, y

muchos otros. La fuerza de aplicación también puede variar (Carlton, 2007). En algunos países, la referencia a los valores de detección genérica es obligatoria y la derivación de valores alternativos basados en la evaluación del riesgo específico sólo es posible bajo ciertas condiciones. En otros países se proporcionan los valores de detección para la evaluación de riesgos como orientación genérica sobre la importancia de las concentraciones de contaminantes en el suelo en un primer nivel de investigación, seguido por una evaluación del riesgo específico en un nivel más alto (Carlton, 2007).

## **2.5. Herramientas usadas para el estudio de suelos contaminados**

Dentro del conjunto de herramientas que se emplean para evaluar el riesgo que implican los metales pesados en el suelo, está el uso y aplicación de modelos matemáticos, con los cuales se puede predecir la tasa de movilidad, la cantidad de metal absorbido por plantas, ingerido por personas. El riesgo que implica la contaminación de suelo con metales, se puede definir como un balance de masas con flujo de entradas y salidas, este balance sería más apropiado en suelos agrícolas (Keller *et al.*, 2002). También se han desarrollado algunos índices para tener una aproximación del grado de contaminación con MP en suelo con base en sus valores naturales, algunos de los más comúnmente empleados son: el factor de enriquecimiento, que puede ser medido como la relación de la cantidad de metal en una muestra de suelo contaminada entre la concentración conocida en una muestra de referencia no contaminada (Abraham y Parker, 2008), o bien por el índice de geoacumulación, que se usa para evaluar la contaminación tomando como base los sedimentos (Tijani *et al.*, 2009). Para tal fin, también se usan el índice de Nemeró (Guo-Li *et al.*, 2008), índice de carga de contaminación (Tomlison *et al.*, 1980) y el de grado de contaminación (Hakanson, 1980), entre otros.

### **2.5.1. Índices empleados para estimar la contaminación en suelos**

A continuación se presentan algunos índices usados para interpretar el grado de contaminación en suelos y en sedimentos, con los cuales se pueden estandarizar los niveles, sin depender del tipo de contaminante. Los índices para este propósito son:

**Factor de enriquecimiento (FE).** Con este índice se estandariza el elemento analizado en el suelo contra un elemento de referencia poco variable (Ergin *et al.* 1991; Rubio *et al.* 2000) que resultó ser en este caso el Fe y su expresión matemática es:

$$FE = \frac{Cn/Cref}{Bn/Bref}$$

donde  $Cn$  es el contenido del elemento examinado en el suelo,  $Cref$  es el fondo geoquímico del elemento examinado,  $Bn$  representa el contenido del elemento de referencia en el suelo y  $Bref$  es el fondo geoquímico del elemento de referencia. Es recomendable que estos últimos sean aquellos cuya naturaleza geoquímica permita que sus cantidades sustanciales no produzcan efectos de antagonismo o sinergismo o que presenten una menor variabilidad en el sistema (Aikpokpodion, 2010). Los elementos de referencia más empleados son: Al, Sc, Mn y Fe (Loska *et al.*, 2004) y se reconocen cinco categorías (Cuadro 1.5):

Cuadro 1.5. Categorías del factor de enriquecimiento

Clasificación	Valor	Nivel de enriquecimiento
1	< 2	Deficiente o mínimo
2	2 – 5	Moderado
3	5.1 – 20	Significante
4	20.1 – 40	Muy elevado
5	> 40	Extremadamente elevado

**Índice de geoacumulación (Igeo).** Con este índice se determina en qué medida se extienden los metales trazas en suelos y sedimentos; su expresión matemática es:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{Cn}{1.5Bn}$$

Donde  $Cn$  es la concentración del elemento químico en el suelo,  $Bn$  es el fondo geoquímico de referencia del elemento de acuerdo con su contenido medio mundial. El factor 1.5 representa las fluctuaciones de una sustancia dada en el ambiente y la influencia

antropogénica. Este índice es una medida para la cantidad de carga o elementos admitida por el sedimento o suelo (Cuadro 1.6), además relaciona las cargas antes y después de haber contaminación (Müller 1979). Para la caracterización del Igeo propuesto, en la carga de metales pesados de un sedimento se requieren los valores del fondo geoquímico.

Cuadro 1.6. Clases del índice de geoacumulación

Clasificación	Valor	Interpretación
1	$I_{geo} < 0$	Sin contaminación
2	$0 < I_{geo} < 1$	Contaminación ligera
3	$1 < I_{geo} < 2$	Contaminación media
4	$2 < I_{geo} < 3$	Contaminación de media a fuerte
5	$3 < I_{geo} < 4$	Contaminación fuerte
6	$4 < I_{geo} < 5$	Contaminación muy fuerte
7	$5 < I_{geo}$	Contaminación extrema

**Índice de carga de contaminación (ICC).** El índice de contaminación, propuesto por Tomlison *et al.* (1980), es usado para referir las concentraciones de metales pesados y su ecuación matemática se expresada como:

$$ICC = (FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \times \dots \times FC_n)^{1/n}$$

donde  $n$  es la cantidad de elementos trazas analizados en el sitio y  $FC$  es el factor de contaminación, que se calcula mediante la siguiente relación:

$$FC = C_n / B_n$$

donde  $C_n$  representa la concentración del contaminante analizado y  $B_n$  es el fondo geoquímico del mismo elemento. La medida del grado de contaminación global de las áreas se define como la sumatoria de los factores de contaminación ( $FC$ ) obtenidos para cada metal analizado. De acuerdo con Tomlinson *et al.* (1980):  $ICC = 0$  Indica un nivel de suelo limpio;  $ICC = 1$  Indica un nivel ligero de contaminación;  $ICC > 1$  indica un nivel de deterioro progresivo del suelo.

**Grado de contaminación (Gcont).** La medida del grado de contaminación global de las áreas de estudio se define como la sumatoria de los factores de contaminación ( $FC$ ) obtenidos para cada metal analizado:

$$Gcont = FC_1 + FC_2 + FC_3 + \dots + FC_n$$

El  $FC$  se calcula de la misma manera que en el ICC. Hakanson (1980) distinguió 4 grados de contaminación: < 8, bajo; entre 8 y 16, moderado; entre 16 y 32, considerable y  $\geq 32$ , muy elevada.

### **2.5.2. La geoestadística y los SIG en la evaluación de suelos contaminados**

La geoestadística y los Sistemas de Información Geográfica (SIG's) son herramientas que facilitan el diagnóstico de suelos contaminados, especialmente en áreas extensas, donde el muestreo es de difícil acceso o muy costoso. Esta herramienta es ampliamente utilizada para evaluar el nivel de contaminación del suelo y calcular el riesgo en las zonas contaminadas. Mediante la preservación de la distribución espacial y la disminución de la incertidumbre de las estimaciones, se facilita la identificación de los patrones espaciales y la distribución de los contaminantes. Además permite la interpolación espacial y generar mapas temáticos geográficamente (Komnitsas y Modis, 2006). Algunos estudios geoestadísticos recientes se han centrado en los metales pesados del suelo en los sitios mineros y en los suelos urbanos (Hooker y Nathanail, 2006; Saby *et al*, 2006; Rodríguez *et al*, 2008).

La geoestadística se basa en la teoría de una variable regionalizada que se distribuye en el espacio (con coordenadas espaciales) y muestra autocorrelación espacial tal que las muestras cercanas en el espacio son más parecidas que las que están más separadas. Esta herramienta de análisis espacial de los datos, utiliza la técnica de variografía, es decir, el cálculo de variograma o semi-variograma, para medir la variabilidad espacial y la dependencia de una variable regionalizada. Los variogramas proporcionan los parámetros de entrada para la interpolación espacial de kriging y se expresa como:

$$2\gamma(h) = \frac{1}{Np(h)} \sum_{i=1}^{Np(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2$$

donde  $\gamma(h)$  es la semivarianza (variograma),  $Z(x_i)$  es el valor de la variable  $Z$  en lugar de  $x_i$ , y  $Np(h)$  es el número de pares de puntos de muestra separados por la distancia de retardo de  $h$ .

De acuerdo con McGrath *et al.* (2004), el semivariograma puede ser construido calculando la varianza a diferentes distancias. El semivariograma experimental es comparado con un modelo teórico, que puede ser esférico, exponencial o gaussiano. El modelo ajustado proporciona información sobre la estructura espacial, así como los parámetros de entrada para la interpolación kriging. Todos estos modelos tienen tres parámetros comunes que son descritos a continuación:

*Efecto Pepita.* Se denota por  $C_0$  y representa una discontinuidad puntual del semivariograma en el origen (Fig. 1.2); puede ser debido a errores de medición en la variable o a la escala de la misma. En algunas ocasiones puede ser indicativo de que parte de la estructura espacial se concentra a distancias inferiores a las observadas (Giraldo, 1996).

*Meseta.* Es la cota superior del semivariograma. También puede definirse como el límite del semivariograma cuando la distancia  $h$  tiende a infinito, aunque la meseta puede ser o no finita. Los semivariogramas que tienen meseta finita cumplen con la hipótesis de estacionariedad fuerte; mientras que lo contrario, es un fenómeno natural que cumple sólo con la hipótesis intrínseca. La *meseta* se denota por  $C_1$  o por  $(C_0 + C_1)$  cuando la pepita es diferente de cero. La pepita no debe representar más de 50% de la meseta. Si el ruido espacial en las mediciones explica en mayor proporción la variabilidad que la correlación del fenómeno, las predicciones que se obtengan pueden ser muy imprecisas (Giraldo, 1996).

*Rango.* En términos prácticos corresponde a la distancia a partir de la cual dos observaciones son independientes y se interpreta como la zona de influencia. Existen

algunos modelos de semivariograma en los que no existe una distancia finita para que dos observaciones sean independientes; por ello se llama rango efectivo cuando la distancia alcanza 95% de la meseta. Entre más pequeño es el rango, más cerca se está del modelo de independencia espacial. El rango no siempre aparece de manera explícita en la fórmula del semivariograma (Giraldo, 1996)

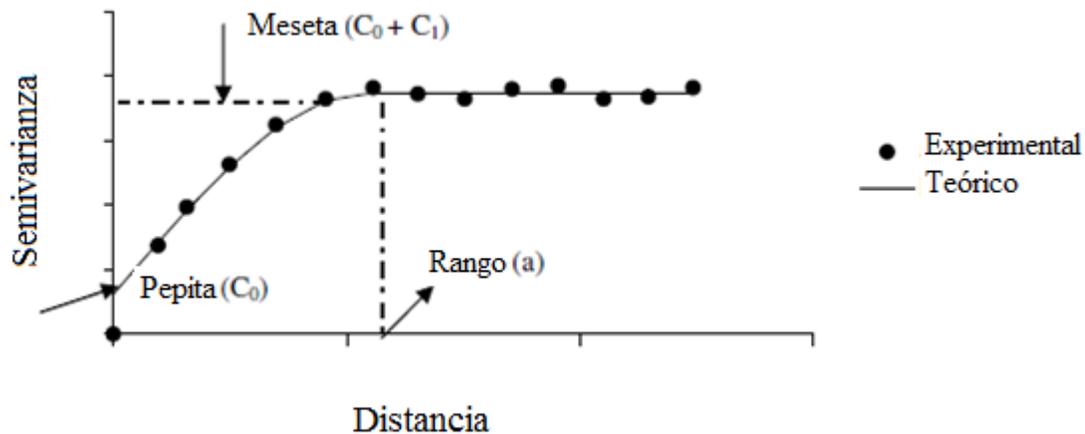


Fig. 1.2. Representación de un semivariograma típico, donde se aprecian los parámetros: meseta ( $C_0 + C_1$ ), Pepita ( $C_0$ ) y Rango ( $a$ )

Robertson (1987) presentó una discusión respecto a las características y condiciones que éstos deben cumplir. En general dichos modelos pueden dividirse en no acotados (lineal, logarítmico, potencial) y acotados (esférico, exponencial, gaussiano) (Warrick *et al.*, 1986). Los del segundo grupo garantizan que la covarianza de los incrementos es finita, por lo cual son ampliamente usados cuando hay evidencia de que presentan buen ajuste. De acuerdo a la descripción de Gallardo (2006), los modelos más comunes son:

**Modelo esférico.** Se usa para análisis geoestadístico; es una expresión polinomial simple, es decir, en el gráfico se presenta un crecimiento casi lineal y después a cierta distancia finita del origen se alcanza una estabilización, que es la meseta. Su expresión matemática esta formulada por:

$$\gamma(h) = \begin{cases} C_0 + C_1 \left( \frac{3}{2} \left( \frac{h}{a} \right) \frac{1}{2} \left( \frac{h}{a} \right)^3 \right) & h \leq a \\ C_0 + C_1 & h > a \end{cases}$$

En donde  $C_1$  representa la meseta,  $a$  el rango y  $h$  la distancia

**Modelo exponencial.** Este modelo se aplica cuando la dependencia espacial tiene un crecimiento exponencial respecto a la distancia entre las observaciones. El valor del rango es igual a la distancia para la cual el semivariograma toma un valor igual a 95% de la meseta. Su expresión matemática está fundamentada en la siguiente ecuación:

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left( 1 - \exp\left(\frac{-3h}{a}\right) \right)$$

**Modelo gaussiano.** Al igual que en el modelo exponencial, la dependencia espacial se desvanece solo en una distancia que tiende a infinito. El principal distintivo de este modelo es su forma parabólica cerca al origen. Su expresión matemática es:

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left( 1 - \exp\left(\frac{-h^2}{a^2}\right) \right)$$

En la Fig.1.3 se presenta el gráfico de los modelos teóricos: esférico, exponencial y gaussiano, donde pueden observarse las diferencias antes mencionadas.

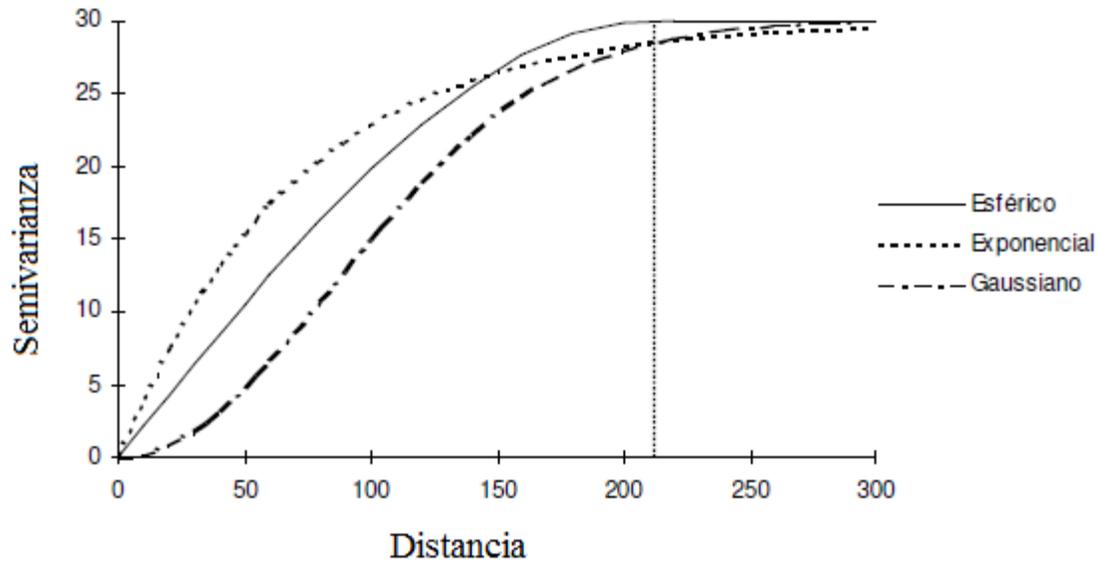


Fig. 1.3. Gráfico de los modelos teóricos esférico, exponencial y gaussiano, editado de Giraldo (1996)

**Modelo lineal.** El modelo lineal no tiene meseta, ni rango. La meseta continúa aumentando mientras la distancia  $h$  aumenta, es utilizado para modelar fenómenos que presentan capacidad infinita de dispersión. Su expresión matemática es:

$$\gamma(h) = A(h) + B$$

Su representación gráfica es muy simple, solo se observa como una línea recta, partiendo cerca del origen (Fig. 1.4).

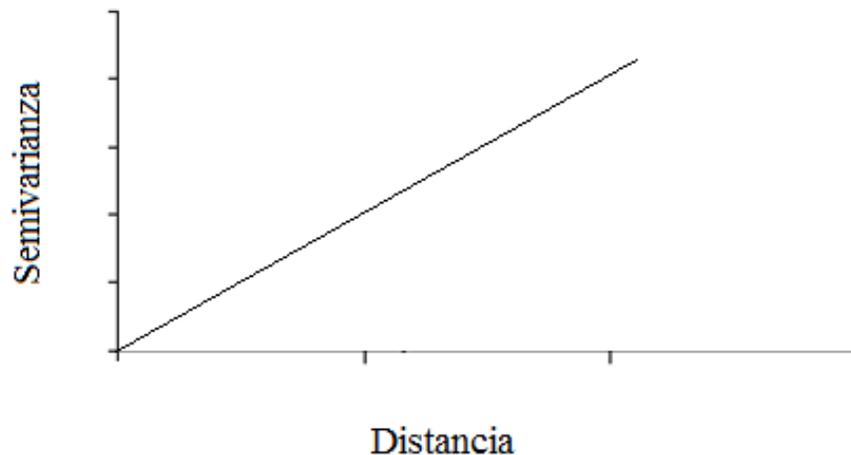


Fig. 1.4. Representación gráfica del modelo teórico lineal

**Modelo de independencia (efecto pepita puro).** Es indicativo de carencia de correlación espacial entre las observaciones de una variable (Fig. 1.5). Este modelo se puede sumar a otro modelo teórico de semivarianza, y obtener semivariograma anidado. Lo anterior se sustenta en una propiedad que dice que cualquier combinación lineal de semivariogramas con coeficientes positivos es un semivariograma. Su expresión matemática es:

$$\gamma(h) = \begin{cases} 0 & h = 0 \\ C_0 & h > 0 \end{cases}, \text{ donde } C_0 > 0$$

Y se representa de la siguiente manera:

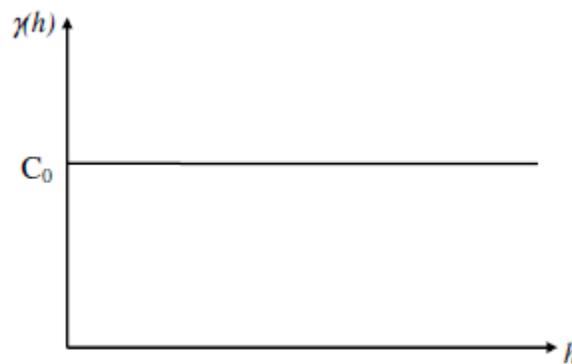


Fig. 1.5. Modelo de semivarianza teórico para variables sin correlación espacial

### 2.5.3. Técnicas de interpolación espacial

La interpolación espacial, se puede definir como un procedimiento que permite calcular el valor de una variable en una posición del espacio (punto no muestral con valor estimado), conociendo los valores de esa variable en otras posiciones del espacio (puntos muestrales con valores reales) (Bosque. 1992). En la actualidad existe una gran cantidad de métodos de interpolación espacial. Li y Heap (2008) describieron 42 métodos y los agruparon en tres distintas categorías: 1) los métodos no geoestadísticos, 2) métodos geoestadísticos y 3) métodos combinados. En geoestadística, los métodos que son capaces de utilizar la información secundaria se refieren a menudo como "multivariable" (es decir, el uso de

variables secundarias), mientras que los métodos que no utilizan la información secundaria se llaman "métodos univariados".

Según Li y Heap (2008), dentro de los métodos no geoestadísticos, se encuentran: el vecino más cercano; red triangular de interpolación irregular relacionada; vecino natural; distancia inversa ponderada; modelos de regresión; series de Fourier; entre otros. Los métodos geoestadísticos son univariados y multivariados, en los primeros se encuentran: kriging simple; kriging ordinario; kriging en bloques; kriging factorial; kriging disyuntivo y otros. De los métodos multivariados están: kriging universal; kriging simple con variación local de medias; cokriging simple; cokriging ordinario; cokriging ordinario estandarizado; kriging factorial multivariado; entre otros. En los métodos combinados están el análisis de superficie con tendencia combinada con kriging; modelo lineal mixto; árbol de regresión combinado con el kriging; etc.

En la mayoría de los métodos de interpolación espacial, la forma en que es estimado el valor de  $\hat{Z}$  (no muestral), es mediante el promedio ponderado. La formula general para todos ellos es:

$$\hat{Z}(x_0) = \sum_{k=1}^n \lambda_k Z(x_k)$$

donde  $\hat{Z}$  es el valor estimado de un atributo en el punto de interés  $x_0$ ,  $Z$  es el valor observado en el punto de muestra  $x_k$ ,  $\lambda_k$  es el peso asignado al punto muestreado, y  $n$  representa el número de puntos de muestra usados para la estimación (Webster y Oliver, 1992).

A fin de ejemplificar los tipos de métodos de interpolación espacial a continuación se describen tanto el método del vecino más cercano y el del inverso de la distancia ponderada, los cuales son representativos de los métodos no geoestadísticos. Además, también se describe el método de interpolación espacial kriging como referente de los métodos geoestadísticos univariados.

**El método del vecino más cercano** predice el valor de un atributo en un punto no muestreado, con base al valor de la muestra más cercana mediante la elaboración de bisectrices perpendiculares entre puntos de muestra ( $n$ ), formando polígonos ( $V_i, i=1,2,\dots, n$ ) (Webster y Oliver, 1992). La media medida se ubica en el centro del polígono, asignando el mismo valor en el área dentro del polígono. Para generar los polígonos, ya existen un gran número de algoritmos (Gold and Condal, 1995). Las estimaciones del atributo en los puntos no muestreados en el polígono  $V_i$  son los valores medidos en los datos muestreados en el punto más cercano  $x_i$ , sería:  $z(x_0) = z(x_i)$ , y los pesos se representan:

$$\lambda_i = \begin{cases} 1 & \text{si } x_i \in V_i, \\ 0 & \text{lo contrario} \end{cases}$$

**El método del inverso de la distancia ponderada** (IDW, *por sus siglas en inglés*) calcula los valores de un atributo en puntos no muestreados usando una combinación lineal de los valores en puntos de la muestra ponderada por una función inversa de la distancia desde el punto de interés para los puntos muestreados (Webster y Oliver, 1992). El supuesto es que los puntos de muestreo más cerca del punto del área no muestreada se parecen más a él que los que están más lejos de sus valores. Los pesos pueden ser expresados como:

$$\lambda_i = \frac{1/d_i^p}{\sum_{i=1}^n d_i^p}$$

donde  $d_i$  es la distancia entre  $x_0$  y  $x_i$ ,  $p$  es un parámetro de potencia, y  $n$  representa el número de puntos de muestra usados para la estimación. El factor principal que afecta a la exactitud de la IDW es el valor del parámetro de potencia (Isaaks y Srivastava, 1989). Los pesos disminuyen a medida que aumenta la distancia, especialmente cuando el valor de los parámetros de potencia aumenta; en muestras más cercanas tiene un peso más fuerte y más influencia en la estimación y la interpolación espacial resultante (Isaaks y Srivastava, 1989).

Dentro de los interpoladores usados existe un grupo llamado **kriging**, nombre dado por su creador, el ingeniero en minas surafricano D.G. Krige. Hasta el día de hoy, todos los interpoladores geoestadísticos están en el grupo de los kriging (con sus variantes), los cuales ofrecen no solo predicciones y superficies de respuesta requeridas, sino también mapas de probabilidades y cuantiles (Johnston *et al.* 2001). El kriging utiliza el variograma para predecir valores desconocidos de variables distribuidas espacialmente, a partir de datos observados en lugares conocidos. Kriging es por lo tanto, el método para calcular el valor de una variable  $Z$  en un punto  $X_0$  que ha sido considerado anteriormente, realiza una combinación lineal tomando los vecinos más cercanos. Un punto de interés  $X_0$ , utiliza la fórmula que es la suma ponderada sobre todos los sectores que conforman la zona de estudio.

$$Z(X_0) = \lambda_1 z(x_1) + \lambda_2 z(x_2) + \dots \dots \lambda_n z(x_n)$$

$$\hat{Z}(x_0) = \sum_i^n \lambda_i Z(x_i) \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1$$

donde:  $z(x_i)$  son los valores en los sitios donde hubo medición y  $\lambda_i$  es el vector de ponderación que minimiza el error de predicción.

En la literatura XIE *et al.* (2011) hace evidencia de las principales características que hacen del kriging un método de estimación muy superior a los tradicionales, como el inverso ponderado de la distancia, la triangulación, etc. Por ejemplo, mientras que los métodos tradicionales utilizan el concepto euclidiano de la distancia para el cálculo de los pesos que se aplicarán a cada dato muestral, el kriging considera tanto la distancia como la geometría de la localización de las muestras, lo que ofrece ser una de las técnicas de interpolación espacial más utilizadas en estudios ambientales (Isaaks y Srivastava, 1989). A esta técnica se le considera uno de los mejores estimadores lineales y tiene 2 características básicas: a) minimiza la varianza del error (el cuadrado de las desviaciones); y b) es un método insesgado porque trata que la suma de los errores sea cercana a 0.

El kriging y el IDW son las técnicas de interpolación más utilizadas no solo en los trabajos de contaminación con metales pesados, sino en general en la geostatística. El método DIP es parecido al kriging ordinario, ya que da peso a los valores más cercanos a un punto en específico, El IDW posee una menor complejidad del cálculo que el kriging, utiliza un algoritmo sencillo basado en distancias (Kravchenko y Bullock, 1999). Ambos modelos, kriging ordinario y el IDW, asumen que las predicciones son una combinación lineal de los datos. El IDW es uno de los métodos de interpolación más sencillos que existen; tiene la ventaja de que es rápido y funciona bien cuando la densidad de puntos de muestreo es alta. Entre las principales desventajas está el hecho de que la superficie generada no puede tener grandes cambios de pendiente como ocurre en los acantilados y tampoco es fácil conseguir superficies planas o pendientes constantes (XIE *et al.*, 2011).

### **III. CONCLUSIONES**

El grado de contaminación de un suelo depende en gran medida de las actividades que se desarrollen sobre él ya sea por causas humanas o naturales. Los valores de concentración de metales pesados establecidos en normas ambientales, ayudan a conocer de manera general el grado de contaminación que puede tener un suelo; sin embargo, al conocer los valores de fondo geoquímico del suelo en cuestión, eliminaría la incertidumbre ocasionada por la variación geofísica y posibilita el uso los indicadores de la contaminación, como el Igeo y el FE para conocer el grado de contaminación local.

El uso de herramientas como los SIG's y la aplicación de técnicas de interpolación espacial como el kriging facilita conocer la ubicación y la distribución espacial de la contaminación mediante la representación en mapas temáticos digitales en un área determinada. El kriging emplea un número reducido de muestras y permite desarrollar y proponer estrategias de remediación y descontaminación en los sitios correctos.

La selección del modelo de interpolación va a depender en gran parte de las necesidades del proyecto. Por ejemplo, si se tiene un área extensa o un número de muestras muy grande, regularmente se usaría el método del inverso de la distancia ponderada. Sin embargo, si se cuenta con un número relativamente pequeño de muestras, el mejor estimador será el kriging; pero si además se desea tener información adicional de otras variables, el método que se debería emplear es Cokriging. Cuando el distanciamiento es muy grande, los variogramas no son posibles de obtener, entonces el kriging deja de ser una opción y comparativamente el IDW se perfilaría como la técnica más adecuada

#### IV. LITERATURA CITADA

- Abraham, G.M., and P.J. Parker. 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediment from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*. 136: 227–238.
- Adriano, C.D. 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risk of metals. Springer-Verlag, new Cork. 866p.
- Albasel, N., and A., Cottenie. 1985. Heavy metal contamination near major highways, industrial and urban areas in Belgian grassland. *Water Air and Soil Pollution*. 24: 103–109.
- Alloway, B.J. 1995. Heavy Metals in Soils, Blackie Academic and Professional, London,UK, 2nd edition.
- Armienta, M.A., G. Villaseñor, R. Rodríguez, L.K. Ongley, and H. Mango. 2001. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, Mexico. *Environmental Geology*. 40(4-5): 571–581.
- Armstrong, M. 1994. Problems with universal Kriging. *Mathematical Geology*. 16(1): 101–108.
- Aslibekian, O., and R. Moles. 2003. Environmental risk assessment of metals contaminated soils at silvermines abandoned mine site, Co Tipperary, Ireland. *Environmental Geochemistry and Health*. 25: 247–266.
- Babula, P., V. Adam, R. Opatrilova, J. Zehnalek, L. Havel, and R. Kizek, 2008. Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review, *Environmental Chemical Letter*. 6: 189–213.
- Banerjee, A.D. 2003. Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India. *Environmental Pollution*. 123: 95–105.

- Banin, A., J. Navrot, Y. Noi, and D. Yoles. 1981. Accumulation of heavy metals in arid-zone soils irrigated with treated sewage effluents and their uptake by Rhodes grass. *Journal of Environmental Quality*. 10: 536–540.
- Bernal, M.P., R. Clemente, S. Vazquez, D.J. Walker. 2007. Aplicación de la fitorremediación a los suelos contaminados por metales pesados en Aznalcóllar. *Ecosistemas*. 2: 68–82.
- Bini, C., G. Sartori, M. Wahsha, and S. Fontana. 2011. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. *Journal of Geochemical Exploration*. 109:125–133.
- Bosque, J. 1992. *Sistemas de Información Geográfica*. Ediciones Rialp, Madrid. 452 p.
- Bowen, H.J. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. London; New York : Academic Press, 1979. 333 p.
- Blume, H.P., and G. Brummer. 1991: Prediction of heavy metal behaviour in soils by means of simple field tests. *Ecotoxicology and Environment Safety*. 22: 164–174.
- Breckenridge, R.P., and A.B. Crockett, 1995. Determination of background concentrations of inorganics in soils and sediments at hazardous waste sites. US Environmental Protection Agency. EPA. [En línea]. <<http://www.epa.gov/tio/tsp/download/bckgrnd.pdf>>. [Consultado el 25 enero de 2013].
- Bolan, N.S., D.C. Adriano, and R. Naidu. 2003. Role of Phosphorus in (Im)mobilization and Bioavailability of Heavy Metals in the Soil–Plant System. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 177: 1–44
- Burrough, P.A., 2001. GIS and geostatistics: essential partners for spatial analysis. *Environmental and Ecological Statistics*. 8: 361–377.

- Cao, X., Q. Lena, and A. Shiralispour. 2003. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soil and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata* L. *Environmental Pollution*. 126: 157–167.
- Carlou, C. 2007. Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, EUR 22805-EN, 306 pp.
- Chaspoul, F.R., M.F. Le Droguene, G. Barban, J.C. Rose, and P.M. Gallice. 2008. A role for adsorption in lead leachability from MSWI bottom ASH. *Waste Management*, 28(8): 1324–1330.
- Chiprés, J.A., J. Castro-Larragoitia, and M.G. Monroy. 2009. Applied Geochemistry Exploratory and spatial data analysis (EDA – SDA) for determining regional background levels and anomalies of potentially toxic elements in soils from Catorce – Matehuala, Mexico. *Applied Geochemistry*. 24(8): 1579–1589.
- Chirenje, T., L.Q. Ma, A.G. Hornsby, K. Portier, W. Harris, S. Latimer, E.J. Zilloux. 2001. Protocol development for assessing arsenic background concentrations in Florida urban soils. *Journal of the International Society of Environmental Forensics*. 2: 141–153.
- Cortinas, C.N. 2013. Manejo ambiental de los relaves o jales mineros. [En línea]. <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/gacetitas/155/cortinas.html> [Consultado el 25 enero de 2013].
- Cunningham, S.D., J.R. Shann, E. Crowley and A. Anderson. 1997. Phytoremediation of contaminated water and soil. American Chemical Society. Washington D. C. 318p.
- D'Amore, J.J., S.R. Al-Abed, K.G. Scheckel, and J.A. Ryan. 2005. “Methods for speciation of metals in soils: a review,” *Journal of Environmental Quality*. 34(5): 1707–1745.

- De Miguel, E, J.f. Llamas, E. Chacón, T. Berg, S. Larssen, O. Royset, and M. Vadset. 1997. Origin and pattern of distribution of elements in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atmospheric Environment*. 31: 2733–2740.
- De Kimple, C.R., and J.F. Morel, 2000. Urban soil management: a growing concern. *Soil Science*. 165: 31–40.
- Díez, M., M. Simón, F. Martín, C. Dorronsoro, I. García, and C.A. Van Gestel. 2009. Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment. *Science of The Total Environment*. 407: 4622–4632.
- Dold, B., and L. Fontboté. 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*. 189: 135–163.
- Dudka, S. 1993. Baseline concentrations of As, Co, Cr, CU, Ga, Mn, Ni and Se in surface soils, Poland. *Applied Geochemistry*. 2: 23–28.
- Dudka, S., and D.C., Adriano, 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review. *Journal of Environmental Quality*. 26: 590–602.
- Einax, J.W., and U. Soldt. 1999. Geostatistical and multivariate statistical methods for the assessment of polluted soils-merits and limitations. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 46: 79–91.
- Esser, K.B. 1996. Reference concentrations for heavy metals in mineral soils, oat, and orchard grass (*Dáctylis glomeráta*) from three agricultural regions in Norway. *Water, Air, & Soil Pollution*. 89: 375 – 397.
- Facchinelli, A., E. Sacchi, and L. Mallen. 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*. 114: 313–24.
- Gallardo, A. 2006. Geostadística. *Ecosistemas* 15 (3): 48–58.

- García, G., J.I. Mantec, and A. Faz. 2003. Riesgos y calidad ambiental de los terrenos del antiguo Distrito Minero de La Unión-Cartagena, Murcia. In: Rábano, I., Manteca, I., García, C. (Eds.), *Patrimonio Geológico y Minero y Desarrollo Regional*. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, Spain, pp. 301–306.
- Giraldo, R. 1996. *Geoestadística Aplicada a Datos Multivariados Provenientes del Monitoreo de las Aguas de la Ciénaga Grande de Santa Marta y el Complejo Pajarales*. Caribe Colombiano. Tesis de grado Especialización en Estadística. Universidad Nacional de Colombia.
- Gode, F., and E. Pehlivan. 2006. Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal Hazardous Materials*. 136: 330–337.
- Gold, C.M., and A.R. Condal. 1995. A spatial data structure integrating GIS and simulation in a marine environment. *Marine Geodesy*. 18: 213–228.
- Guo-Li, L., L. Da-Xue, and L. I. Quan-Ming. 2007. Heavy metals contamination characteristics in soil of different mining activity zones. *Safety Science*. 18: 207–211.
- Gupta, K., and S. Sinha. 2006. Chemical fractionation and heavy metal accumulation in the plant of *Sesamum indicum* (L.) var T55 grown on soil amended with tannery sludge: selection of single extractant. *Chemosphere*. 64 (1): 161–173.
- Hakanson, L. 1980: Ecological risk index for aquatic pollution control. A sediment logical approach. *Water Research*. 14 (5): 975–100.
- Han, F.X., M.J. Plodince, W.L. Kingery, G.E. Triplett, A. Banin, Y. Su, and D.L. Monts. 2003. Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into pedosphere. *Naturwissenschaften*. 89: 497–504.
- Hernández-Silva, G., L. Flores-Delgadillo, M. Maples-Vermeersch, J. Solorio-Munguía y R. Alcalá-Martínez. 1998. Riesgo de acumulación de Cd, Pb, Cr y Co en tres series de

- suelos del DR03, Estado de Hidalgo, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*.11: 53–61.
- Hooker, P.J. and C.P. Nathanail. 2006. Risk-based characterization of lead in urban soil. *Chemical Geology*. 226: 340–351.
- Isaaks, E.H., and R.M. Srivastava. 1989. An introduction to applied geostatistic. Oxford University Press, Nueva York.
- Jung, M.C. 2001, Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Applied Geochemistry*. 16(11–12): 1369–1375.
- Kaasalainen, M., and M. Yli-Halla, 2013. “Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils,” *Environmental Pollution*. 126(2): 225–233.
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 1994. Trace elements in soils and plants. C.R.C. Press Boca Raton Florida, USA. 315 p.
- Kalandadze, B. 2003. Influence of the Ore Mining and Processing Enterprise on soil types in adjoining areas. *Agronomy Research*. 1(2): 131–137.
- Keller, A., K.C. Abbaspour, and R. Schulin. 2002. Assessment of uncertainty and risk in modeling regional heavy-metal accumulation in agricultural soils. *Journal of Environmental Quality*. 31: 175–187.
- Kingery, W.L., A.J. Simpson, and M.H. Hayes. 2001. Chemical structures of soil organic matter and their interactions with heavy metals. Cap 11 In: Heavy metals release in soils. Edited by Selim H. M. and Spark D. L Lewis Publishers. United States of America. 237–243 p.
- Komnitsas K, and K. Modis. 2009. Geostatistical risk estimation at waste disposal sites in the presence of hot spots. *Journal of the Hazardous Materials*. 164(2-3): 1185–1190.
- Kravchenko, A., and D.G. Bullock. 1999. A Comparative study if interpolation methods for

- mapping soil properties. *Agronomy Journal*. 91: 393–400.
- Madrid, L., E. Diaz-Barrientos, and F. Madrid. 2002. Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville. *Chemosphere*. 49: 1301–1308.
- Maldonado, V.M., H.O. Arias, R. Quintana, R.A. Saucedo, M. Gutiérrez, J.A. Ortega, and G.V. Nevarez. 2008. Heavy Metal Content in Soils under Different Wastewater Irrigation Patterns in Chihuahua , Mexico. *Public Health*. 5(5): 441–449.
- Marjanović, M.D., M.M. Vukčević, and D.G. Antonović. 2009. Heavy metals concentration in soils from parks and green areas in Belgrade. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 74(6): 697–706.
- Matschullat, J., R. Ottenstein, and C. Reimann. 2000. Geochemical background – can we calculate it? *Environmental Geology*. 39: 990–1000.
- McGrath, D., C. Zhang, B. Owen, and T. Carton. 2004. Geostatistical analyses and hazard assessment on soil lead in Silvermines area, Ireland. *Environmental Pollution*. 127: 239–248.
- Mcbride, M.B. 2003. Toxic metals in sewage sludge-amended soils : has promotion of beneficial use discounted the risks? *Advances in Environmental Research*. 8: 5–19.
- Meyer, I., J. Heinrich, and U. Lippold, 1999. Factors affecting lead, cadmium and arsenic levels in house-dust in a smelter town in Eastern German. *Environment Research*. 81: 32–44.
- Mielke, H.W. 1999. Lead in the inner cities. *American Scientist*. 87: 62–73.
- Mielke, H.W., C.R. Gonzales, M.K. Smith, P.W. Mielke. 1999. The urban environment and childrens health: soils as an integrator of lead, zinc and cadmium in New Orleans, Louisiana, USA. *Environment Research*. 8: 117–129.

- Miesch, A.T. 1981. Estimation of the geochemical threshold and its statistical significance. *Journal of Geochemical Exploration*: 16: 49–76.
- Moreno-Tovar, R., L. Barbanson, and O. Coreño. 2009. Mineralogical neoformation in mining residues (tailings) at the mining district Zimapán, state of Hidalgo, Mexico. *Minería y Geología*. 25 (2): 1–31.
- Morton-Bermea, O. 2006. Contenido de metales pesados en suelos superficiales de la ciudad de México. *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*. 9(1): 45–47.
- Navarro-Aviño, J.P., I. Aguilar Alonso, J.R. López-Moya. 2007. Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas*. 16(2): 10–25.
- NEPM (National Environment Protection Council). 1999. National Environment Protection (Assessment of Site Contamination) Measure: Schedule B(1) Guideline on the Investigation Levels for Soil and Groundwater. [PDF files may be downloaded from [En línea] <http://sanaterre.com/guidelines/australian.html> [Consultado el 25 enero de 2012].
- NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.
- NOM-090-ECOL-1994. Que establecen los requisitos para el diseño, construcción y operación de presas de jales.
- NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales.

- NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio.
- Lau, W., and H. Wong. 1982. An ecological survey of lead contents in roadside dusts and soils in Hong Kong. *Environmental Research*. 28(1): 39–54
- Lee, C.S., X. Li, W. Shi, S.C. Cheung, and I. Thornton. 2006. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Science of The Total Environment*. 356: 45–61.
- LGEEPA. 1988. Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. Ley publicada en el Diario Oficial de la Federación el 28 de enero de 1988.
- LGPGIR. 2004. LEY General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. Ley publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 2004.
- Lionetto, M.G., A. Calisi, and T. Schettino. 2012. Earthworm Biomarkers as Tools for Soil Pollution Assessment. In: Soil Health and Land Use Management Edited by Hernandez-Soriano, M.C. 2012. *INTECH*, 332p.
- Lombi, E., and M.H. Gerzabek, 1998. “Determination of mobile heavy metal fraction in soil: results of a pot experiment with sewage sludge” *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 29(17-18): 2545–2556.
- Pagnanelli, F., E. Moscardini, V. Giuliano, and L. Toro. 2004. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution*. 133: 189–201.
- Pfeiffer, E.M., J. Freytag, and H.W. Scharpenseel. 1991. Investigation of heavy metal and arsenic pollution of soils and plants in the urban area of Manila, Philippines. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*. 66: 1169–1172.

- Rasmussen, P.E., S.K. Subramanian, B.J. Jessiman, 2001. A multielement profile of housedust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada. *The Science of the Total Environment*. 267: 125–140.
- Reimann, C. and P. Filzmoser. 2000. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental Geology*. 39: 1001–1014.
- Reimann, C., P. Filzmoser, and R. Garrett. 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of The Total Environment*. 346: 1–16.
- Reimann, C., and R.G. Garrett. 2005. Geochemical background. Concept and reality. *Science of the Total Environment*. 350: 12–27.
- Roberts, A., R.D. Longhurst, and M.W. Brown. 1994. Cadmium status of soils, plant and grazing animals in New Zealand. *Agricultural Resources*. 33: 119–129.
- Robertson, G.P. 1987. Geostatistics in Ecology: Interpolating with Known Variance. *Ecology*. 68(3): 744–748.
- Rodríguez, J.A., N. Nanos, J.M. Grau, L. Gil, and M. Lopez-Arias. 2008. Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils. *Chemosphere*. 70: 1085–1096.
- Romero, F.M., M.A. Armienta, M.E. Gutiérrez y G. Villaseñor. 2008. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto de los jales mineros. *Revista internacional de contaminación ambiental*. 24 (2): 43–54.
- Ross, M.S. 1994. Toxic metals in soil-plant systems. Ed. John Wiley. New York, 467p.
- Rueda, G.S., J.A. Rodríguez y R.M. Molina. 2011. Metodologías para establecer valores de referencia de metales pesados en suelos agrícolas: Perspectivas para Colombia. *Acta Agronómica*. 60 (3): 203–218.

- Saby, N., D. Arrouays, L. Boulonne, C. Jolivet, and A. Pochot. 2006. Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France. *Science of the Total Environment*. 367: 212–221.
- SECON (Secretaria de Economía). 2013. La minería en México. [En línea]. <http://www.economia.gob.mx/?P=867>. [Consultado el 25 enero de 2013].
- Sezgin, N., H.K. Ozcan, G. Demir, S. Nemlioglu, C. Bayat, 2003. Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway. *Environment International*. 29: 979–985.
- Shacklette, H.T., and J.G. Boerngen. 1984. Element concentrations in soils and othersurficial materials of the conterminous United States. US Geological Survey. Professional Paper. 1270. 105p.
- Sipos, P., and T. Póka, 2003. The variable geological and geochemical factors in the determination of threshold limit values for heavy metals in soils. In: *6th International Symposium on Environmental Geochemistry*, Edinburgh, Scotland, 7 – 11 September, 2003. 165 p.
- Somers, I.C., P. Fernández, H. Rivas, y M.E. Gutiérrez. 2000. La geoestadística como herramienta en estudios de contaminación de suelos. Análisis de caso: Afectación por arsénico, plomo y cadmio contenidos en jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 16(4): 205–214.
- Sposito, G., and A.L. Page, 1984. “Cycling of metal ions in the soil environment,” in *Metal Ions in Biological Systems*. In: H. Sigel, Ed., *Circulation of Metals in the Environment*, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, USA, vol. 18: 287–332.
- Tijani, M.N., and S. Onodera, 2009. Hydrogeochemical Assessment of metals contamination in an urban drainage system: A case study of Osogbo township, SW-Nigeria. *Journal of Water Resource and Protection*. 3: 164–173.

- Tomlison, D.C., J.G. Wilson, C.R. Harris, and D.W. Jeffrey. 1980: Problems in assessment of heavy metals in and the formation of pollution index stuaries. *Helgol Meeresunters.* 33: 566–575.
- Thornton, I. 1991. Metal contamination in soils of urban areas. In: Bullock, P., Gregory, P.J. (Eds.), *Soils in the Urban Environment*. Blackwell, Oxford, pp. 47–75.
- Thornton, I. 1993. Environmental geochemistry and health in the 1990's: a global perspective. *Applied Geochemical.* 2: 203–210.
- UE (Unión europea, BBoSchG/1999). 2004. Duth standard for soils [On line]: <http://www.vrom.nl/pagina.html?id=9737> Website Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM) [Consultado el 25 noviembre 2012].
- US EPA (U. S. Environmental Protection Agency). 1996. Soil Screening Guidance. Technical Background. Document. U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C. USEPA Rep. 540/R-95/128.
- Wang, X.S., and Y. Qin. 2007. Some characteristics of the distribution of heavy metals in urban topsoil of Xuzhou, China. *Environmental geochemistry and health* 29(1): 11–19.
- Webster, R., and M.A. Oliver, 1992. Sample adequately to estimate variograms of soil properties. *Journal of Soil Science.* 43: 177–192.
- Wei, B., and L.Yang. 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal.* 94(2): 99–107.
- Wuana, R.A., and F.E. Okieimen. 2011. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources , Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *Journal of Chemical Society of Nigeria.* 33(1): 213–219
- Warrick, A.W., D.E. Myers and D.R. Nielsen. 1986. Geostatistical Methods Applied to Soil Science. Methods of Soil Analysis. Part 1. *Physical and Mineralogical Methods-Agronomy Monograph.* 9: 53–81.

Xie, Y., T. Chen, M. Lei, J. Yang, Q. Guo, B. Song, and Z. Zhou. 2011. Spatial distribution of soil heavy metal pollution estimated by different interpolation methods: Accuracy and uncertainty analysis. *Chemosphere*. 82 (2011): 468–476.

Zheng, Y.M., K. Yu, H.T. Wu, Z.C. Huang, H. Chen, X. Wu, Q.Z. Tian, K.K. Fan, and T.B. Chen, 2002. Lead concentrations of soils in Beijing urban parks and their pollution assessment. *Geographical Research*. 21: 418–424.

## Capítulo II

### DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE METALES PESADOS EN SUELOS DE ZIMAPÁN, HIDALGO, MÉXICO

#### RESUMEN

La dispersión eólica de los residuos polimetálicos de mina en Zimapán, Hidalgo, México, representan un serio problema de salud pública y de contaminación de suelos; sus alcances no se han circunscrito apropiadamente. Los objetivos de este trabajo fueron determinar el grado de contaminación y distribución espacial de metales pesados (MP) en suelos superficiales de Zimapán; evaluar el potencial de contaminación de los depósitos de residuos de mina según su grado de intemperismo. Se llevó a cabo un muestreo de suelos y residuos de mina; se colectaron ocho muestras compuestas de residuos de mina y 82 muestras de suelo, para esto último se trazaron tres rangos de distancia a partir de un punto central de referencia (PCR), ubicado en el área ocupada por los residuos de mina: 0 a 2 km (zona urbana), 2 a 4 km (zona urbana/agrícola) y 4 a 8 km (zona agrícola). Las concentraciones logarítmicas de MP se interpolaron con el modelo kriging para crear los mapas de dispersión. Los residuos de mina se clasificaron en tres grados de intemperismo (moderada baja y alta); se registraron altas concentraciones de MP y cambios en la mineralogía. En suelos, se encontraron elevados niveles de metales pesados hasta un radio 4 km a partir del PCR; alrededor de los residuos de mina, las muestras de suelo presentaron hasta 9 402 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 5 776 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 105 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 47 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 53 mg kg<sup>-1</sup> de Ni, and 5 383 mg kg<sup>-1</sup> de Mn. La superficie altamente contaminada con Pb se estimó en 6.2 km<sup>2</sup> y 176.7 ha; Cd 2.7 km<sup>2</sup> y 33.5 ha, en suelos urbanos y agrícolas, respectivamente.

## I. INTRODUCCIÓN

Zimapán, Hidalgo, México, municipio con una población de 37 500 habitantes, está ubicado en una región minera donde se extraen elementos como oro, plata, mercurio, cobre, plomo y zinc (SGM, 2011). De acuerdo con Cárdenas (1992), la actividad minera en la zona data del siglo XVI, en donde al menos 25 minas funcionaban al inicio del siglo pasado y actualmente solo operan tres: El Carrizal, La Purísima y San Francisco. Después de cinco siglos de explotación, el procesamiento de los minerales ha generado miles de toneladas de residuos, los cuales han sido colocados en varios depósitos a cielo abierto a orillas del río Tolimán. Hoy en día cubren una superficie aproximada de 0.528 km<sup>2</sup> ubicados tanto al oeste como al sur del poblado.

Los residuos de mina de Zimapán están constituidos por materiales no consolidados de partículas finas y sueltas, están compuestos principalmente por sulfuros metálicos como pirita (FeS<sub>2</sub>), pirrotita (Fe<sub>1-x</sub>S), galena (PbS), esfalerita (ZnS) y arsenopirita (FeAsS) (Romero *et al.*, 2007; Moreno-Tovar *et al.*, 2009). Estos minerales al intemperizarse liberan arsénico (As) y metales pesados (Méndez y Armienta, 2003; Ongley *et al.*, 2007). En los residuos de mina de Zimapán, se han reportado concentraciones hasta de 38 700 mg kg<sup>-1</sup> de As; 16 000 mg kg<sup>-1</sup> de plomo; 22 400 mg kg<sup>-1</sup> de zinc; 1 750 mg kg<sup>-1</sup> de cadmio; 182 mg kg<sup>-1</sup> de níquel y 990 mg kg<sup>-1</sup> de cobre (Moreno-Tovar *et al.*, 2009); sin embargo, se carece de un estudio sistemático que permita conocer el grado de contaminación y distribución en los suelos de Zimapán, así como evaluar la influencia del grado de intemperismo de los depósitos en la dispersión hacia las zonas aledañas.

De acuerdo con Lin (1997) y Lee *et al.* (2006) los residuos de minas son materiales muy susceptibles a la dispersión por la lluvia y el viento. Esta última vía, afecta grandes extensiones de suelo al esparcir metales pesados sobre todo a lo largo de la dirección del viento (Thornton, 1993). No obstante, en Zimapán no existe una dirección específica del viento, ya que las cadenas montañosas que rodean el valle por la parte norte (Sierra Madre Oriental), sur (Eje Neo-volcánico) y cerros aislados al interior del valle causan fuertes alteraciones en su dirección (Randell, 2008). Por lo que se espera que exista contaminación

con metales en suelos ubicados en distintas direcciones de los depósitos de residuos de mina.

La contaminación en sitios mineros generalmente se evalúa con base en las concentraciones totales de metales en suelo y plantas de zonas cercanas a los depósitos de residuos (Moreno-Jiménez *et al.*, 2009) para lo cual se requiere un número reducido de muestras; sin embargo, estas estrategias resultan poco convenientes cuando se estudian áreas grandes (Gutiérrez-Ruiz *et al.*, 2007). La aplicación de técnicas de interpolación espacial con uso de sistemas de información geográfica (SIG) facilitan el análisis en estas áreas (Diodato y Ceccarelli 2005; Sabi *et al.*, 2006), sobre todo con el modelo kriging con el que no sólo se puede conocer la concentración de un contaminante en un medio determinado, sino también se puede estimar la concentración en áreas no muestreadas (Juang *et al.*, 2008).

Los objetivos de esta investigación fueron determinar el grado de contaminación y distribución espacial de metales pesados (MP) en suelos superficiales de Zimapán; así como evaluar el potencial de contaminación de los depósitos de residuos de mina según su grado de intemperismo.

## **II. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Zona de estudio**

El estudio fue conducido en el municipio de Zimapán, a 144 kilómetros de la ciudad de Pachuca, ubicado entre las coordenadas de 20° 44' latitud N y 99° 23' longitud O, a una altura promedio de 1 780 m. Se localiza al sur de la región limítrofe de la Sierra Madre Oriental, al noreste de la Mesa Central y al suroeste con la Zona Neovolcánica Transversal (Raisz, 1964). El clima es subcálido, con precipitación media anual de 391 mm y una temperatura media de 21 °C (INEGI, 2011).

El área de investigación cubre una superficie aproximada de 76.4 km<sup>2</sup>; 9.47% corresponden a la zona urbana, 1.87% son de uso agrícola y 88.6% pertenece a agostaderos. Los suelos predominantes de la región son Leptosoles y Phaeozems (Randell, 2008); la vegetación dominante son matorrales xerófilos y submontanos (Flores *et al.*, 1971).

### **2.2. Muestreo**

Se realizó un muestreo de residuos de mina en los depósitos de Zimapán entre los meses de septiembre y noviembre de 2010, donde se conformaron ocho muestras compuestas de residuos de mina a partir de 10 submuestras tomadas a 5 cm de profundidad; los depósitos seleccionados fueron: Santa María, Los Gómez, San Miguel Viejo, Cía. Zimapán, Preisser, Nueva Pal, Lomo de Toro y San Antonio. Además, se colectaron 82 muestras de suelo superficial con profundidad hasta 2 cm en un área de 1 m<sup>2</sup>, a partir de un punto central de referencia (PCR) ubicado al centro de los depósitos de minas, localizado en zona urbana de Zimapán (Fig. 2.1). Se diseñó un muestreo por estratos en dirección a los vientos predominantes (Randell, 2008), donde: el primer intervalo se trazó en un radio de 2 km (zona urbana), se colectaron 46 muestras de terrenos baldíos y jardines públicos; el segundo, se ubicó entre 2 y 4 km (zona urbana/agrícola) y el tercero, entre 4 y 8 km (zona agrícola); en ambos intervalos se tomaron un total de 18 muestras.

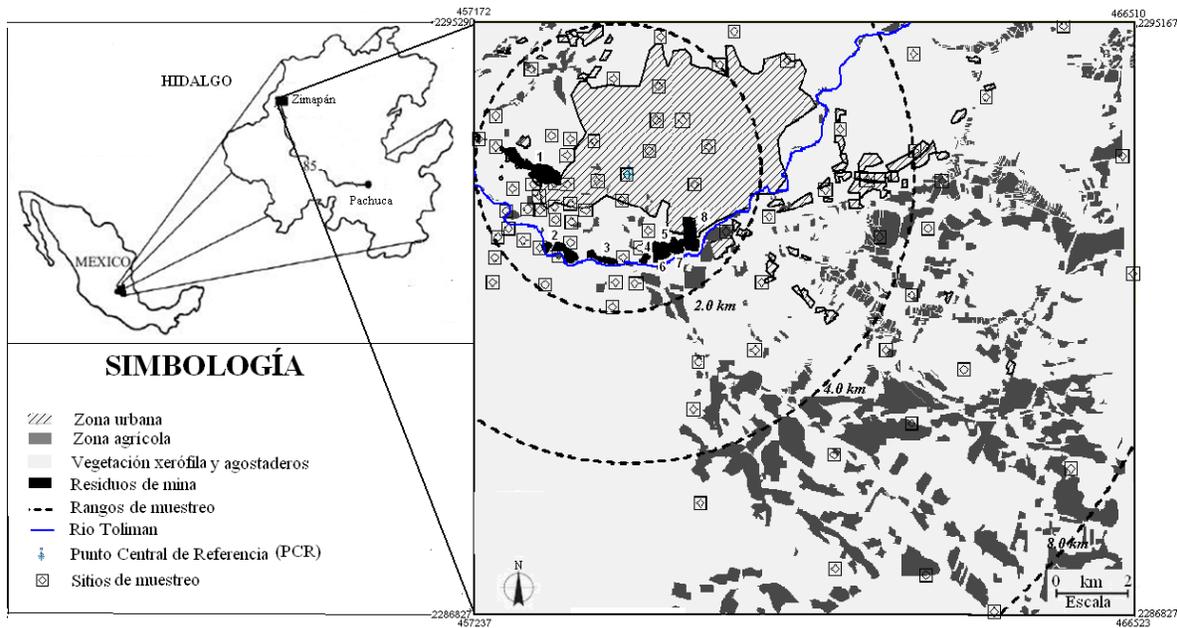


Fig. 2.1. Área de estudio, esquema de muestreo, uso de suelo y residuos de mina: 1. Santa María; 2. Los Gómez, 3. San Miguel Viejo, 4. Cía. Zimapán, 5. Preisser, 6. Nueva Pal, 7. Lomo de Toro y 8. San Antonio

### 2.3. Técnicas analíticas

Las muestras tanto de suelo como de residuos de mina fueron secadas a temperatura ambiente bajo sombra y tamizadas con malla No. 10. Se determinó el pH por potenciometría (Palmer, 1979) en una relación suelo:agua de 1:5; posteriormente en la misma solución después de 20 h de equilibrio se midió la conductividad eléctrica (CE) con un puente de conductividad (Soil Survey Staff, 1975); la materia orgánica se obtuvo por el método Walkley & Black modificado por Nelson y Sommers (1982); mientras que el análisis de proporción de partículas fue obtenida por la técnica del hidrómetro de Bouyoucos (Gee y Bauder, 1986).

Por otra parte, el contenido total de metales se determinó después de una digestión ácida con la mezcla  $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$  (4:1:1) por Espectrofotometría de Adsorción Atómica (EAA) con el equipo Perkin Elmer modelo 3110; el control de calidad fue mediante los estándares certificados (Perkin Elmer Pure) y la curva de calibración se revisó cada 25 muestras. Además, se determinó Color (Munsel, 1979) y consistencia en seco (FAO, 2009) en residuos de mina.

Los valores en metales pesados de Pb, Zn, Cu, Cd, Ni y Mn fueron agrupados en cuatro clases de concentración. Estas clases fueron adaptadas a partir de los valores establecidos en las normas ambientales para suelos contaminados de México, Estados Unidos y Australia (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004; Beyer, 1990; NEPC, 1999). Se tuvieron que emplear tres normas que consideran el riesgo a la salud humana el factor esencial para su implementación e incluir todos los metales analizados. Los valores naturales promedio de metales pesados en suelos fueron tomados de Alloway (1995) Kabata-Pendias y Pendias (1992) y Adriano (1986).

Cuadro 2.1. Clases de concentración de metales pesados en muestras de suelo de Zimapán

Metal	C1	C2	C3	C4
	..... (mg kg <sup>-1</sup> ) .....			
Cadmio	0-1	1-5	5-12	>12
Cobre	0-40	40-100	100-500	>500
Manganeso	0-200	200-500	500-1000	>1000
Níquel	0-50	50-100	100-500	>500
Plomo	0-100	100-300	300-600	>600
Zinc	0-300	300-500	500-3000	>3000

C1= valores de suelos naturales (no contaminado).

C3 = valores máximos permisibles (VMP) con base en el riesgo a la salud humana (ligeramente contaminado).

C2 = valor entre la concentración mayor a los valores naturales y menor a los VMP (contaminado).

C4 = valores superiores a los VMP (extremadamente contaminado).

## 2.4. Análisis de difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X se realizó en dos fases. En la primera de ellas, se analizó la fracción gruesa, para lo cual los residuos con tamaño de partícula < 2 mm fueron molidos y tamizados a un tamaño de partícula de <50 µm, para ser analizadas con el difractómetro de rayos X (DRX) e identificados con el software Match! v1.10d. En la segunda fase, se analizó la fracción fina, donde el material pasó a través de un tamiz de malla 60, después se colocó en un tubo de 50 ml con agua desionizada (relación 1:1.5), se agitó durante 1 minuto y se extrajo la parte suspendida a los 5 segundos con un gotero dejándola secar en un portaobjetos para su posterior análisis de difracción de rayos X.

## **2.5. Uso de los SIG, análisis de interpolación y manejo estadístico de los datos**

El modelo de interpolación espacial kriging fue utilizado para generar mapas temáticos digitales, como lo hizo Dayani *et al.* (2009). Para llevar a cabo el análisis geoestadísticos se empleó la base de datos constituida en coordenadas geográficas UTM (Universal Transversal Mercator) y concentraciones totales (en logaritmos naturales) de Pb, Zn, Cu, Cd, Ni y Mn de las 82 muestras de suelo. Los mapas de dispersión se realizaron con los software Surfer Golden v9.0, Global Mapper v12.0 y ArcGis v9.3; además se integró información de uso de suelo de Zimapán y se calcularon los centroides planimétricos de las áreas contaminadas en las zonas agrícola y urbana usando las clases de contaminación.

Mediante el uso del paquete estadístico SAS v9.1, se realizaron diferentes pruebas estadísticas; descriptivas (media, desviación estándar, coeficiente de variación, gráficas Q-Q o cuanti-cuanti y coeficiente del sesgo), ANDEVA y correlaciones de Pearson entre las diferentes variables analizadas.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización física, química de los residuos de mina

A continuación se presenta la descripción de la caracterización de los depósitos de residuos de mina (Cuadro 2.2), para lo cual fueron clasificados de acuerdo con su grado de intemperismo; ligera, media y alta. En el primer caso se agruparon los depósitos de Santa María y Nueva Pal, que corresponden a enormes dunas de arena de material suelto, sin consistencia alguna, de color gris (5Y6/1) y gris-olivo (5Y4/2), respectivamente, presentaron un pH cercano a la neutralidad, una CE hasta de  $2.0 \text{ dS m}^{-1}$ , un contenido de arcilla menor a 3% y un porcentaje de arena hasta de 87%.

Los depósitos con una intemperización moderada fueron: Lomo de Toro, San Miguel Viejo y San Antonio (reforestado), los cuales presentaron una capa superficial semi-endurecida de consistencia en seco ligeramente dura, color olivo (5Y4/3) con rasgos intermitentes de oxidación color amarillo olivo (5Y6/6); los residuos subsuperficiales presentaron una consistencia suave de color grisáceo (10YR5/1); tuvieron un pH cercano a la neutralidad, una CE menor a  $2.20 \text{ dSm}^{-1}$ , un porcentaje de arcilla menor de 4% de arcilla y un contenido de arena hasta 80%.

Por último, los depósitos altamente intemperizados fueron Preisser, Cía. Zimapán y Los Gómez, en los cuales se observó un cambio drástico en sus propiedades físicas y químicas con una capa superficial endurecida de consistencia en seco de ligeramente dura a muy dura de color marrón amarillento oscuro (10YR4/6), con subcapas de consistencia suave color amarillo olivo (5Y6/6); se registró un pH de 1.66, una CE hasta  $20.0 \text{ dSm}^{-1}$ ; se registró un incremento en el contenido de arcillas (20 % en promedio) y por *ende*, una disminución en el contenido de arena (42.9%).

Cuadro 2.2. Parámetros físicos, químicos y metales pesados en los depósitos de residuos de mina

Variable	Nueva Pal	Santa María	Lomo de Toro	San Antonio	San Miguel Viejo	Preisser	Zimapán Co.	Los Gómez
*G. I.	.... Bajo....		.....Moderado.....			.....Alto.....		
pH	6.3	7.8	7.1	7.8	7.5	3.0	1.7	1.7
CE (dSm <sup>-1</sup> )	1.9	1.3	2.2	1.4	1.8	12.4	11.1	20.0
Arcilla (%)	2	4	1	3	4	16	24	20
Limo (%)	11	24	14	20	15	25	33	29
Arena (%)	87	72	84	77	81	59	43	51
Color	5Y4/2	5Y6/1	5Y4/3	5Y6/3	10YR5/1	10YR5/6	10YR4/6	10YR4/6
Pb	7042	1247	2165	2800	2702	3649	1881	623
Zn	7804	1573	8420	11407	12413	5411	4259	2250
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	990	438	670	1685	1168	348	753	399
Cd	146	24	108	93	92	91	30	18
Ni	34	69	12	49	39	47	24	10
Mn	1126	891	3720	5356	2059	1290	445	99

\*G.I.= Grado de intemperismo

Con respecto al contenido de metales pesados en los depósitos de residuos de mina, se observa que el depósito Nueva Pal presentó concentraciones de Pb y Cd hasta de 7 042 mg kg<sup>-1</sup> y 146 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente, mientras que San Miguel Viejo registró la mayor concentración de Zn con 12 413 mg kg<sup>-1</sup> y San Antonio tuvo las más altas concentraciones de Cu y Mn con 1 685 mg kg<sup>-1</sup> y 5 356 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. La mayoría de los depósitos contienen altas concentraciones de MP. El ANDEVA mostró diferencia significativa ( $\alpha = 0.05$ ) con una  $Pr < .0001$  en el contenido de metales de cada depósito. Las concentraciones más altas fueron de 1 246 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 1 573 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 438 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 24 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 69 mg kg<sup>-1</sup> de Ni y 891 mg kg<sup>-1</sup> de Pb de Mn, mucho menores que las reportadas por Moreno-Tovar *et al.* (2009) que fueron de 16 000 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 22 400 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 1 750 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 182 mg kg<sup>-1</sup> de Ni y 990 mg kg<sup>-1</sup> de Cu.

Los residuos más susceptibles a la dispersión eólica, son los que presentan menor alteración (Nueva Pal y Santa María), al ser materiales finos y sueltos capaces de contaminar aéreas extensas de suelo (Thornton, 1993). Los otros depósitos son menos

propensos a la dispersión eólica, ya que presentan mayor grado de compactación y endurecimiento en su capa superficial, dejando al arrastre hídrico y la lixiviación ácida como sus vías principales de contaminación. Considerando que los residuos extraídos pertenecen a un mismo yacimiento y se encuentran bajo las mismas condiciones ambientales (Villaseñor *et al.*, 1987), se considera la posibilidad de que la alteración de los residuos se debe principalmente al tiempo que llevan depositados y no tanto a la composición mineral ya que pertenecen a un mismo skarn. De acuerdo con Moreno-Tovar *et al.* (2009) en Santa María, los residuos menos alterados tienen cerca de 30 años de estar operando; los moderadamente alterados corresponden a San Miguel Viejo, que estuvieron activos hace 50 años y los más alterados fueron acumulados desde hace 80 años.

### **3.2. Cambios mineralógicos en los depósitos de residuos de mina**

Los resultados obtenidos a partir de DRX son reportados en el Cuadro 2.3, tanto de la fracción gruesa como de la fracción delgada; se encontraron diferencias en la mineralogía de los depósitos de residuos con distinto grado de intemperismo y también de la fracción analizada. En la fracción gruesa se observa que la calcita es el mineral de mayor abundancia en los depósitos de Santa María y Nueva Pal; mientras que en San Miguel Viejo, San Antonio, y Lomo de Toro se presentó en menor proporción; incluso en los depósitos altamente intemperizados, ya no apareció. El cuarzo se encontró en todos los depósitos, con mayor abundancia en Santa María y fue disminuyendo en los depósitos más intemperizados; en estos últimos, se identificaron otros minerales como columbita-Fe, carbonato de plomo y ankerita, los cuales se encontraron en mayor abundancia.

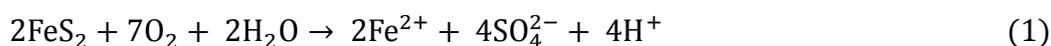
En la fase minoritaria se encontraron minerales como esfalerita, vesuvianita, tetraedrita, calcopirita, pirita y hematita, sus señales en el difractograma estuvieron por debajo de 25% de intensidad respecto a los más abundantes. En la fracción fina se identificó: yeso ( $\text{CaSO}_4$ ), jarosita ( $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), antlerite ( $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ), melanterite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Los depósitos de residuos de mina con intemperismo bajo y moderado, estuvieron dominados por minerales primarios como la calcita, cuarzo y calcopirita; mientras que en los residuos altamente intemperizados, dominó la presencia de yeso y jarosita.

Son evidentes las diferencias físicas, químicas y mineralógicas que existen entre los depósitos de residuos de mina con distinto grado de intemperismo. Esto se debe a la transformación que han sufrido a causa de la oxidación e hidrólisis de sulfuros metálicos (arsenopirita, pirita, pirrotita, esfalerita, galena, etc.), los cuales originan nuevos minerales como escorodita, simplesita, anglesita y cerusita (Moreno-Tovar *et al.*, 2009). Otros procesos importantes que ocurren en los residuos son: neutralización, debida a la presencia de carbonatos (calcita y siderita); disolución y formación de sales sulfatadas eflorescentes; solubilidad y movilidad de metales; procesos de sorción y desarrollo de la actividad biológica (Dold 1999).

Cuadro 2.3. Composición y abundancia de los minerales identificados por DRX en los residuos de mina de Zimapán

<sup>a</sup> Mineral	Nueva Pal	Santa María	San Miguel Viejo	Lomo de toro	San Antonio	Preisser	Zimapán Co.	Los Gómez	
G. I.	.... Bajo....		.....Moderado.....				.....Alto.....		
			<i>Fracción gruesa (&lt;2000 µm)</i>						
Calcita	xxxx	xxx	x		xx				
Cuarzo	xx	xxxx	xxxx	x	xx	x	x	xx	
Cristobalita					xxx	xx	xxxx	xxxx	
Esfalerita	x	x	x	x				x	
Pirita	x	x	x		x	x	x	x	
Arsenopirita	x	x	x	x					
Tetrahedrita						x	xx		
Vesuvianita	xx	x	xx		x	x	x	x	
Hematita					x		x	x	
Calcopirita			x			x	x	xxx	
Columbita-Fe			xxxx	xx	xxxx	xxxx	xxx	xxxx	
Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )			xx	xxxx		x	xxxx	xxxx	
Ankerita			x		xx	xxx	xxx	xx	
Plata	x	x		x					
Arsénico			x	x					
			<i>fracción delgada (&lt;65 µm)</i>						
Yeso	x	xx	x	x	xxxx	xxx	xxxx	xxxx	
Jarosita						xxxx	xxx	xxxx	
Calcita	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xx				
Cuarzo	x	xx	xxx	xx	x	x			
Calcopirita	xx	xx		xx					
Antlerita						x	x	x	
Melanterita							xx	x	
Hematita								x	

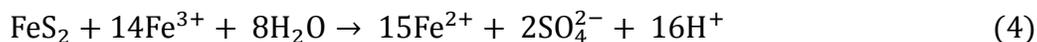
De acuerdo con Dold y Fondbote (2002), la generación del drenaje ácido es uno de los principales problemas que trae consigo la oxidación de la pirita en los depósitos de residuos de mina. Según Bigham and Nordstrom, (2000) este proceso se lleva a cabo en varias etapas, incluyendo la formación de productos secundarios metaestables como la ferrihídrita ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), schwertmanita ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ) y goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), y también de otros más estables como la jarosita ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Bernal *et al* (2007) describió el proceso de oxidación química del  $\text{FeS}_2$  con las siguientes reacciones:



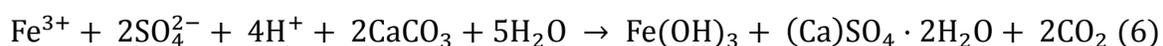
El  $\text{Fe}^{3+}$  formado en la reacción (2) se puede hidrolizar:



O puede oxidar a otros residuos de pirita y/o a sulfuros metálicos:



La presencia de  $\text{CaCO}_3$  en los residuos de mina neutraliza la acidez producida, la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  de manera rápida y facilita la precipitación del Fe. Finalmente, los sulfatos precipitan con Ca, formando  $\text{CaSO}_4$ .



El proceso de oxidación de la pirita, está condicionado por el volumen de agua que pueda existir en los depósitos; es decir, el clima es el factor esencial en la transformación de los residuos de mina. A razón de esto Dold y Fondbote, (2001) esquematizaron los procesos y transformaciones que ocurren en los depósitos de residuos de mina. En la Fig. 2.2, se presentan los procesos químicos que ocurren con la pirita en los depósitos de residuos. Se aprecia la formación de sales sulfatadas eflorescentes, formación de algunos

filosilicatos y en las condiciones que ocurren los procesos de neutralización con carbonatos y silicatos.

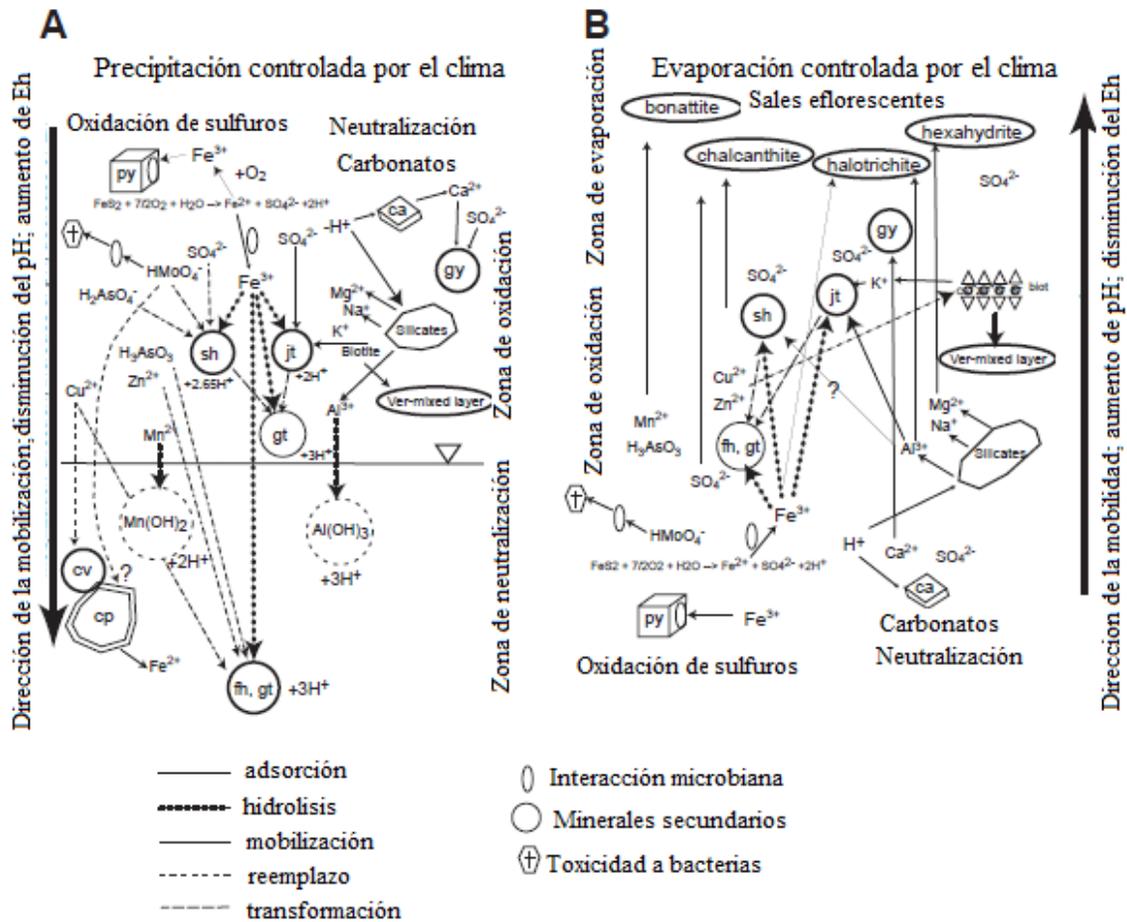


Fig. 2.2. Esquema del ciclo de elementos y transformación de la pirita en residuos de mina; donde py= pirita, gy= yeso, schwertmanita (sh), goethite (gt), jarrosita (jt) y ferrihidrita (fh) (Editado de Dold y Fondbote. 2001)

De acuerdo con Hammarstrom *et al.* (2004), en periodo de sequía se pueden producir costras gruesas de sales en la superficie a causa de los procesos de evaporación, donde la migración ascendente del agua por acción capilar es el proceso dominante (Dold, 1999). Mientras que tiempos de lluvia o alto contenido de humedad, la disolución las sales sulfatadas y la generación de drenaje ácido pueden tener a corto plazo, catastróficos efectos sobre los ecosistemas acuáticos (Keith *et al.*, 2001).

### **3.3. Contaminación con metales pesados en suelos superficiales de Zimapán**

En la Fig. 2.3, se observan los sitios de muestreo, señalando su ubicación geográfica y la concentraciones de Pb, Zn, Cu, Cd, Ni y Mn representadas en cada una de las cuatro clases de contaminación. Las muestras colectadas en la zona agrícola presentan las menores concentraciones, ubicando la mayor parte de las muestras en las clases C1 y C2. Mientras que las muestras de la zona urbana y urbana/agrícola presentan las concentraciones más elevadas y están agrupadas en las clases C3 y C4.

Las concentraciones de metales pesados en la clase C1 que se presentan en alta proporción son Cu con 55% y Ni con 67%; es decir, tienen un sólo presentan 24%, 13%, 4% y 1%, respectivamente. Por otro lado, la frecuencia de muestras ubicadas en las clases C2, C3 y C4 fueron las que muestran algún grado de contaminación; siendo las muestras de C3 y C4 las que mayor concentración de metales tienen. En la clase C2 (ligeramente contaminada) el metal con mayor frecuencia fue el Mn con 50%, otros están con 22% de Cd, 20% de Cu, 17% de Ni, 16% de Zn y 12% de Pb. Los metales en mayor proporción en la clase C3 (contaminada) son el Pb en 35%, el Zn en 52%, el Cd en 52% y Mn en 31% y el Cu y Ni en 17% y 16%, respectivamente. Por último, en la clase C4 (altamente contaminada), los metales con mayor proporción son el Pb en 49% y el Cd en 22% de las muestras, mientras que el Cu tiene 9%, Zn con 7%, Mn en 6% y Ni en 0%.

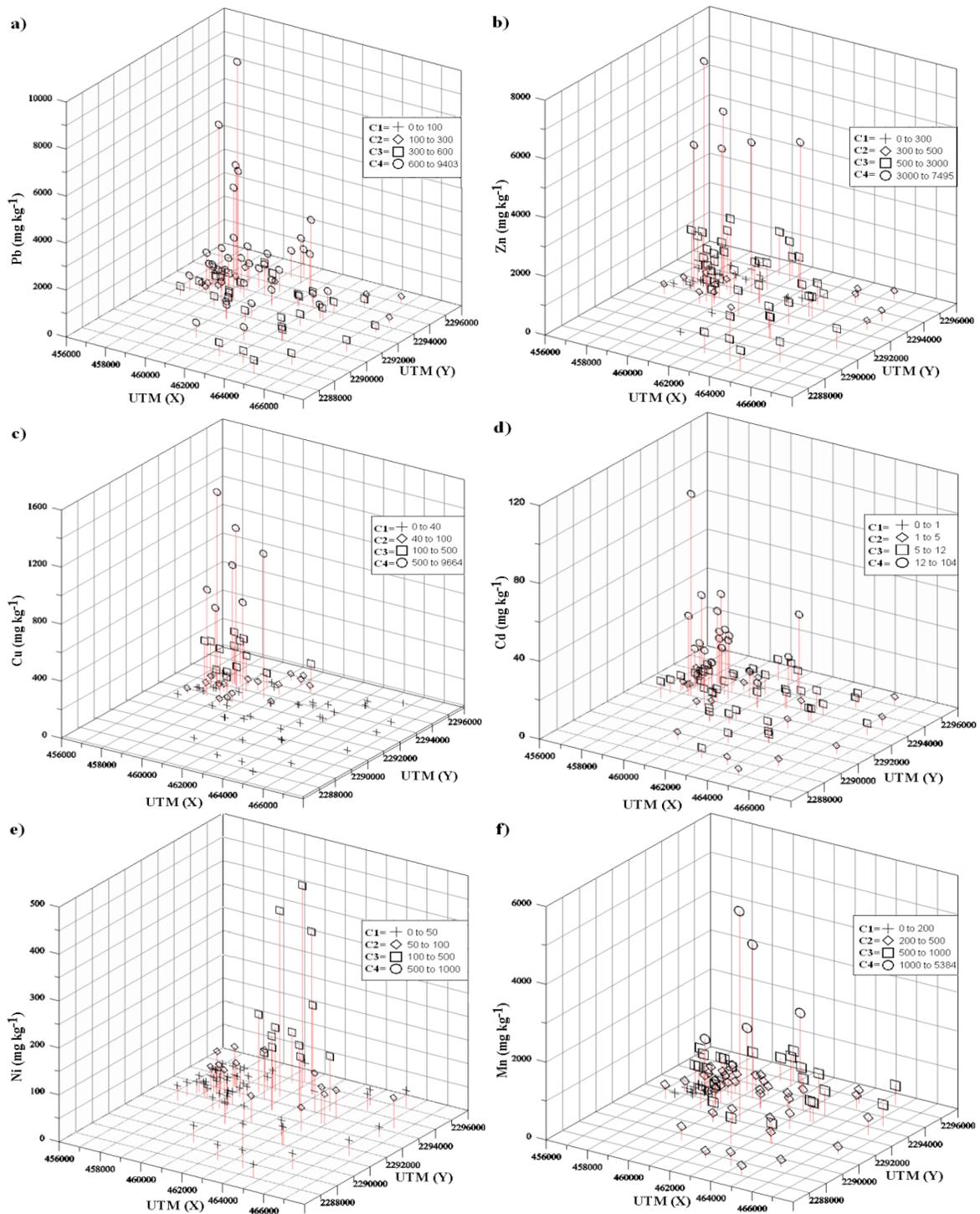


Fig. 2.3. Concentración de metales pesados totales en muestras superficiales de suelo en función de su posición geográfica en coordenadas UTM: a) plomo, b) zinc, c) cobre, d) cadmio, e) níquel y f) manganeso. Los símbolos varían dependiendo las clases C1, C2, C3 y C4

Con base en estos resultados es evidente que éstos suelos contaminados con metales pesados representan un riesgo a la salud, ya sea por ingestión directa de suelo, inhalación de partículas suspendidas o por contacto directo de la piel (RWQCB, 2007). Con respecto a esto, varias organizaciones como The Office of Environmental Health Hazard Assessment de EE.UU (OEHHA, 2009) y The Health Council de Australia (Imray y Langley, 2001) han considerado las vías de exposición, al investigar y establecer las concentraciones de metales pesados en el suelo que puede ser riesgosas para la salud humana, las cuales se han publicado en las normas ambientales (USEPA, 1996; NEPC, 2001).

### **3.4. Análisis geoestadístico**

#### **3.4.1. Análisis exploratorio y estadístico**

La concentración media para cada metal fue de 1 034 mg kg<sup>-1</sup> para Pb, 1 008 mg kg<sup>-1</sup> para Zn, 138 mg kg<sup>-1</sup> para Cu, 12 mg kg<sup>-1</sup> para Cd, 64 mg kg<sup>-1</sup> para Ni y 556 mg kg<sup>-1</sup> para Mn. Se presentó una alta variabilidad en la concentración de los metales en las 82 muestras; los coeficientes de variación (CV) que se encontraron fueron: 1.43 para Pb, 1.36 para Zn, 1.88 para Cu, 1.19 para Cd, 1.16 para Ni y 1.32 para Mn, los cuales fueron similares a los reportados por Dayani y Mohammadi (2010) y superiores a los reportados por Saby *et al.* (2006). El coeficiente de sesgo que se encontró en cada metal fue de 3.69 para Pb, 2.97 para Zn, 2.97 para Cu, 3.89 para Cd, 3.49 para Ni y 4.88 para Mn, lo que indica que en todos los metales presentan la distribución altamente sesgada con una cola larga a la derecha (King y Julstrom, 1982), lo cual indicó la existencia una fuerte violación de normalidad y por tanto, una posible afectación a la estructura del variograma y resultados del Kriging (Dayani y Mohammadi, 2010). La prueba de Shapiro-Wilk ( $\alpha=0.05$ ) confirmó la falta de normalidad en los datos y dado que en un estudio lineal geoestadístico es deseable contar con una distribución normal, fue necesaria la normalización de los datos de concentración (McGrath *et al.*, 2004).

Se aplicó una transformación con logaritmos naturales a los datos para eliminar el sesgo existente en las distribuciones de concentración de metales pesados. En la Fig. 2.4 se presentan histogramas donde se observa una notable disminución en el valor de los CV's y

del coeficiente del sesgo, además se observó una distribución normal en la mayoría de los metales. De acuerdo con Zhao *et al.* (2010) cuando el sesgo excede el 0.2 después de una transformación logarítmica se debe a la existencia de valores extremos en los datos, los cuales son un factor importante en el posterior análisis espacial.

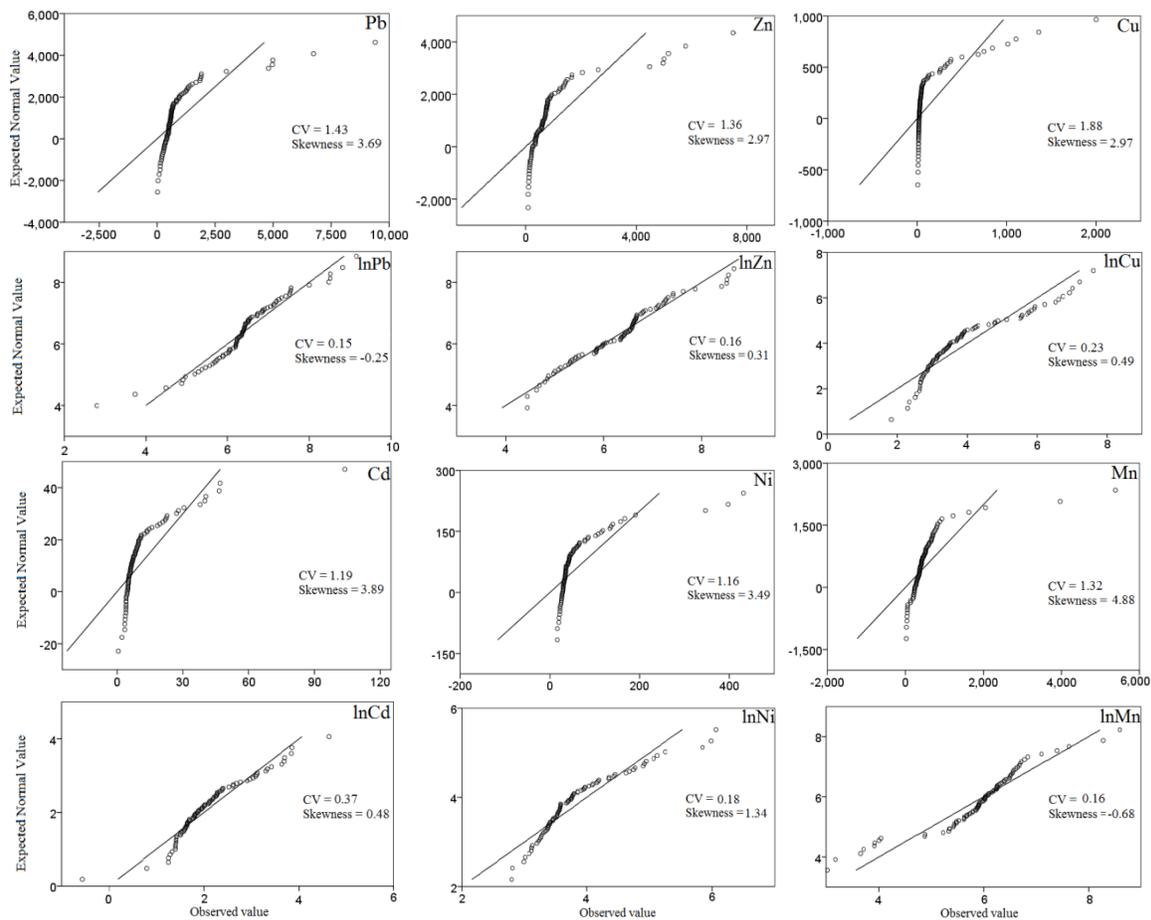


Fig. 2.4. Gráficas Q-Q (Cuanti-Cuantil) de la concentración de metales pesados en  $\text{mg kg}^{-1}$  y con transformación logarítmica

Por otra parte, se realizó una correlación de Pearson ( $\alpha = 0.05$ ) entre los datos de Pb, Zn, Cu, Cd Ni y Mn, incluyendo pH, CE, porcentaje de arena, limo, arcilla y MO. Estas últimas variables tuvieron una correlación muy baja e inversa a las concentraciones de metales pesados exceptuando a la CE y al porcentaje de arena que tuvieron una correlación ligeramente positiva con los metales ( $r = 0.1$  y  $0.2$  para porcentaje de arena y  $r = -0.07$  a  $0.5$  a la CE). En cambio, se observó que la correlación entre los metales pesados fue directa y muy fuerte, tal fue el caso entre Zn y Cu ( $r = 0.84$ ), Pb y Zn ( $r = 0.70$ ), Zn y Cu ( $r = 0.74$ ),

Pb y Cd ( $r = 0.49$ ) y Pb y Cu ( $r = 0.58$ ), lo cual indica una distribución muy parecida o probablemente de un mismo origen (Dayani y Mohammadi, 2010). Caso contrario sucedió con el Ni y el Mn cuyas correlaciones fueron directas pero muy bajas, lo cual sugiere que su distribución no tiene relación con otros metales, incluso entre ellos (Cuadro 2.4).

Cuadro 2.4. Coeficientes de correlación entre los metales pesados y algunas propiedades del suelo

Variable	lnpH	lnEC	lnClay	lnSilt	lnSand	lnOM	lnPb	lnZn	lnCu	lnCd	lnNi	lnMn
lnpH	1.00											
lnEC	-0.84	1.00										
lnClay	0.11	-0.18	1.00									
lnSilt	0.02	-0.07	0.31	1.00								
lnSand	-0.08	0.16	-0.85	-0.76	1.00							
lnOM	0.01	-0.13	-0.03	0.26	-0.12	1.00						
lnPb	-0.11	0.26	-0.14	-0.01	0.10	0.03	1.00					
lnZn	-0.28	0.44	-0.18	-0.17	0.21	-0.08	0.70	1.00				
lnCu	-0.15	0.36	-0.23	-0.23	0.28	-0.04	0.58	0.84	1.00			
lnCd	-0.34	0.50	-0.18	-0.08	0.17	-0.03	0.49	0.74	0.71	1.00		
lnNi	0.03	-0.07	-0.05	-0.17	0.13	0.22	0.12	0.12	0.08	0.01	1.00	
lnMn	0.05	0.00	-0.15	-0.21	0.21	-0.14	0.08	0.27	0.21	0.05	0.21	1.00

### 3.4.2. Análisis espacial

El grado de continuidad y dependencia espacial fue efectuado mediante una aproximación geoestadística, para lo cual se realizaron variogramas de Pb, Zn, Cu, Cd (Fig. 2.5). Se encontró una ligera tendencia a un comportamiento anisotrópico en alguna de las direcciones de los variogramas; no obstante, fue poco perceptible por lo que todos fueron analizados como isotrópicos. Los variogramas obtenidos resultaron un tanto erráticos, se presentaron con una forma de dientes de sierra, lo cual de acuerdo con Jiménez y Chica (1992) indica una dificultad para determinar la continuidad espacial de la variable. Sin embargo, a pesar de este comportamiento, se pudo apreciar la estructura espacial en los variogramas, lo cual fue importante para poder ajustar el semivariograma empírico a los modelos teóricos esférico y gaussiano, y poder así estimar sus componentes: Efecto Pepita ( $C_0$ ), Meseta ( $C + C_0$ ) y rango. Los metales como el Pb, Cu, Cd y Mn tuvieron un

comportamiento muy similar, todos ellos fueron ajustados a un modelo esférico; mientras tanto el Ni se ajustó a un modelo gaussiano.

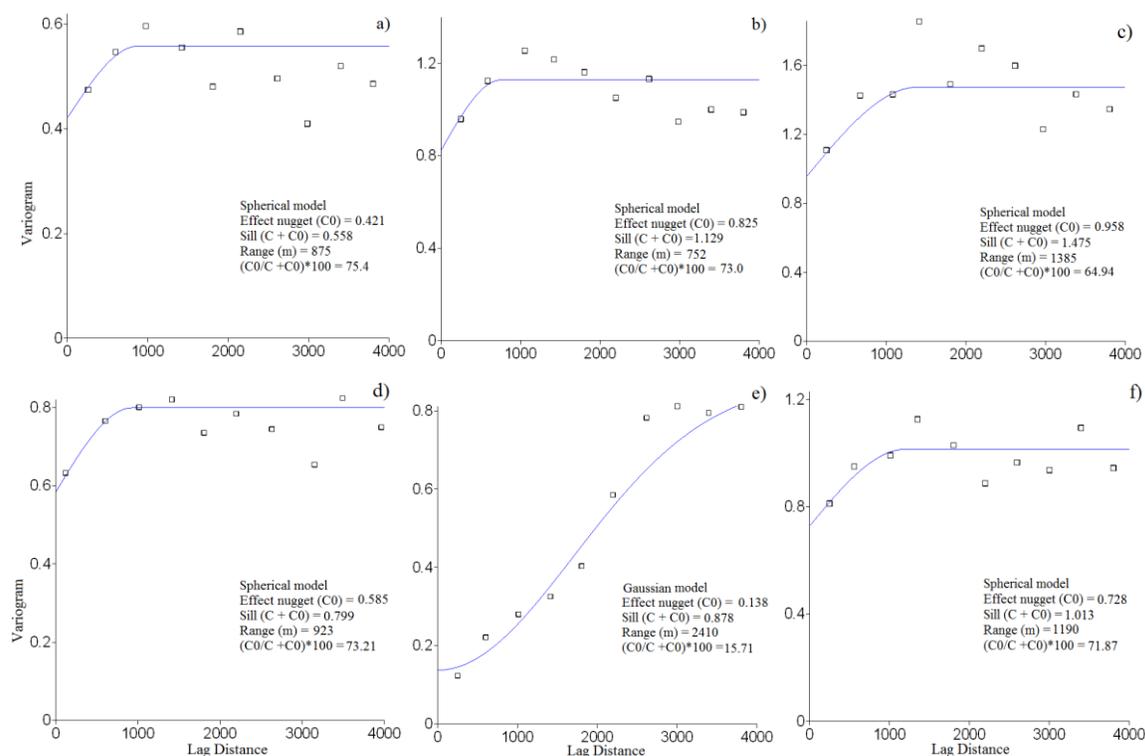


Fig. 2.5. Variogramas de la concentración logarítmica de metales pesados en el suelo superficial de Zimapán. Se presenta el variograma experimental (puntos) y el modelo teórico calculado (línea)

Algunas de las causas por la que se pudo observar un comportamiento errático en los variogramas están: el muestreo que no se realizó en forma de malla regular, sino en un patrón no simétrico. El número de muestras que se colectó pudieron no ser suficientes para la escala estudiada, la alta variabilidad que se presentó en los diferentes metales y la falta de normalidad en algunas distribuciones (Jiménez y Chica, 1992). Sin embargo, aunque todas éstas variables pudieron influir, se observó que los variogramas con mayor ruido se presentaron en los análisis geoestadísticos de metales, que tuvieron una mayor variación en la distribución de los datos, y dado que en los parámetros del suelo y en Ni no se presentó este comportamiento, sino que se presentó un comportamiento gaussiano, se asume que el comportamiento no paramétrico fue la principal responsable del ruido presentado en la estructura espacial de los variogramas.

Para definir el grado de dependencia espacial diversos autores (Hu *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2010) han empleado el procedimiento propuesto por Cambardella *et al.* (1994), que es la razón entre la varianza del efecto pepita (ruido) con la variación total (meseta) multiplicado por 100. De modo que si la relación de la clase de espacio es inferior al 25%, la variable se considera con dependencia espacial fuerte, mientras que si varía entre 25% y 75% la dependencia espacial es moderada y si es mayor a 75% la dependencia espacial es débil. De acuerdo con esto, el Pb, Cu, Cd, Zn y Mn presentaron una dependencia espacial entre moderada y débil, en razón cercana a 75%; mientras que el Ni presentó una dependencia espacial fuerte con una razón menor a 25%.

Para establecer el grado de correlación espacial entre las variables, Dayani y Mohammadi (2010) compararon los rangos obtenidos en su variograma; siendo los más similares los que mayor correlación espacial presentan. De menor a mayor los rangos se presentaron: Zn<Pb<Cd<Mn<Cu<Ni, éste último tuvo el rango o alcance más grande con 2 410 m, con este metal además se observó una distribución diferente al resto y dado que mostró una estructura del variograma similar con los parámetros físicos del suelo presentados, se asume que la principal influencia que éste metal tiene es un origen natural. Caso contrario se observó con Pb, Cu, Mn y Cd con rangos de 752, 875, 923, 1 190 y 1 385 m, respectivamente, rangos muy estrechos que asumen una correlación espacial fuerte entre sí (Hu *et al.*, 2006), y dada la alta variabilidad presentada, se sugiere que la distribución de estos metales tiene un origen en común ocasionado por el depósito atmosférico.

### **3.4.3. Interpolación espacial y uso de los SIG's para evaluar la dispersión de metales pesados en los suelos superficiales de Zimapán**

En la Fig. 2.6 se presentan los mapas de dispersión generados a partir del modelo del kriging, donde cada metal es referido a su concentración ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), a su clasificación en una de las cuatro clases de contaminación (C1, C2, C3 y C4) y grado de alteración dentro del rango de muestreo a partir del PCR correspondiente a la zonas urbana, urbana /agrícola y agrícola.

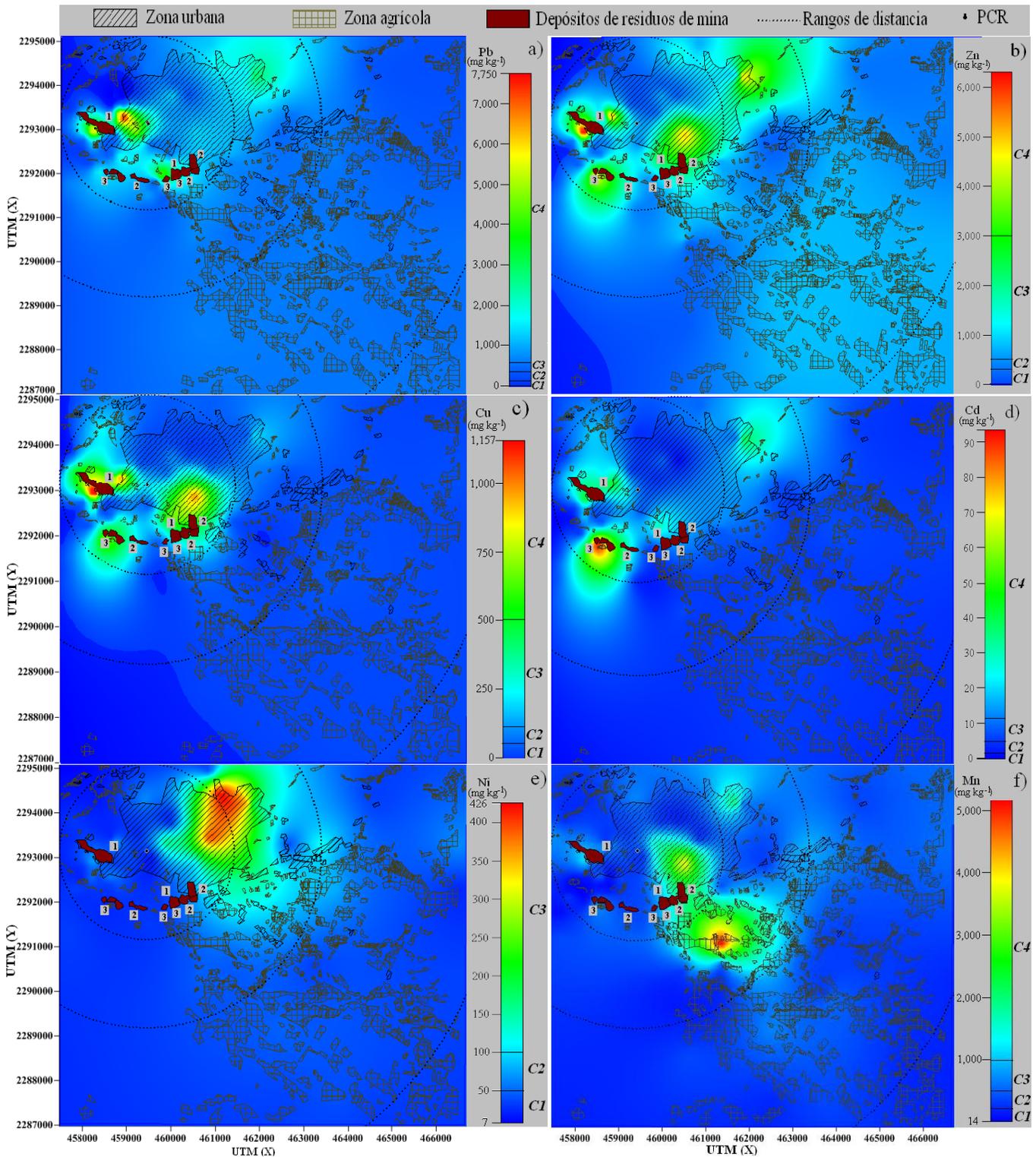


Fig. 2.6. Mapas de dispersión de contaminantes bajo el modelo de Kriging para la distribución de metales pesados de Pb, Zn, Cu, Cd, Ni y Mn; los números en los residuos de mina representan su grado de alteración

Las zonas con mayor concentración de metales pesados se ubican principalmente en la zona urbana dentro del radio de 2 km a partir del PCR. Mientras que el Pb, Zn, Cu y Cd mostraron un comportamiento de distribución espacial similar entre ellos, con mayor concentración en suelos cercanos a depósitos de residuos, ubicados al noreste del PCR entre 2 a 4 km de distancia. Por otra parte, el Ni y el Mn mostraron diferentes patrones de distribución, el primero se localiza hasta los 4 km de distancia con dirección Noreste-Sureste; mientras que las máximas concentraciones de Mn se ubican entre 2 y 4 km con dirección Este-Sureste a partir del PCR afectando la zona urbana/agrícola.

Los depósitos de residuos de mina poco intemperizados (Nueva Pal y Santa María) son la fuente de dispersión de contaminantes por vía eólica hacia los suelos contiguos, ya que entre los residuos transportados se encuentran minerales como piritita, arsenopiritita, galena, esfalerita (Moreno-Tovar *et al.*, 2009). El ANDEVA en bloques generalizado ( $\alpha=0.05$ ) indico que existe diferencia significativa del contenido de metales de los diferentes depósitos ( $Pr<.0001$ ), pero no en los tres distintos grados de intemperismo ( $Pr<.0625$ ); aunque se observa en los mapas de dispersión que existen altas concentraciones de Pb, Cd, Zn y Cu en suelos cercanos a los residuos con grado 3 de alteración, sugiere que el problema de contaminación en Zimapán es un problema histórico (Armienta *et al.*, 2003) y todos los depósitos de residuos han contribuido en la contaminación de los suelos que en alguna etapa de su historia fueron dispersados por efecto eólico en tiempos anteriores cuando no estaban intemperizados.

En el Cuadro 2.5 se reportan las superficies contaminadas con metales pesados para cada clase de contaminación. La zona urbana, que cubre una superficie de 7.02 km<sup>2</sup>, registró altas concentraciones de metales pesados, al presentar áreas hasta de 7.00, 5.36, 4.24, 6.61, 3.55 y 5.38 km<sup>2</sup> contaminada con Pb, Zn, Cu, Cd, Ni y Mn clasificados en las clases C3 y C4, respectivamente. Las superficies menos contaminadas fueron de 0.01, 1.65, 2.77, 0.40, 2.47 y 2.63 km<sup>2</sup> con Pb, Zn, Cu, Cd, Ni y Mn en las clases C1 y C2, respectivamente.

Cuadro 2.5. Superficie contaminada con metales pesados por clase de concentración

Metal	Clases de concentración			
	C1	C2	C3	C4
	<i>Área contaminada en zona urbana (km<sup>2</sup>)</i>			
Pb	0.00	0.01	0.82	6.18
Zn	0.40	1.25	5.02	0.34
Cu	1.06	1.71	2.76	1.48
Cd	0.00	0.40	3.88	2.73
Ni	1.64	1.83	3.55	0.00
Mn	0.02	2.61	2.03	2.35
	<i>Área contaminada en zona agrícola (ha)</i>			
Pb	6.56	47.96	885.06	172.66
Zn	15.25	210.11	885.64	1.24
Cu	1064.75	3.20	40.77	3.52
Cd	0.00	379.98	694.51	33.45
Ni	0.00	898.33	182.59	31.32
Mn	4.77	729.92	246.57	130.98

Por otra parte, dentro de la zona agrícola (1 112 ha), las concentraciones de metales pesados abarcan superficies hasta de 1 058, 887, 44, 728, 186, 378 has contaminadas con Pb, Zn, Cu, Cd, Ni y Mn respectivamente; agrupadas en las clases C3 y C4. Las superficies de 55, 225, 1 068, 380, 898 y 735 ha se ubican con un nivel de concentración de metales en C1 y C2 para Pb, Zn, Cu, Cd, Ni y Mn respectivamente. Las concentraciones de los seis metales pesados sobrepasan los valores normales para suelos no contaminados, cuyos valores anómalos pueden deberse tanto a causas naturales como antropogénicas (Navarro-Aviño *et al.*, 2007). Sin embargo, a pesar de que las causas naturales son factor que contribuye en las altas concentraciones del suelo (Urushadze *et al.*, 2007), es evidente la influencia de los depósitos de residuos de mina en la contaminación de los suelos independientemente del grado de alteración que presentan.

Gran parte de la dispersión de la contaminación con metales pesados en los suelos es atribuida al arrastre eólico, debido a la amplia distribución alcanzada, en la Fig. 2.7, se presentan los centroides planimétricos de las áreas contaminadas con metales en la zona urbana para cada una de las cuatro clases de contaminación, donde se observa que la dirección que mostraron las clases más contaminadas (C3 y C4), se encuentra a un azimut de 30-65° a partir del PCR de residuos de mina. Todos los metales pesados muestran similitud en la dirección y distancia, aunque el Pb y el Mn muestran una mayor amplitud en

los diagramas; las clases menos contaminadas se ubican en una dirección de 280-285°, incluso el Mn extiende su centroide de la C3 a un azimut de 93°.

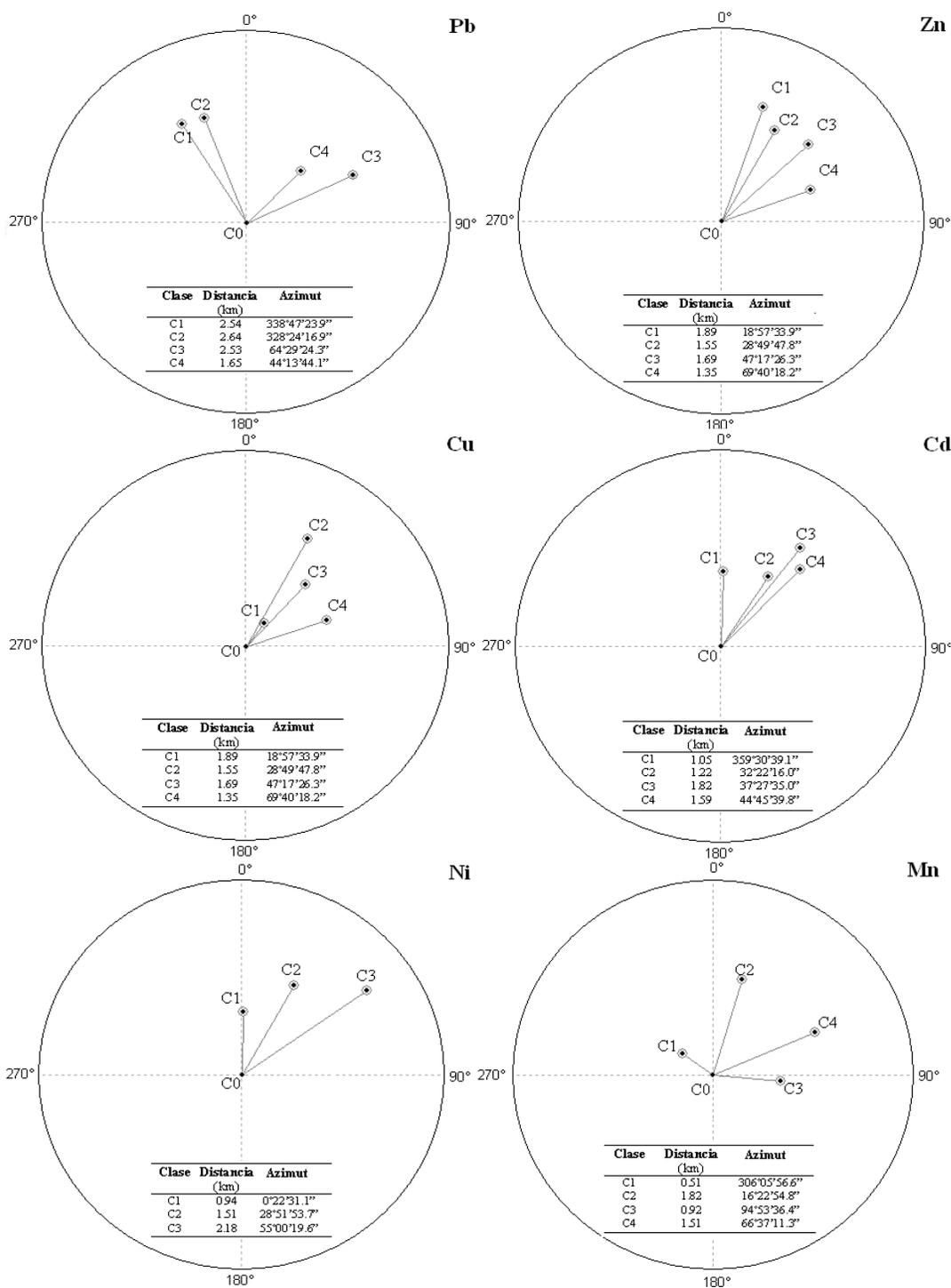


Fig. 2.7. Centroides planimetricos de las áreas contaminadas con metales pesados en las cuatro clases de contaminación

Evidentemente, no se cuenta con información suficiente para comprobar el origen de los metales pesados en las áreas más contaminadas; sin embargo, debido a la alta concentración de metales contenidos en los residuos de mina, es altamente probable que estos sean la fuente principal de la contaminación. Incluso, al comparar los datos con la dirección de los vientos reportada por el Servicio Meteorológico Nacional (SMN, 2011) se encontró que las zonas más contaminadas coinciden con la dirección de los vientos en los meses de enero a junio, esta es la época con menor humedad y por tanto, más susceptibles al arrastre eólico (Dold y Fontboté, 2002). Incluso en algunos lugares, se han reportado concentraciones de  $1\,500\text{ mg kg}^{-1}$  de Pb a una distancia de 3 km a partir de depósitos residuos de mina en San Luis Potosí, México (Mejía *et al.*, 1999). Además, se atribuyó la contaminación de  $4\,000\text{ km}^2$  con metales pesados de suelos agrícolas en Inglaterra a los residuos de mina (Thornton, 1995).

#### **IV. CONCLUSIONES**

Debido a la concentración elevada de metales pesados, los depósitos de residuos de mina de Zimapán presentan condiciones importantes de riesgo para la salud pública. Su distinto grado de intemperismo ocasiona la que puedan contaminar por dispersión eólica, arrastre hídrico y generación de lixiviados ácidos.

Se encontraron concentraciones de Pb, Zn, Mn, Cd en suelo, por encima de los valores límites en las normas ambientales nacionales e internacionales, siendo una posibilidad constante de riesgo a la salud humana. Los suelos con mayor concentración de metales pesados, se ubicaron en áreas aledañas a los depósitos de residuos de mina, cubriendo la zona urbana y un radio de 4 km a partir del PCR.

Los patrones de distribución de Pb, Zn, Cu y Cd son muy similares: se observó alta concentración de metales pesados en dirección Norte-Este, coincidente con la dirección de las ráfagas de viento en la época de sequía y de mayor susceptibilidad de los residuos de mina para ser dispersados, pero inversa con el Ni y el Mn que mostraron patrones de dispersión distintos al resto de los metales y entre sí, indicando la posibilidad de una fuente de aportación distinta a los residuos de mina.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada a uno de los autores. Este trabajo parcialmente financiado por el Collaborative Research Grant Program. 2009-021, México-Texas. Se reconoce a los M. en C. Jaime Cruz Díaz y Patricio Sánchez Guzmán por las facilidades otorgadas para el análisis químico y mineralógico respectivamente, en los laboratorios a su cargo.

## V. LITERATURA CITADA

- Adriano, D.C. 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. *Springer-Verlag*, New York.
- Alloway, B.J. 1995. Heavy Metals in Soils. 2nd Edition. *Blackie Academic & Professional*, London.
- Bernal, M.P., R. Clemente, S. Vazquez y D.J. Walker. 2007. Aplicación de la fitorremediación a los suelos contaminados por metales pesados en Aznalcóllar. *Ecosistemas*. 2: 68–82.
- Beyer, W.N. 1990. Evaluation Soil Contamination. United States Fish and Wildlife Service, *Biological Report*. 90 (2).
- Bigham, J.M., and D.K. Nordstrom. 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (Eds.), Sulfate Minerals— Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 40: 351–403.
- Boussen, S., A. Sebei, M. Soubrand-Colin, H. Bril, F. Chaabani, and S. Abdeljaouad. 2010. Mobilization of lead-zinc rich particles from mine tailings in northern Tunisia by aeolian and run-off processes. *Bulletin de la Société Géologique de France*. 181: 459–471.
- Cambardella, C.A., T.B. Moorman, J.M. Novak, T.B. Parkin, D.L. Karlen, R.F. Turco, and A.E. Konopka, 1994. Field scale variability of soil properties in central Iowa soils. *Soil Soil Science Society of America Journal*. 58: 1501–1511.
- Cárdenas, V.J. 1992. Monografía Geológico-Minera del Estado de Hidalgo. Secretaria de Energía Minas e Industria Paraestatal, Subsecretaria de Minas e Industria básica. *Consejo de Recursos mineros*. Pub. M-3e. Hidalgo, México. 96 p.

- Dayani, M., and J. Mohammadi. 2010. Geostatistical Assessment of Pb, Zn and Cd Contamination in Near-Surface Soils of the Urban Mining Transitional Region of Isfahan, Iran. *Pedosphere*. 20(5): 568–577.
- Diodato, N., and M. Ceccarelli. 2005. Geographical Information Systems and Geostatistics for Modelling Radioactively Contaminated Land Areas. *Natural Hazards*. 35(2): 229–242.
- Dold, B., 1999. Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting—implications for acid mine drainage and element mobility. *Terrestrial Environment*. 18: 219–230.
- Dold, B., and L. Fontboté. 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. Special Issue. " Geochemical studies of Mining and the Environment". *Journal of Geochemical Exploration*. 74(1-3): 43–55.
- Dold, B., and L. Fontboté. 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu Au deposits from Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*. 189: 135–163.
- Flores, M., L.L. Jiménez, S.X. Madrigal, F. Moncayo, and T.F. Takaki, 1971. Mapa y descripción de los tipos de vegetación de la República Mexicana. SRH. *Dirección de Agrología*. 59 p.
- Franco, C., A. Soares, and J. Delgado, 2006. Geostatistical modelling of heavy metal contamination in the topsoil of Guadiamar river margins (S. Spain) using a stochastic simulation technique. *Geoderma*. 136: 852–864.
- Gee, G.W., and J.W. Bauder. 1986. Particle size analysis. In Klute, A. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. Part 1. Physical and Mineralogical Methods. 2nd Edition. *Agronomy Monograph 9*. ASA and SSSA, Madison, WI. pp. 404–407.

- Gutiérrez-Ruiz, M., F.M. Romero, y G. González-Hernández, 2007. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 24(2): 170–84.
- Hu, K., F. Zhang, H. Li, F. Huang, and B. Li. 2006. Spatial Patterns of Soil Heavy Metals in Urban-Rural Transition Zone of Beijing. *Pedosphere*. 16(6): 690–698.
- Imray, P., and A. Langley. 2001. Health-based Soil Investigation Levels. Paragon Printers, 13–15 Wiluna Street, Fyshwick ACT 2609. 23 p.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). 2011. Digital Data and maps of Mexico. Retriev from [www.inegi.gob.mx/inegi/default.asp](http://www.inegi.gob.mx/inegi/default.asp).
- Jiménez, E.R., y O.C. Chica. 1992. Análisis de la continuidad espacial de datos hidrogeoquímicos: comparación de diferentes estimadores de la función variograma. *Revista de Estudios Geológicos*. 152: 145–52.
- Juang, K.W., W.J. Liao, T.L. Liu, L. Tsui, and D.Y. Lee. 2008. Additional sampling based on regulation threshold and kriging variance to reduce the probability of false delineation in a contaminated site. *Science of the Total Environment*. 389: 20–28.
- Kabata-Pendias, A., and H. Pendias. 1992. Trace Elements in Soils and Plants. 2nd Edition. *CRC Press*, Boca Raton, FL.
- Keith, D.C., Runnells, D.D. Esposito, K.J. Chermak, J.A. Levy, D.B. Hannula, S.R. Watts, and L. Hall. 2001. Geochemical models of the impact of acidic groundwater and evaporative salts on Boulder Creek at Iron Mountain, California. *Applied Geochemical*. 16: 947–961.
- King, R.S., and B. Julstrom. 1982. Applied Statistics Using the Computer. Sherman Oaks, California: *Alfred Publishing Company*. 460 p.
- Komnitsas, K., and K. Modis. 2009. Geostatistical risk estimation at waste disposal sites in

- the presence of hot spots. *Journal of Hazardous Materials*. 164(2-3): 1185–1190.
- Lee, S.W., B.T. Lee, J.Y. Kim, K.W. Kim, and J.S. Lee. 2006. Human risk assessment for heavy metals and as contamination in the abandoned metal mine areas, Korea. *Environmental Monitoring and Assessment*. 119(1-3): 233–244.
- Lin, Z. 1997. Mobilization and retention of heavy metals in mill tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Science of the Total Environment*. 198: 13–31.
- McGraph, D., C.S. Zhang, and O. Carton. 2004. Geostatistical analyses and hazard assessment on soil lead in Silvermines, area Ireland. *Environmental Pollution*. 127: 239–248.
- Méndez, M., and M.A. Armienta. 2003. Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, Mexico. *Geofísica Internacional*. 42: 131–140.
- Mejía, J., L. Carrizales y V.M. Rodríguez, 1999. Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras. *Salud pública de México*. 41(2): 132–140.
- Melgarejo J.C., J.A. Proenza, S. Galí y X. Llovet. 2010. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 62 (1): 1–23.
- Moreno-Tovar, R., L. Barbanson, and O. Coreño. 2009. Mineralogical neoformation in mining residues (tailings) at the mining district Zimapán, state of Hidalgo, Mexico. *Minería y Geología*. 25 (2): 1–31.
- Moreno-Jiménez, E., J.M. Peñalosa, R. Manzano, R.O. Carpena-Ruiz, R. Gamarra, and E. Esteban. 2009. Heavy metals distribution in soils surrounding an abandoned mine in NW Madrid (Spain) and their transference to wild flora. *Journal of Hazardous Materials*. 162(2-3): 854–859.

- Navarro-Aviñó, J.P., I. Aguilar-Alonso y J.R. López-Moya. 2007. Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas*, 16 (2): 10–25.
- NEPC (National Environmental Protection Council), 1999. Guideline on Ecological Risk Assessment: Adelaide, Australia, Nat. Environ. P. C., Schedule B (5): 52 p.
- Nelson, D.W., and L.E. Sommers. 1982. Total carbon and organic matter. *In*: Woodwell, G.M. (ed). *Methods of Soil Analysis Part 3 — Chemical Methods. Soil Science Society of America*. 5: 961–1010.
- NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio.
- Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA), 2009. Revised California Human Health Screening Levels for Lead. Office of Environmental Health Hazard Assessment. Integrated Risk Assessment Branch. *Cal. Environmental Protection Agency*.
- Ongley, L.K., L. Sherman, A. Armienta, A. Concilio, and C.F. Salinas, 2007. Arsenic in the soils of Zimapan, Mexico. *Environmental pollution*. 145(3): 793–799.
- Palmer, R.G. 1979. Manual de laboratorio. Libros y editoriales S.A. México D.F. 158p.
- Raisz, E. 1964. Landforms of Mexico (chart). Geography Branch of the Naval Research. 2° ed. *Cambridge, Mass. USA*.
- Randell, B.J. 2008. Ordenamiento ecológico territorial regional en los municipios donde se ubica el Parque Nacional Los Mármoles. Consejo Estatal de Ecología. *Informe final SNIB-CONABIO* proyecto No. DQ006. México D. F.
- Romero, F.M., M.A. Armienta, and G. González-Hernández. 2007. The solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings

- impoundment, Taxco, México. *Applied Geochemical*. 22: 109–127.
- Romero, F.M., M.A. Armienta y M. Eugenia. 2008. Factores geológicos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 24 (2): 43–54.
- RWQCB (Regional Water Quality Control Board), 2007. Screening for Environmental Concerns at Sites With Contaminated Soil and Groundwater. California Environmental Protection Agency. Reg. W. Q. C. B., San Francisco Bay Area Region.
- Saby, N., D. Arrouays, L. Boulonne, C. Jolivet, and A. Pochot. 2006. Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France. *Science of the Total Environment*. 367: 212–221.
- SGM (Servicio Geológico Minero), 2011. Inventario Minero de la Republica Mexicana. Retriev from <http://mapserver.sgm.gob.mx/website/inventarios/viewer.htm>.
- SMN (Servicio Meteorológico Nacional). 2011. Datos meteorológicos de la estación meteorológica automatizada (EMA) ubicada en el municipio de Zimapán. Retriev from <http://smn.cna.gob.mx/emas/>.
- Sezgin, N., H. Kurtulus, G. Demir, S. Nemlioglu, and C. Bayat, 2003. Determination of heavy metal concentrations in street dust in Istanbul E-5 highway. *Environment International*. 29: 979–985.
- Soil Survey Staff, 1975. Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys, USDA-SCS Agric. Handbook. 436. Appendix: Tests of organic materials. U.S. Govt. Print. Office, Washington, DC. 483 p.
- Struijs, J., D. Van de Meent, W. Peijnenburg, M. Van den Hoop, and T. Crommentuijn, 1997. Added risk approach to derive maximum permissible concentrations for heavy metals: How to take into account the natural background levels? *Ecotoxicology and*

*Environmental Safety*. 37: 112–118.

Thornton, I. 1993. Environmental geochemistry and health in the 1990's: a global perspective. *Applied Geochemical*. 2: 203–210.

Thornton, I. 1995. Sources and pathways of arsenic in south-west England: health implications, in: Chappell, W. (ed.), *Exposure and Health Effect of Arsenic*. *University of Missouri*. 13: 93–103.

Urushadze, T.F., G.O. Ghambashidze, W.H. Blum, and A. Mentler 2007. Soil Contamination with Heavy Metals in Imereti Region. *Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences*. 175 (1): 122–130.

USEPA (U. S. Environmental Protection Agency). 1994. Acid Mine Drainage Prediction. Technical Document. U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C. *USEPA Rep. EPA 530/R-94/036*. NTIS PB94-20182.

USEPA (U. S. Environmental Protection Agency), 1996. Soil Screening Guidance. Technical Background. Document. U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C. *USEPA Rep. 540/R-95/128*.

Villaseñor, C.M., C.A. Gómez, J.L. Medina, E. Condliffe y S.C. Lozano. 1987. Boulangerita de la chimenea Las Animas, Zimapán, Estado de Hidalgo: Mineralogía y Metalogenia. *Boletín de Mineralogía*. 3: 1–30.

Zhao, Y, Z. Wang, W. Sun, B. Huang, X. Shi, and J. Ji. 2010. Spatial interrelations and multi-scale sources of soil heavy metal variability in a typical urban–rural transition area in Yangtze River Delta region of China. *Geoderma*. 156(3-4): 216–227.

## Capítulo III

### ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN CON METALES PESADOS EN LOS SUELOS URBANOS DE ZIMAPÁN, HIDALGO

#### RESUMEN

El estudio realizado en los suelos de Zimapán, concluyó que la mayor parte de la concentración de metales pesados (MP) se debe a la dispersión eólica de residuos de mina. Los objetivos de este trabajo fueron: a) distinguir el contenido de metales pesados de origen geogénico del derivado de la actividad humana evaluando suelo, roca y residuos de mina, b) evaluar la tasa de dispersión eólica de los residuos de mina y c) conocer el grado de contaminación usando el índice de geoacumulación y el factor de enriquecimiento como indicadores. Se colectaron 15 muestras superficiales y 16 verticales (8 en cada perfil de 1.20 m de profundidad) en el depósito de residuos de mina; de las muestras superficiales, se hizo una compuesta y se fraccionó por tamaño de partícula. El muestreo para suelo fue diseñado en forma radial (0-750, 750-1 500 y 1 500-2 500 m de distancia a partir de los jales Santa María (JSM); y cada muestra se obtuvo en cada intercepción cartesiana a 0-5, 5-10, 10-15 y 15-20 cm de profundidad. El material geológico se colectó después de los 20 cm. Se determinó el contenido de MP y calculó la tasa de transporte eólico de los residuos de mina. Los resultados indican que los residuos de mina presentaron altas concentraciones de MP y pueden ser arrastrados hasta  $0.2727 \text{ kg ms}^{-1}$  según la ecuación de Bagnold. En suelo se encontró  $5\,596 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb,  $7\,111 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn,  $253 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu,  $1\,590 \text{ mg kg}^{-1}$  de Mn,  $49 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd,  $67 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ni, y  $73\,560 \text{ mg kg}^{-1}$  de Fe. De acuerdo al análisis de componentes principales hubo una asociación entre Zn, Cu, Cd, Mn y Fe, con CE; entre Pb con MO y  $\text{CO}_3^{2-}$ , entre Ni con  $\text{CO}_3^{2-}$ . Se identificó a la calcita y lutita como el material de origen de los suelos, los cuales reportaron bajas concentraciones de metales. El FE y el Igeo reflejaron una importante influencia antropogénica, ya que los niveles encontrados en el material geológico fueron sobrepasados por la concentración de MP registrada en la mayoría de los sitios muestreados.

## I. INTRODUCCIÓN

Los suelos contienen de manera natural metales pesados por lo que en raras ocasiones causan problemas ambientales y de salud pública. No obstante, algunas actividades humanas pueden incrementar los metales pesados (MP) en algunos suelos, hasta valores tóxicos para plantas, animales y seres humanos (Grzebisz *et al.*, 2002). En suelos urbanos, debido al depósito atmosférico, se han reportado altas concentraciones de metales y metaloides, los cuales se han asociado con diversas enfermedades en la población a causa de la ingestión de suelo e inhalación polvo (Tong-Bin *et al.*, 2005).

Es común analizar el nivel de contaminación de un suelo cuando este se compara con valores establecidos en las normas ambientales; sin embargo, cuando no se conoce la concentración natural o concentración del fondo geológico (CFG), se puede incurrir en error al sobre o subestimar el grado de contaminación (Chipres *et al.*, 2009). Uno de los métodos para evaluar las CFG es analizar el horizonte C, con lo cual se puede tener una aproximación del contenido natural de MP (Reimann *et al.*, 2005). Los suelos son ligeramente enriquecidos con MP por los procesos pedogenéticos, sin embargo el intemperismo del material parental condiciona su contenido (Fleige y Hindel, 1987). Kabata-Pendias y Pendias (1994) reportaron concentraciones de MP en distintos tipos de roca, de las cuales, las máficas son las de mayor contenido, seguido de las ultramáficas con valores de concentración intermedias y por último las sedimentarias y calizas de menor concentración.

La evaluación de un sitio consiste en distinguir la cantidad de contaminantes que son aportados por las actividades humanas, y los aportados por el material geológico (Salminen y Tarvainen, 1997; Chipres *et al.*, 2009). Una manera de hacerlo es mediante el uso de algunos indicadores como: el factor de enriquecimiento, que consiste en medir la relación entre la cantidad de metal en una muestra de suelo contaminada entre la concentración conocida en una muestra de referencia no contaminada (Abraham y Parker, 2008), o bien por el índice de geoacumulación, que se usa para evaluar la contaminación en ambientes acuáticos marinos y terrestres (Tijani *et al.*, 2009). Para tal fin, también se usan el índice de

Nemero (Guo-li *et al.*, 2008), índice de carga de contaminación propuesto por (Tomlison *et al.*, 1980) y el de grado de contaminación, entre algunos otros (Hakanson, 1980).

La zona urbana de Zimapán además de ser afectada por los factores antes mencionados, es contaminada por la dispersión de residuos de mina, cuyos depósitos se ubican en oposición a los vientos dominantes (Randell, 2008). Moreno-Tovar *et al.* (2008) reportaron concentraciones elevadas de MP hasta 38 700 mg kg<sup>-1</sup> de As; 16 000 mg kg<sup>-1</sup> de plomo; 22 400 mg kg<sup>-1</sup> de zinc; 1 750 mg kg<sup>-1</sup> de cadmio; 182 mg kg<sup>-1</sup> de níquel y 990 mg kg<sup>-1</sup> de cobre en uno de los depósitos de residuos. Por otra parte, no se debe descartar la presencia de MP de origen geológico, que de acuerdo con el INEGI (2009) los suelos de la zona urbana son originados en su mayor parte por rocas sedimentarias del Paleógeno y en menor medida por ígneas extrusivas del Neógeno.

Por otro lado, estudios previos realizados en Zimapán han sido enfocados a la contaminación del agua con arsénico (Ongley *et al.*, 2007), de toxicología (Armienta *et al.*, 1997; Gómez-Arrollo *et al.*, 1997) y a las características químicas y mineralógicas de los residuos de mina (Moreno-Tovar *et al.*, 2008); no obstante, se carece de información sobre el nivel de contaminación de los suelos con MP, de la zona urbana y de los suelos de sus alrededores. Los objetivos de este trabajo, fueron: Distinguir el contenido de metales pesados de origen geogénico del derivado de la actividad humana y conocer el contenido de MP en suelo, roca y residuos de mina, así como evaluar la tasa de dispersión eólica de los residuos de mina y el grado de contaminación usando el índice de geoacumulación y el factor de enriquecimiento como indicadores.

## **II. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Zona de estudio**

El estudio fue conducido en el municipio de Zimapán, Hidalgo; está ubicado entre las coordenadas de 20° 44' latitud norte y 99° 23' longitud oeste, a una altitud promedio de 1 780 m. Se localiza al sur de la región limítrofe entre las provincias fisiográficas de la Sierra Madre Oriental y noreste de la Mesa Central y al suroeste con la Zona Neovolcánica Transversal (Raisz, 1964). El valle de Zimapán comprende gran parte de un abanico aluvial de espesor variable, la parte central de la mancha urbana se encuentra sobre rocas volcánicas terciarias, mientras que la parte oriental de la ciudad se caracteriza por la presencia de aluviones cuaternarios (Carrasco-Velázquez *et al.*, 2010). La zona urbana de Zimapán cubre una superficie aproximada de 7.02 km<sup>2</sup>; donde habita una población de 37 500 personas. Los suelos predominantes de la zona son Leptosoles ubicados sobre calizas (Randell, 2008). Su clima es subcálido, con precipitación media anual de 391 mm y una temperatura promedio anual de 21 °C (INEGI, 2011).

### **2.2. Muestreo**

Se realizó un muestreo horizontal y vertical en el depósito de residuos de mina Santa María, Zimapán; en el primero, se colectaron 15 muestras superficiales a 5 cm de profundidad, siguiendo tres transectos paralelos. Para el muestreo vertical, se realizaron dos perfiles en la parte superior del depósito de residuos a 1.20 m de profundidad y se colectaron muestras cada 15 cm. Además, se realizó un muestreo de suelos estratificado usando un diseño concéntrico; es decir, se establecieron tres intervalos de distancia (0-750, 750-1 500 y 1 500-2 400 m) a partir del punto central tomado en el depósito de residuos Santa María (P0). Por último, se colectaron 76 muestras de suelo y 19 de material parental a cuatro distintas profundidades 0-5, 5-10, 10-15 y 15-20 cm en 19 sitios. El material rocoso se muestreó en los mismos sitios, después de los 20 cm de profundidad. La distribución geográfica de los sitios se reporta en la Fig. 3.1.

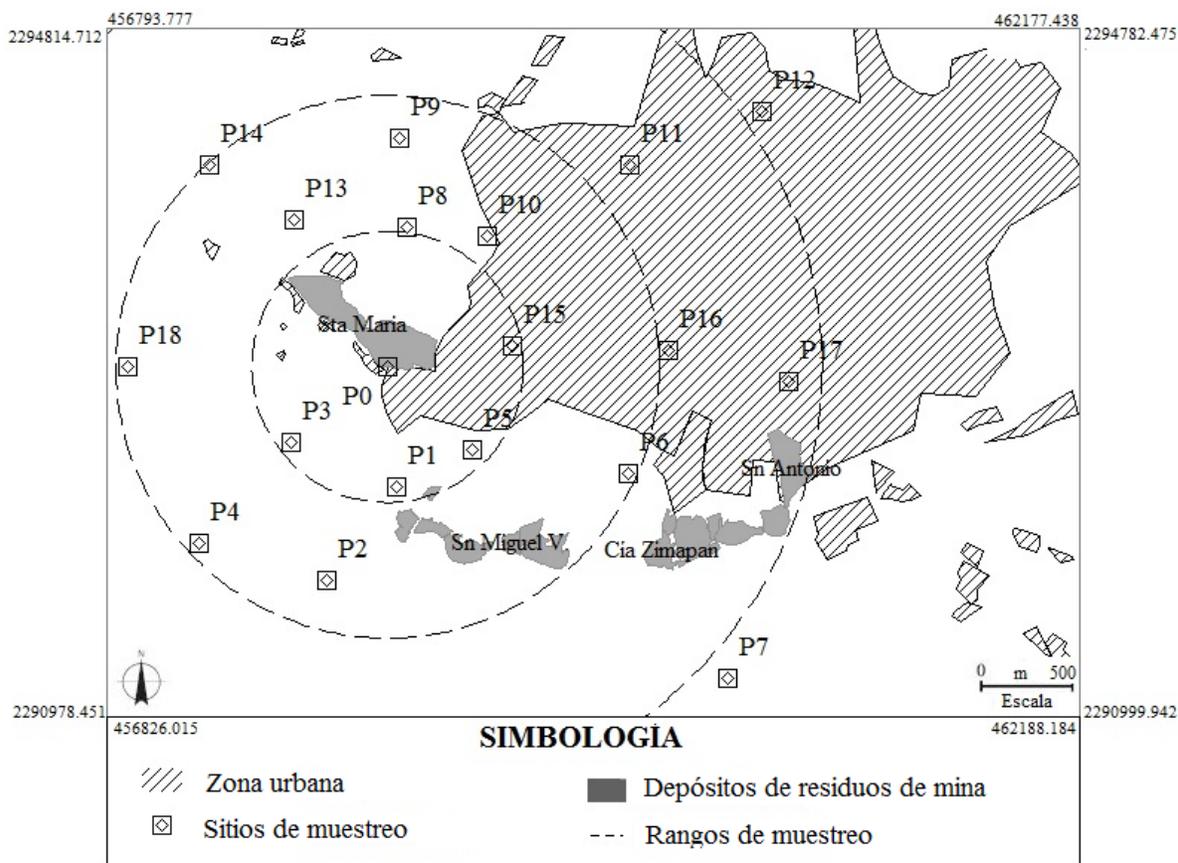


Fig. 3.1. Sitio y diseño del muestreo en la zona urbana de Zimapán; los sitios de muestreo son identificados por el número de perfil ( $Pn_i$ )

### 2.3. Preparación de muestras

Las muestras de suelo y residuos de mina fueron secadas a temperatura ambiente bajo sombra y tamizadas con malla de apertura de 2 mm. Se preparó una muestra compuesta de residuos de mina a partir del muestreo horizontal, de la cual se pesaron 500 gramos, posteriormente se tamizó con diferentes diámetros para su análisis: de 1 a 2, de 1 a 0.5, de 0.5 a 0.25, de 0.25 a 0.13 y de 0.13 a 0.04 mm. Las muestras de roca fueron lavadas con agua destilada y con una solución ácida (HCl a 5%), para remover materiales adsorbidos en la superficie; se secaron y se maceraron con un mazo de acero inoxidable.

### 2.4. Técnica analíticas

El pH se determinó por potenciometría en una relación suelo:agua de 1:5 (Palmer, 1979); posteriormente, en la misma solución luego de 20 h de equilibrio se midió la

conductividad eléctrica (CE) con un puente de conductividad (Soil Survey Staff, 1975). La materia orgánica se obtuvo por el método Walkley & Black modificado por Nelson y Sommers (1982); mientras que el análisis de proporción de partículas fue obtenida por la técnica del hidrómetro de Bouyoucos (Gee y Bauder, 1986). Además se determinó el contenido total de carbonatos con el calcímetro de Bernard (Duchaufour, 1975). El contenido total de metales se determinó después de una digestión ácida con la mezcla  $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$  (4:1:1) por Espectrofotometría de Absorción Atómica con el equipo Perkin Elmer modelo 3110. El control de calidad fue mediante los estándares certificados (Perkin Elmer Pure) y la curva de calibración se revisó cada 20 muestras. Las rocas fueron fotografiadas por microscopia de barrido electrónico (MBE) en cinco diferentes puntos y analizadas con el análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDAX por sus siglas en inglés). La identificación de las rocas se realizó con base a los criterios mencionados en Flier-Keller y McMillan (1987).

## 2.5. Manejo de los datos

a) La tasa de transporte eólico de los residuos de mina se calculó mediante el uso de los modelos matemáticos de Bagnold (1936) para dunas de arena, el cual se representa como:

$$q = C \sqrt{\frac{d}{D} \frac{p}{g}} U_*^3$$

donde  $q$  es la tasa de transporte eólico de los residuos de mina ( $\text{kg ms}^{-1}$ );  $C$  es una constante adimensional con valor de 1.8;  $p$  es la densidad media del aire a una altura de 1 750 m ( $1.055 \text{ kg m}^{-3}$ );  $g$  es la constante de aceleración gravitacional ( $9.81 \text{ ms}^{-2}$ );  $d$  es el tamaño de grano de la partícula obtenida de los tamices en mm;  $D$  es el tamaño de grano casi uniforme originalmente utilizado en experimentos de Bagnold (0.25 mm) y, por último,  $U_*$  es la velocidad de fricción en  $\text{ms}^{-1}$ , que es proporcional a la raíz cuadrada de la tensión del roce entre el viento y la lámina de arena móvil.

Además, con la misma finalidad se utilizó la ecuación de Kawamura (1951), la cual es representada de la siguiente manera:

$$q = C \frac{p}{g} (U_* - U_{*t})(U_* + U_{*t})^2$$

donde  $q$  es la tasa de transporte eólico de los residuos de mina ( $\text{kg ms}^{-1}$ );  $C$  es una constante determinada por Kawamura con valor de 2.78;  $p$  es la densidad media del aire a 1 750 m;  $g$  es la constante de aceleración gravitacional y  $U_{*t}$  es el umbral de velocidad del viento, que indica la iniciación del movimiento de las partículas y se puede calcular usando la estimación de Bagnold (1936):

$$U_{*t} = A \sqrt{gd \left( \frac{ps * p}{p} \right)}$$

donde  $A$  es una constante empírica de proporcionalidad con valor de 0.085 durante la saltación;  $ps$  es la densidad de los residuos; y  $p$  es la densidad media del aire a 1 750 m.

Es importante mencionar que ambas ecuaciones no consideran el contenido de humedad, por lo que sólo son aplicables en los meses de sequía, o en la lámina de arena cuyo contenido de humedad, sea mínimo. Por otra parte, los datos diarios de velocidad y dirección de los vientos fueron tomados de la página electrónica del Servicio Meteorológico Nacional (de abril de 2011 a abril de 2012), con información diaria de la estación meteorológica Automática (EMA) Zimapán.

b) Para interpretar el grado de contaminación en suelos, se usó el índice de geoacumulación ( $I_{\text{geo}}$ ) de metales pesados empleando la ecuación de Muller (1979):

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \frac{Cn}{1.5Bn}$$

donde  $Cn$  representa la concentración de metal ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en el suelo;  $Bn$  indica el nivel natural de metales pesados encontrado en el material parental y 1.5 es el factor de corrección del contaminante en el ambiente debido a la variación litogénica.

Además se aplicó a la concentración promedio de cada sitio, el factor de enriquecimiento (FE) para distinguir entre la concentración de metales de origen antrópico que es debida a procesos naturales (Olubunmi y Olorunsola, 2010). Su expresión matemática es:

$$FE = \frac{C_n \times B_{ref}}{C_{ref} \times B_n}$$

donde:  $C_n$  representa la concentración del elemento examinado en el suelo;  $C_{ref}$  es el valor natural o de fondo geoquímico del elemento examinado;  $B_{ref}$  fondo geoquímico del elemento de referencia y  $B_n$  es el contenido del elemento de referencia en el ambiente examinado (Sutherland, 2000). En este trabajo se seleccionó el Mn como referencia, ya que presentó una baja variabilidad y concentración en todas las muestras.

c) A fin de conocer la relación que existe entre las diferentes variables (metales pesados y propiedades de suelo) con el uso del paquete estadístico SAS v9.1 se hizo un análisis de componentes principales (ACP). También se realizó análisis de varianza (ANDEVA) con prueba de medias Tukey, gráficas de caja y estadística descriptiva y un análisis de clusters.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Contenido de metales en residuos de mina

El muestreo superficial realizado de manera horizontal en el depósito de residuos de mina presentó un contenido promedio de metales pesados de 1 488 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 4 841 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 1 181 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 85 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 82 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 1 238 mg kg<sup>-1</sup> de Mn y 52 969 mg kg<sup>-1</sup> de Fe. Mientras que en los dos perfiles realizados en la parte superior del depósito Santa María, se encontraron intervalos de metales de 680 a 2 536 mg kg<sup>-1</sup> de Pb; 1 724 a 6 720 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 312 a 1 340 mg kg<sup>-1</sup> de Cu; 24 a 73 mg kg<sup>-1</sup> de Cd; 67 a 90 mg kg<sup>-1</sup> de Ni; 486 a 1 260 mg kg<sup>-1</sup> de Mn y 26 264 a 48 119 mg kg<sup>-1</sup> de Fe (Cuadro 3.1).

Cuadro 3.1. Concentración de metales pesados a distinta profundidad del depósito de residuos de mina Santa María

Profundidad	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni	Mn	Fe
	----- (mg kg <sup>-1</sup> ) -----						
<i>Perfil 1</i>							
0-15	829	2746	1042	32	81	718	26264
15-30	1519	2200	511	30	90	751	26820
30-45	1282	1724	499	24	61	486	23199
45-60	964	3775	1340	44	83	544	33153
60-75	2536	6720	1073	73	75	988	44651
75-90	861	1754	654	32	77	1260	33226
90-105	1265	4290	1059	47	66	851	33762
<i>Perfil 2</i>							
0-15	680	2634	751	25	69	929	35734
15-30	1684	2844	887	35	79	1087	29826
30-45	1632	5211	677	69	98	1072	38617
45-60	1530	1726	297	27	75	849	33929
60-75	2377	3329	1059	40	74	852	28105
75-90	638	1966	503	31	67	1007	48119
90-105	909	1380	312	23	93	1132	48872

En el Cuadro 3.2, se reportan las concentraciones de metales pesados en distintos tamaños de partícula. En este cuadro se observa que el tamaño de partícula influye en la concentración del MP; partículas de 2 a 1 mm presentan el mayor contenido de Pb, Ni y Mn; en 1 a 0.5 mm ocurre el Zn, y de 0.5 a 0.25 mm domina el Cu y Cd. La proporción en

peso de partículas por diámetro fue de 71.8 % (2 a 1 mm), 19.1% (1 a 0.5 mm), 3.9% (0.5 a 0.25 mm), 2.7% (0.25 a 0.13 mm), 1.9% (0.13 a 0.04 mm) y 0.7% (< 0.04 mm).

Cuadro 3.2. Contenido de metales pesados en distinto tamaño de partícula de residuos de mina

Tamaño de partícula (mm)	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni	Mn	Fe
	----- (mg kg <sup>-1</sup> ) -----						
2 a 1	2197	2840	1150	42	105	1544	50860
1 a 0.5	1692	6913	917	58	80	1323	42295
0.5 a 0.25	1606	4731	2565	304	74	1065	48706
0.25 a 0.13	884	5839	992	40	69	1075	44338
0.13 a 0.04	1257	4644	878	36	72	1204	60764
< 0.04	1291	4080	581	34	94	1219	70850

La concentración de MP presentó alta variabilidad tanto de forma horizontal como vertical, incluso también en distinto tamaño de partícula (CV promedio de 32, 28 y 26%, respectivamente). Esta alta variabilidad coincide con Moreno-Tovar (2009) quien reportó rangos de concentración de 1 300 a 1 400 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 4 000 a 16 500 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 261 a 1 785 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 31 a 856 mg kg<sup>-1</sup> de Cd y 47 a 179 mg kg<sup>-1</sup> de Ni. No obstante, las pruebas estadísticas realizadas no mostraron diferencia significativa en ninguno de los tres análisis: muestreo superficial (Pr = 0.3581), a distinta profundidad (Pr = 0.9471) y tamaño de partícula (Pr = 0.2157).

### 3.1.1. Transporte eólico de los residuos de mina Santa María

En la Fig. 3.2 se presenta la tasa teórica de transporte de residuos de mina por arrastre del viento. Con el modelo de Bagnold (1936) se encontró que el tamaño de partícula fino (< 0.04 mm) presenta un mayor arrastre eólico cuando ocurre una fuerza de fricción del viento de 0.8214 m s<sup>-1</sup>; no obstante, a medida que aumenta el tamaño de partícula (1 a 2 mm de diámetro), disminuye la cantidad de material transportado, de 0.2727 kg ms<sup>-1</sup> 0.5969 kg ms<sup>-1</sup> a una fuerza de fricción de (U\*) de 0.8157. En el caso del modelo de Kawamura, fue en las partículas de 0.25 mm en donde se registró el mayor arrastre (0.1610 kg ms<sup>-1</sup>) cuando hay mayor fuerza de fricción; mientras que las partículas de 1 a 2 mm de diámetro, se transportan menos. En conclusión se puede indicar que con el modelo de Bagnold, la tasa

de transporte eólico fue disminuyendo conforme aumentó el tamaño de partícula; mientras que con el modelo de Kawamura, no se presenta esta tendencia, ya que las partículas de 0.13 a 0.25 mm fueron las que mayor transporte eólico presentaron (Fig. 3.2.c).

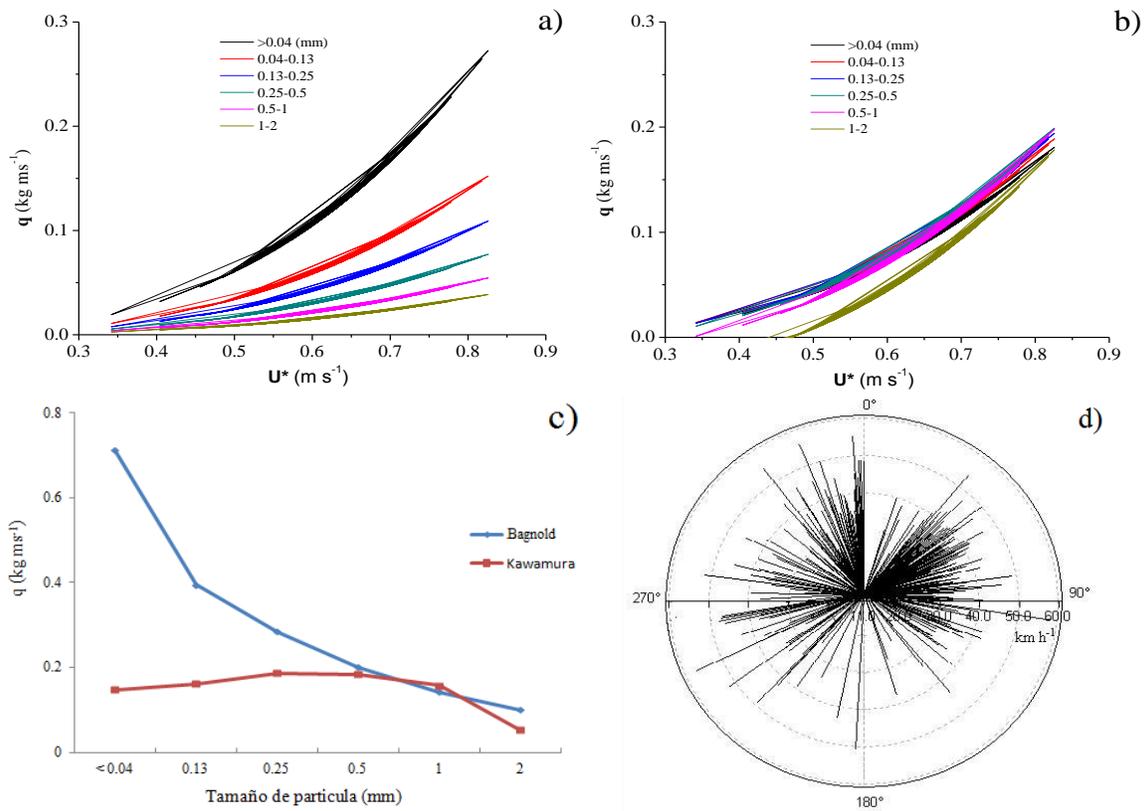


Fig. 3.2. Tasa de transporte de residuos de mina ( $q$ ), con los modelos de Bagnold (a) y Kawamura (b); con el comportamiento de el diferente tamaño de partícula (c) y la rosa de los vientos de Zimapán (SMN, 2011 a 2012)

Asimismo, se puede apreciar una ligera diferencia en la tasa de transporte eólico de un modelo con otro, lo cual se debe a la alta densidad aparente de los residuos ( $1.52 \text{ kg m}^{-3}$ ), ya que en el modelo de Kawamura, además de representar el transporte eólico en función del tamaño de la partícula, la velocidad de fricción, densidad del aire, y la aceleración gravitacional, incluye también, el umbral de la velocidad de arrastre del aire, que dentro de su cálculo considera la densidad del material transportado.

De acuerdo con Blanco y Lal (2010), la erosión eólica ocurre de tres maneras: suspensión, saltación y arrastre superficial. En la primera, son suspendidas las partículas menores a 0.1 mm, la saltación ocurre con las partículas de 0.1 hasta 0.5 mm y el arrastre

en partículas de 0.5 a 2 mm. Según White (1997) cerca de 30-40% de erosión eólica se debe al mecanismo de suspensión, de 50 al 70% a la saltación y de 5 al 25% al arrastre superficial. La cantidad de material transportado según Sherman *et al.* (2005) es proporcional al cubo de la velocidad del viento y las tasas de erosión se incrementan exponencialmente con el aumento de la velocidad del viento.

En suelos, se ha reportado que el grado de erosión está condicionado por el tamaño de la partícula y velocidad del viento (Dong *et al.*, 2003), además la erosión eólica está sujeta al tamaño y estabilidad de los agregados, contenido de humedad y presencia, o ausencia de una cubierta vegetal (Chapil, 1950). En el caso de los residuos de mina carecen de agregados, son poco estables, prácticamente su textura es arenosa y retienen poca humedad, por lo que su comportamiento es muy similar a las dunas de arena, lo cual los hace muy susceptibles a la erosión eólica (Dudka y Adriano, 1997). Cuando ocurren agregados del suelo los más susceptibles a la erosión son los menores a 0.84 mm (Blanco y Lal (2010); mientras que en partículas primarias menores de 0.5 mm son fácilmente arrastradas por el viento (Hsu, 1971; Sosa y Rivas, 2003). Por la composición de los residuos de minas estudiados se puede indicar que al menos 25% de las partículas son fácilmente erodables.

### **3.2. Contenido metales pesados en suelo**

Las concentraciones promedio encontradas en las muestras de suelo fueron hasta de 1 504 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 898 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 106 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 13 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 419 mg kg<sup>-1</sup> de Ni, 41 mg kg<sup>-1</sup> de Mn, 17 638 mg kg<sup>-1</sup> de Fe. En cuanto a sus propiedades edáficas, los suelos tienen un pH promedio de 7.9, una CE de 0.52 dSm<sup>-1</sup>, un contenido de arcilla de 25%, 3.3% de MO y 35% de carbonatos totales. El metal que presentó menor coeficiente de variación fue el Ni (0.31), mientras que en Zn y Cu la variación fue de 1.85 y 1.86, respectivamente.

En la Fig. 3.3 se presentan las gráficas de caja de la concentración de MP, en éstas se aprecia un comportamiento muy similar de los metales en las cuatro profundidades muestreadas. Sin embargo, en cada una de las Figuras se observa que el Zn es el metal con mayor amplitud en el intervalo de concentraciones, en tanto que el Cd y el Ni fueron los

más estrechos. Se presentaron distribuciones asimétricas, con la mayoría de los casos por encima de la mediana.

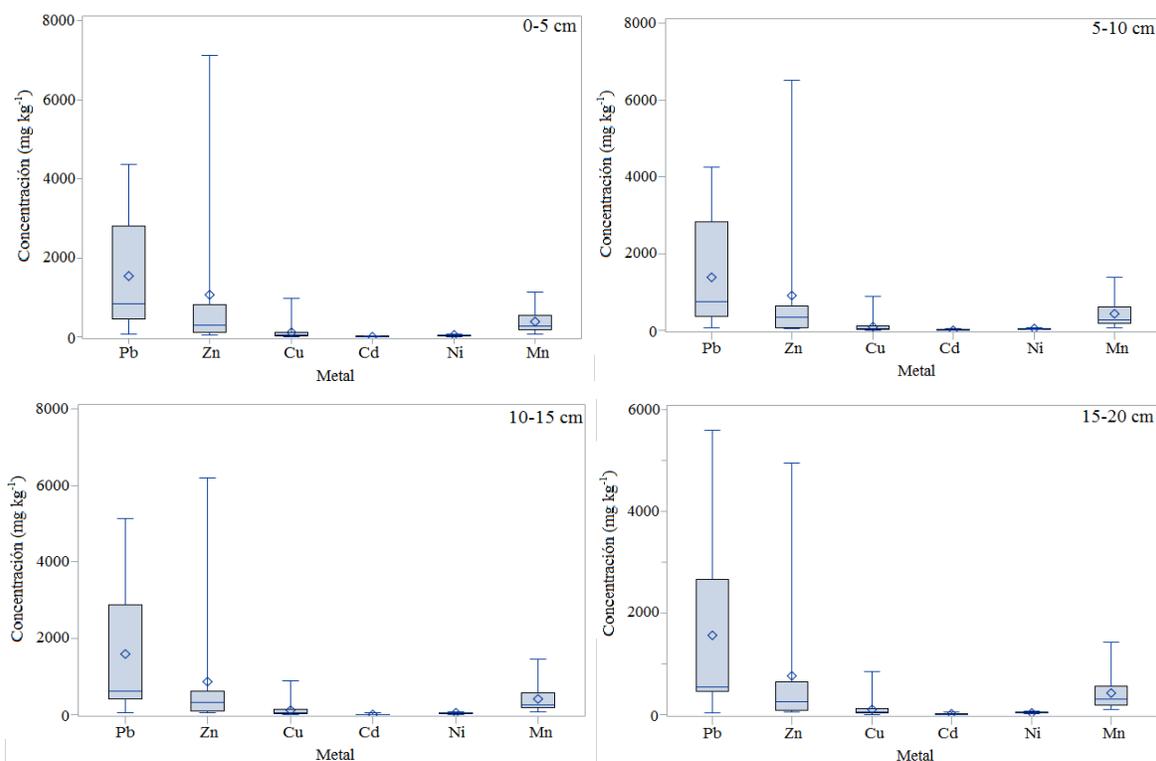


Fig. 3.3. Gráficas de caja de la concentración de metales pesados en cada una de las profundidades muestreadas

En la Fig. 3.4 se muestra la distribución vertical de MP en los primeros 20 cm del suelo de Zimapán. Se observó que en la mayoría de los sitios la concentración de metales fue uniforme con respecto a la profundidad, incluso el ANDEVA no mostró diferencia significativa ( $Pr < 0.7772$ ) con  $\alpha = 0.05$ . No fue el mismo caso entre sitios ni entre metales, en ambos se encontró diferencia estadística ( $Pr < 0.0001$ ). Con la prueba de Tukey se observó que las medias de metales que comparten similitud ( $\alpha = 0.05$ ) fueron Cd, Ni, Mn y Cu por un lado, Pb y Zn por otro; además se observó similitud en las medias de Zn, Mn y Cu; el Fe se presentó de manera independiente. Con un análisis de clusters se encontró que hay dos grupos; en el primero están los sitios P0(JSM), P5(SE<sub>0</sub>), P6(SE<sub>1</sub>), P15(E<sub>0</sub>), P17(E<sub>2</sub>), P10(NE<sub>0</sub>), P16(E<sub>1</sub>), P11(NE<sub>1</sub>), P7(SE<sub>2</sub>), P8(N<sub>0</sub>), P9(N<sub>1</sub>), P12(NE<sub>2</sub>) y en el segundo P2(S<sub>1</sub>), P18(W<sub>1</sub>), P14(NW<sub>1</sub>), P14(NW<sub>0</sub>), P3(SW<sub>0</sub>), P1(S<sub>0</sub>) y P4(SW<sub>1</sub>).

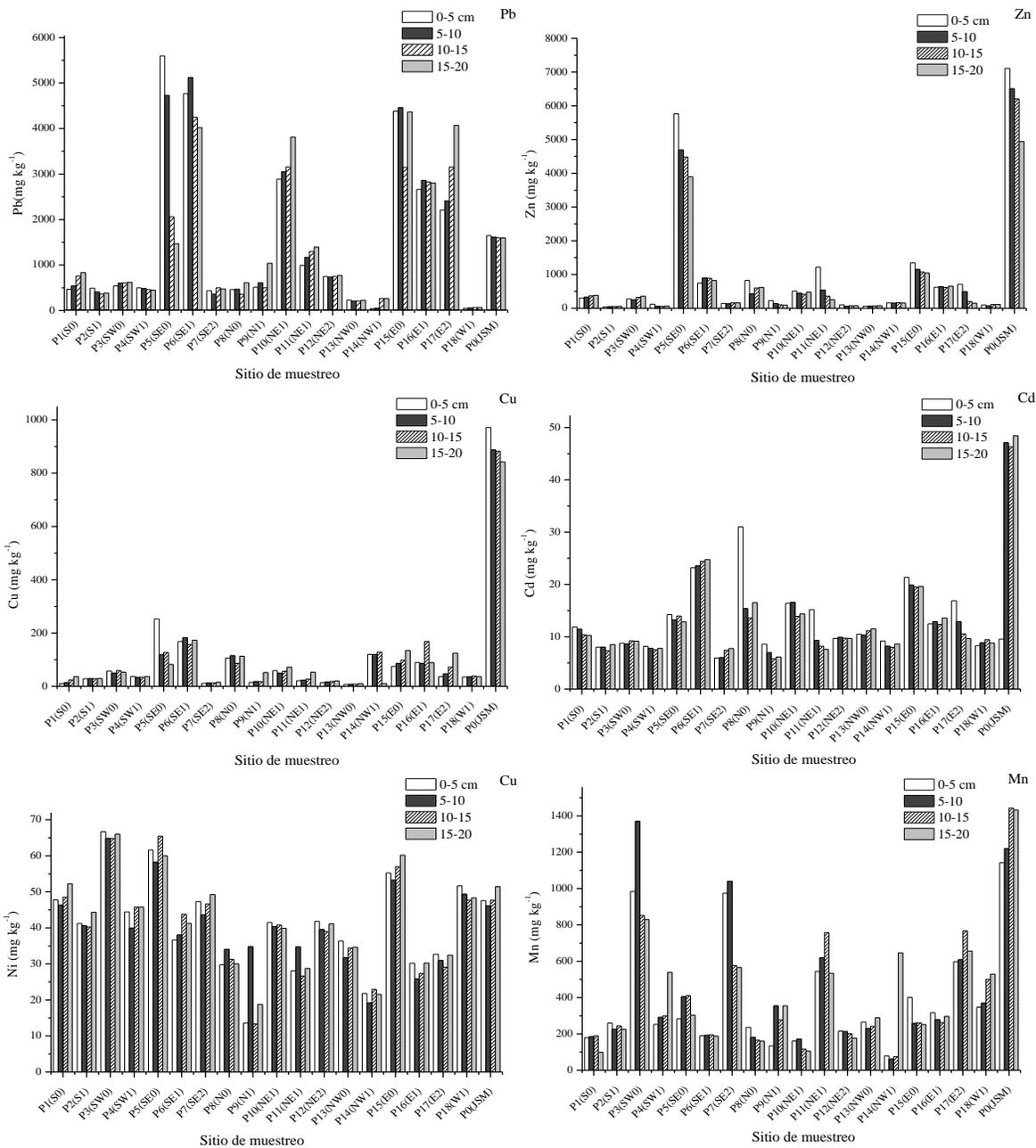


Fig. 3.4. Distribución de metales pesados en los distintos sitios de muestreo a diferente profundidad del suelo de Zimapán

Los niveles encontrados en el suelo son más elevados que los encontrados en la roca de cada perfil. Se hallaron sitios con concentraciones de metales atípicos, alcanzando niveles hasta de 4 539 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 6 190 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 896 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 48 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 307 mg kg<sup>-1</sup> de Mn y 59 068 mg kg<sup>-1</sup> de Fe.

El contenido natural de metales que se ha reportado en los suelos a nivel mundial es de 15-40 mg kg<sup>-1</sup> de Ni, 15-40 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 50-100 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 0.01-2 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 13-30 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 200-800 mg kg<sup>-1</sup> de Mn y hasta 4 800 mg kg<sup>-1</sup> de Fe (Aubert y Pinta, 1977; Kabata-Pendias y Pendias, 1984; Adriano, 2001). Estos valores son ampliamente superados por los encontrados en las muestras de suelo en este trabajo y apenas se asemejan a las anomalías naturales que mencionan los mismos autores con 5 000 mg kg<sup>-1</sup> de Ni, 250 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 900 mg kg<sup>-1</sup> de Zn y 1 200 mg kg<sup>-1</sup> de Pb. Sun *et al.* (2010) recopilaron información sobre el contenido de metales pesados en suelo de varias ciudades de mundo, encontrando que la mayor concentración de Zn ha sido de 366 mg kg<sup>-1</sup>, 231 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 155 mg kg<sup>-1</sup> de Cu y 20 de Cd. Mientras que Dayani y Mohamadi (2010), en una zona de transición urbana-minera encontraron concentraciones hasta de 620 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 1 005 mg kg<sup>-1</sup> de Zn y 4.1 mg kg<sup>-1</sup> de Cd. Por su parte, Mejía *et al.* (1999) reportaron concentraciones de 1 500 mg kg<sup>-1</sup> de Pb a una distancia de 3 km a partir de los depósitos de residuos de mina.

### **3.2.1. Análisis de Componentes Principales (ACP)**

A partir del ACP se pudo establecer la relación existente de las diferentes variables por cada intervalo muestreado. En el intervalo I (0-5 cm) se obtuvieron tres componentes principales que consideran 69.18% de la varianza total; después de la rotación Varimax, se encontró una asociación entre el Zn, Cu y Mn con la CE en el componente 1 (C1); en el componente 2 (C2) se agruparon el Pb y Cd, con el contenido de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; el Fe estuvo con el porcentaje de arcilla y el porcentaje de MO en el componente 3 (C3). En el Intervalo II (5-10 cm), se eligieron cuatro componentes principales que explicaron 78.35% de la varianza total; en C1 se encontró la asociación de Cu, Zn, Cd y Fe con la CE; en C2 estuvieron Mn y Ni; en C3 se agrupó al Pb con porcentaje de MO y porcentaje de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; en C4 estuvo sólo el porcentaje de arcilla.

Tanto en el Intervalo III (10-15 cm), como en el intervalo IV (15-20 cm) se presentó una asociación igual entre las variables, es decir, se obtuvieron cuatro componentes principales que explican 86.9% y 77% de la varianza total, respectivamente; en C1 se encontró la asociación de Zn, Cu, Cd, Mn y Fe con la Ce; mientras que en C2 estuvo sólo el

porcentaje de  $\text{CO}_3^{2-}$  y el porcentaje de arcilla; en C3 estuvo solo el Ni y en C4 se presentó el Pb y la MO. La interacción de los tres componentes principales, se pueden observar en la Fig. 3.5.

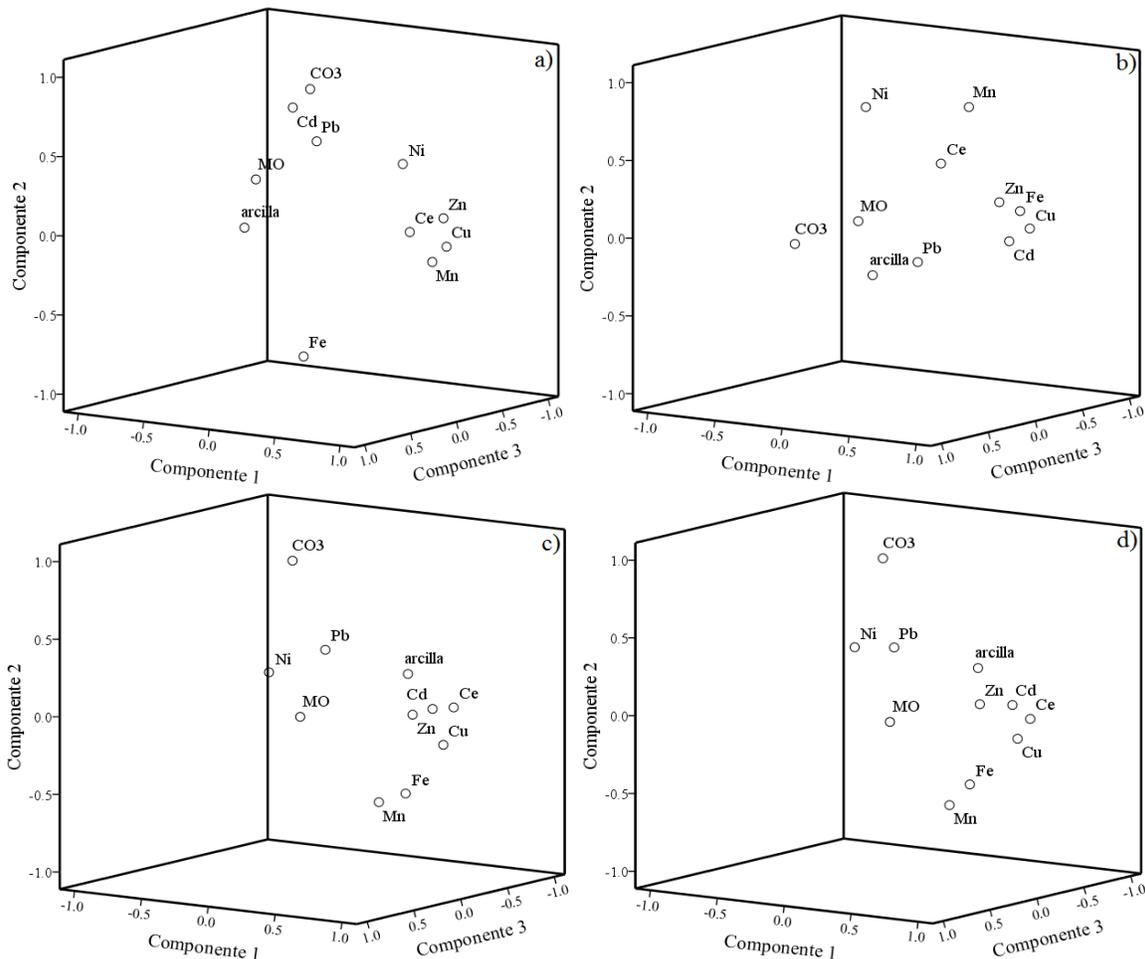


Fig. 3.5. Gráficos de componentes principales con rotación Varimax en cada una de los intervalos muestreados a)= 0-5 cm, b)=5-10 cm, c) 10-15 cm y d) 15-20

El análisis de componentes principales es usado para identificar el origen de MP en el suelo y se ha probado como una herramienta eficiente para identificar las fuentes antrópicas de metales pesados (Boruvca *et al.*, 2005). En este sentido Fachinelli *et al.* (2001) obtuvieron tres factores: en el primero, se asociaron el Co, Cr y Ni, en el segundo Zn y Cu y en el tercero estuvo sólo el Pb. En contraste, Iorfa *et al.* (2011) explicaron la contaminación con tres factores: en el primero, se asociados el Cr, Cu, Pb y MO; en el segundo, el As, Mn, Pb y Zn y en el tercero As, Cu, Cd y pH. En este estudio, se observó

una asociación del Cu, Cd, Mn, Zn y Fe con la CE en los cuatro intervalos muestreados, lo que sugiere que tienen un origen común y la relación con la CE se debe a que los residuos de mina presentan una lectura hasta de  $20 \text{ dSm}^{-1}$  (Khozhina y Sherrif, 2006). Por otra parte, el Pb se asoció con los porcentajes de  $\text{CO}_3^{2-}$ , MO y arcilla con quienes tiene una alta afinidad (Pagnanelli *et al.*, 2004); mientras que el Ni presentó la menor variación y únicamente se asoció con el porcentaje de arcilla por lo que se asume es de origen natural.

### 3.3. Contenido de metales en roca

En el suelo de Zimapán se identificaron dos tipos de roca de tipo sedimentario: lutita y calcita. En la Fig. 3.6 se muestran las fotografías tomadas por microscopio electrónico de barrido (MEB), donde se observa la morfología de los dos tipos de mineral encontrado en los sitios muestreados; por un lado la roca caliza (Fig. 3.6a) y por otro la lutita (Fig. 3.6b). Se detectaron los elementos que estaban por encima de 1.5%. La composición elemental del primer material geológico analizado fue en promedio de 10.2% de C, 30.20% de O, y 59.6% de Si; mientras que en las muestras de lutita se encontró una composición promedio de 43.5% de C, 35.5% de O, 7.3% de Si y 13.6% de Ca.

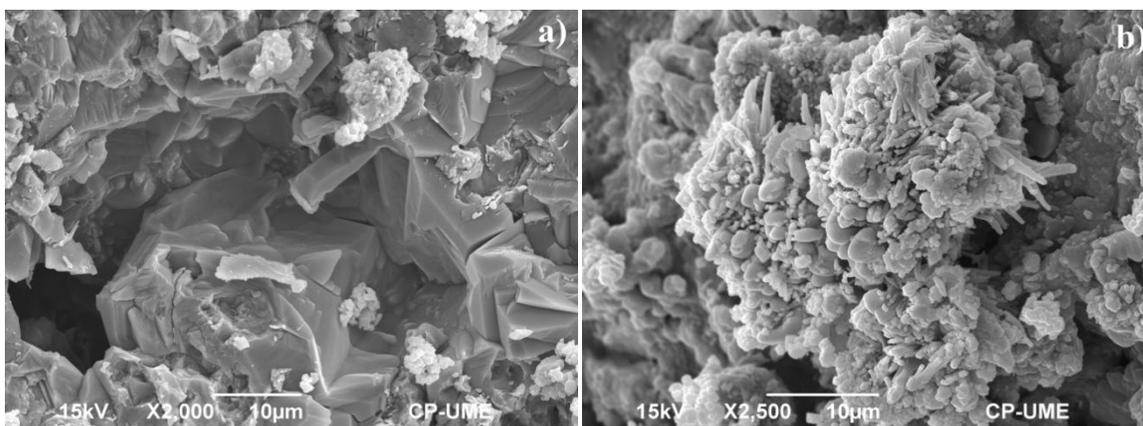


Fig. 3.6. Fotografías de MBE y análisis EDAX de lutita (a) y caliza (b) de Zimapán

Con el EDAX, se logró detectar elementos como Cu, Al, Fe y Po, no se detectaron el resto de metales analizados en este trabajo, posiblemente debido a que su proporción porcentual en la muestra estuvo por debajo del límite de detección. Únicamente, se cuantificaron los elementos que estaban en una proporción mayor 1.5% en peso. De acuerdo con Vortisch *et al.* (2003) los picos de Ca, C y O corresponden a carbonatos,

mientras que los silicatos se observan cuando aparece Al, Si y O; esta composición se observó en las muestras analizadas.

En el Cuadro 3.3 se presentan los valores promedio de metales pesados que ocurren en cada una de las muestras de material parental analizadas. La concentración de MP presentó alta variabilidad (CV); el Fe y el Cu tienen 1.77 y 1.17, respectivamente; el Pb, Cd, Ni cercano a 40%, el Zn y el Mn cercano a 60%. La concentración media encontrada fue de 70 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 77 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 25 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 8 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 30 mg kg<sup>-1</sup> de Ni, 99 mg kg<sup>-1</sup> de Mn y 5 848 mg kg<sup>-1</sup> de Fe.

Cuadro 3.3. Características físicas, químicas y contenido de metales pesados en material parental del suelo de Zimapán

Perfil	Coordenadas (UTM)		Pb	Zn	Cu	Cd	Ni	Mn	Fe	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (%)	Color (Munsell)	
	X	Y										
P1(S <sub>0</sub> )*	458402	2292264	73	49	10	11	31	18	1911	86	10YR7/2	Gris claro
P2 (NE <sub>2</sub> )	458020	2291749	73	40	13	10	31	38	1839	85	10YR7/2	Gris claro
P3 (SW <sub>0</sub> )	457819	2292509	91	183	22	14	40	171	1605	64	10YR5/2	Pardo grisáceo
P4 (SW <sub>1</sub> )	457309	2291954	79	184	19	13	36	181	1526	87	10YR5/2	Pardo grisáceo
P5 (SE <sub>0</sub> )	458826	2292467	88	77	42	10	31	22	2157	21	10YR5/2	Gris pardo
P6 (SE <sub>1</sub> )	459684	2292340	142	46	10	8	22	49	2196	16	10YR6/1	Gris
P7 (SE <sub>2</sub> )	460228	2291207	21	31	14	2	8	49	1540	93	10YR7/2	Gris claro
P8 (N <sub>0</sub> )	458465	2293695	72	71	17	10	33	98	8643	98	10YR7/1	Gris claro
P9 (S <sub>1</sub> )	458421	2294193	68	28	13	9	30	78	4616	93	10YR7/2	Gris claro
P10 (NE <sub>0</sub> )	458903	2293652	106	148	17	11	34	52	2761	74	10YR8/2	Blanco
P11 (NE <sub>1</sub> )	459689	2294044	67	88	10	5	40	181	3707	8	10YR5/2	Gris Pardo
P12 (NE <sub>2</sub> )	460421	2294340	83	29	10	10	28	98	3187	86	10YR6/1	Gris
P13 (NW <sub>0</sub> )	457838	2293736	71	39	112	9	30	89	5011	81	10YR7/2	Gris claro
P14 (NW <sub>1</sub> )	457375	2294040	32	18	14	1	1	197	7500	16	2.5Y7/2	Gris claro
P15 (E <sub>0</sub> )	459045	2293044	86	151	14	15	45	70	2919	87	10YR8/2	Blanco
P16 (E <sub>1</sub> )	459907	2293021	11	88	16	2	17	131	2468	10	10YR6/1	Gris
P17 (E <sub>2</sub> )	460570	2292843	73	37	13	10	46	119	1241	50	7.5YR5/2	Pardo
P18 (W <sub>1</sub> )	456920	2292923	45	101	106	5	44	122	4767	8	10YR5/2	Gris pardo
P0 (JSM)	458354	2292926	51	52.4	17	6	20	115	8601	75	2.5Y7/2	Gris claro

\*Los datos dentro el paréntesis indican la ubicación cartesiana del perfil (S= sur, N= norte, NW= noroeste, NE=noreste, SE=sureste y SW=suroeste, E=este y W=oeste) con respecto al P0 ubicado en el depósito de residuos de mina Santa María (JSM); los subíndices indican rangos de distancia 0 = 750m, 1=1500 y 2= 2500 m a partir del P0.

Por otra parte, el material rocoso de las 19 muestras analizadas presentó diferencias en color, contenido de carbonatos y metales pesados. La lutita se encontró en los sitios P5, P6, P7, P18, P11 y P14 ubicados al oeste, este y norte de la zona urbana y del punto central (P0). La caliza se ubicó en la parte central del esquema de muestreo en los perfiles P1, P2, P3, P4, P7, P8, P9, P10, P12, P13, P15, P17 y P0. En los sitios donde se encontró lutita, se registró un contenido de carbonatos entre 10 y 25%, presentando colores de gris a pardo; mientras que los sitios que presentaron roca caliza tuvieron un contenido de  $\text{CO}_3^{2-}$  mayor de 50% con colores de gris claro a blanco.

Algunos autores han reportado concentraciones de Pb y Zn en rocas carbonatadas de 62 y 96  $\text{mg kg}^{-1}$  de Pb y Zn, respectivamente (Bini *et al.*, 2011); mientras que en otros trabajos han encontrado niveles de metales en calcita de 20  $\text{mg kg}^{-1}$  de Cu, 4.3  $\text{mg kg}^{-1}$  de Ni, 9  $\text{mg kg}^{-1}$  de Pb y 28.7  $\text{mg kg}^{-1}$  de Zn; en lutita se han reportado contenidos de 43.7  $\text{mg kg}^{-1}$  de Cu, 72  $\text{mg kg}^{-1}$  de Ni, 22.7 de Pb y 103  $\text{mg kg}^{-1}$  de Zn (Fachineli *et al.*, 2001). Galán *et al.* (2008) reportaron concentraciones de 3 a 262  $\text{mg kg}^{-1}$  de As, en esta zona la media para Co fue de 19  $\text{mg kg}^{-1}$ , 35  $\text{mg kg}^{-1}$  de Ni, un rango de Cu de 10 a 191  $\text{mg kg}^{-1}$ , la media del Pb encontrado fue de 38  $\text{mg kg}^{-1}$ , mientras que la del Zn fue 76  $\text{mg kg}^{-1}$ , todas obtenidas en material geológico sedimentario con intrusiones calcáreas. Las concentraciones que se encontraron en este trabajo, son parecidas a las reportadas en el mismo tipo de materiales de otras partes del mundo.

### **3.4. Uso de indicadores de contaminación**

Los indicadores de contaminación fueron calculados con la concentración media de cada uno de los sitios muestreados. En promedio se pudo estimar un Igeo de 3.03 para Pb, 1.35 del Zn, 0.8 para Cu, -0.08 del Cd, -0.058 del Ni y 1.16 del Fe. Mientras que el FE para el Pb fue de 16.21, 6.15 del Zn, 3.77 del Cu, 1.22 del Cd, 0.72 del Ni y 4.09 del Fe. No obstante, se alcanzaron valores del Igeo hasta de 5.43 para Pb, 5.75 del Zn, 4.87 del Cu, 1.59 del Cd, 1.15 del Ni y 3.46 del Fe; para el FE se encontraron valores hasta de 48.42 para el Pb, 49.74 del Zn, 27.1 del Cu, 2.8 del Cd. 1.6 del Ni y 11198 del Fe.

En el Cuadro 3.4, se presentan la frecuencia relativa de los indicadores Igeo y el FE, donde se observa el porcentaje de muestras agrupadas en cada una las clases de contaminación, siendo que la mayor proporción para el FE se presentó de las clase 1 a la 3, que indicó un enriquecimiento de deficiente a significativo; el Pb y Zn sobresalen al presentarse hasta la clase 4 y la 5 con un enriquecimiento extremadamente alto. Con respecto al Igeo, la mayor parte de las muestras se distribuyeron en las clases 1 a 5, donde se presentaron sitios no contaminados, hasta fuertemente contaminados, de igual manera el Pb y Zn presentaron una contaminación extrema.

Cuadro 3.4. Frecuencia de los Igeo y FE de grupo de datos obtenido en los sitios de muestreo

Clase	Valor de índice	Pb	Zn	Cu	Cd	Mn	Fe	Interpretación*
Frecuencia Relativa (%)								
<i>Factor de enriquecimiento</i>								
1	< 2	5.3	36.8	52.6	84.2	72.1	63.1	ED a EM
2	2.1 -5	31.6	31.6	26.3	15.8	16.8	21.1	EM
3	5.1-20	31.6	26.3	15.8	0	11.1	15.8	ES
4	20.1-40	15.8	0	5.3	0	0	0	EMA
5	>40	15.8	5.3	0	0	0	0	EEA
<i>Índice de geoacumulación</i>								
1	0	5.3	26.3	31.6	63.2	5.3	0	NC
2	< 1	5.3	15.8	26.3	31.6	52.6	26.3	NC a MC
3	1.1-2	10.5	21.1	26.3	5.3	21.1	47.4	MC
4	2.1-3	36.8	26.3	10.5	0	15.6	21.1	MC a FC
5	3.1-4	10.5	5.3	5.3	0	5.3	5.3	FC
6	4.1-5	15.8	0	0	0	0	0	FC a EC
7	>5.1	15.8	5.3	0	0	0	0	EC

\*ED= enriquecimiento deficiente, EM= enriquecimiento mínimo, ES=enriquecimiento significativo, EMA= enriquecimiento muy alto, EEA=enriquecimiento extremadamente alto (Sutherland, 2000). NC= no contaminado, MC= moderadamente contaminado, FC= fuertemente contaminado y EC= extremadamente contaminado (Müller, 1979).

Los sitios que presentaron mayor grado de contaminación fueron: P5(SE<sub>0</sub>), P6(SE<sub>1</sub>), P10(NE<sub>0</sub>), P11(NE<sub>1</sub>), P15(E<sub>0</sub>), P16(E<sub>1</sub>), P17(E<sub>2</sub>) y P0(JSM), ubicados en las cercanías de los residuos de mina con dirección de las ráfagas de viento (SMN, 2012) que coincide con la zona más transitada del pueblo de Zimapán. Según Szefer *et al.* (1996) cuando el valor del FE es menor que 1 el metal es de origen geológico, pero cuando pasa de este valor el

metal en cuestión es de origen antropogénico. El índice de geoacumulación también indica el grado de contaminación; sin embargo, no se pueden equiparar sus valores, ya que el cálculo del Igeo implica el uso de logaritmos y la multiplicación por un factor de 1.5 para estandarizar los valores de fondo (Fagbote y Olanipekun, 2010).

#### **IV. CONCLUSIONES**

Los residuos de mina Santa María, presentan un elevado potencial como fuente contaminadora con metales pesados en los suelos. En los meses de sequía son muy susceptibles a la erosión eólica debido a que presentan altas tasas de transporte de particular, principalmente las de menor tamaño a 0.5 mm, por lo que se acepta la hipótesis planteada.

El contenido de metales pesados en suelo estuvo muy por encima del valor encontrado en las rocas, con valores muy similares en los residuos de mina, principalmente en los sitios cercanos a los residuos de mina, donde las concentraciones superficiales de la mayoría fueron más elevadas. Por esto, se rechaza a hipótesis de que contribuye con metales al suelo formado.

Los índices Igeo y EF mostraron que los suelos de Zimapán tienen una influencia antropogénica importante, al encontrar 90% de sitios muestreados con una contaminación de ligera a muy fuerte; lo que implica que los residuos de minas son las fuentes principales de MP. Por lo tanto, se acepta la hipótesis ya que con éstos índices fue posible determinar que la mayor parte de la concentración de metales pesados en el suelo es de origen antrópico.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada al primer autor. Este trabajo fue parcialmente financiado por el Collaborative Research Grant Program. 2009-021, México-Texas. A la Biól. Greta Hanako Rosas Saito por las facilidades otorgadas para el análisis en microsonda de rayos X, instrumento financiado por la LPI16 del COLPOS.

## V. LITERATURA CITADA

- Abraham, G.M., and P.J. Parker. 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediment from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*. 136: 227–238.
- Adriano, D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments; biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. *Springer-Verlag*, New York. 851 p.
- Armienta, M.A., R. Rodriguez, and O. Cruz. 1997. Arsenic content in hair of people exposed to natural arsenic polluted groundwater at Zimapán, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 9: 583–589.
- Aubert, H., and M. Pinta. 1977. Trace elements in soils. *Developments in soil science*. Elsevier, Amsterdam.
- Carrasco-Velázquez, B.E., E. Martínez-Hernández y E. Ramírez-Arriaga. 2009. Estratigrafía de la Formación El Morro del Paleoceno-Eoceno en Zimapán, Hidalgo. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 61(3): 403–417.
- Blanco, R., and H. Lal, 2010. *Principles of Soil Conservation and Management*, C\_Springer Science+Business Media B.V.
- Birke, M., and U. Rauch. 2000. Urban geochemistry: investigations in the Berlin metropolitan area. *Environmental Geochemistry and Health*. 22: 233–248.
- Bilos, C., J.C. Colombo, C.N. Skorupka, and M.J. Presa, 2001. Source, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution*. 111: 149–158.
- Boruvka, L., O. Vacek, and J. Jehlicka. 2005. Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils. *Geoderma*. 128: 289–300.

- Chepil, W.S. 1950. Properties of soil which influence wind erosion: II. Dry aggregate structure as an index of erodibility. *Soil Science*. 69 (5): 403–414.
- Chiprés, J.A., J. Castro-Larragoitia, and M.G. Monroy. 2009. “Applied Geochemistry Exploratory and spatial data analysis (EDA – SDA) for determining regional background levels and anomalies of potentially toxic elements in soils from Catorce – Matehuala, Mexico”. *Applied Geochemistry*. 24: 1579–1589.
- Dayani, M. and J. Mohammadi. 2010. Geostatistical assessment of Pb, Zn and Cd contamination in near surface soils of the urban-mining transitional region of Isfahan, Iran. *Pedosphere*. 20(5): 568–577.
- Duchaufour, P. 1977. *Pedology: pedogenesis and classification*. London; *Allen & Unwin*, 448 p.
- Facchinelli, A., E. Sacchi, and L. Mallen. 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*. 114: 313–324.
- Fagbote, E.O., and E.O. Olanipekun. 2010. Evaluation of the Status of Heavy Metal Pollution of Soil and Plant (*Chromolaena odorata*) of Agbabu Bitumen Deposit Area, Nigeria. *Journal of Scientific Research* 5(4): 241–248.
- Flier-Keller, E.V., and W.J. McMillan. 1987. The identification of common rocks. Mineral resources division, Geological Survey Branch. Information circular 1987-5. Province of British Columbia. 28 p.
- Galán, E., J.C. Fernández-Caliani, I. González, P. Aparicio, and A. Romero. 2008. Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils.

- Application to soils of South – West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*. 98: 89–106.
- Gee, G.W., and J.W. Bauder. 1986. Particle size analysis. In Klute, A. (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. 2nd Edition. *Agron. Monograph 9. ASA and SSSA*, Madison, WI. pp. 404–407.
- Gómez-Arroyo S., M.A. Armienta, J. Cortes-Eslava y R. Villalobos-Pietrini. 1997. Sister-Chromatid Exchanges in Vicia-Faba Induced by Arsenic-Contaminated Drinking Water From Zimapán Hidalgo Mexico. *Mutation Research Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 394: 1–7.
- Grzebisz, W., L. Cieśla, J. Komisarek, and J. Potarzycki. 2002. “Geochemical Assessment of Heavy Metals Pollution of Urban Soils”. *Polish Journal of Environmental Studies*. 11: 493–499.
- Gjoka, F., P. Felix-Henningsen, H.R. Wegener, I. Salillari, and A. Beqiraj. 2010. Heavy metals in soils from Tirana (Albania). *Environmental Monitoring and Assessment*. 172: 517–527.
- Guo-Li, L., L. Da-Xue, and L.I. Quan-Ming. 2007. Heavy metals contamination characteristics in soil of different mining activity zones. *Safety Science*. 18: 207–211.
- Hakanson, L. 1980: Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*. 14 (5): 975–100.
- Hsu, S.A. 1971. Wind shear stress criteria in aeolian sand transport. *Journal of Geophysical Research*. 76: 8684–8686.

Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 2009. Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos Zimapán, Hidalgo. *Clave geoestadística* 13084.

Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 2011. Digital Data and maps of Mexico. [En línea]. [www.inegi.gob.mx/inegi/default.asp](http://www.inegi.gob.mx/inegi/default.asp). [Consultado el 25 enero de 2013].

Iorfa, A.C., N.T. Ntonzi, U.E. Ibek, E. Abara, and P. Neji. 2011. A Study of the Distribution pattern of Heavy metals in surface soils around Arufu Pb-Zn mine, Northeastern Nigeria, Using Factor Analysis. *Research Journal of Chemical Sciences*. 1(2): 70–80.

Khodzina, E.I. and B.L. Sherriff. 2006. Background research of the tailings area of a Ni-Cu mine for the determination of an optimal method of revegetation. *Forest Snow and Landscape Research*. 80(3): 367–386.

Mejía, J., L. Carrizales, and V.M. Rodríguez. 1999. Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras. *Salud pública de México*. 41(2): 132 – 140.

Müller, G. 1979: Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geology Journal*. 2: 109–118.

Nelson, D.W., and L.E. Sommers. 1982. Total carbon and organic matter. In: Woodwell G M (ed). *Methods of Soil Analysis Part 3 — Chemical Methods*. *Soil Science Society of America*. 5: 961–1010.

Olubunmi, F.E., and O.E. Olorunsola. 2010. Evaluation of the Status of Heavy Metal Pollution of Sediment of Agbabu Bitumen Deposit Area, Nigeria. *European Journal of Scientific Research*. 41(3): 373–382.

- Ongley, L.K., L. Sherman, A. Armienta, A. Concilio, C.F. Salinas. 2007. Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico. *Environmental pollution*. 145(3): 793–799.
- Pagnanelli, F., E. Moscardini, V. Giuliano, and L. Toro, 2004. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution*. 133: 189–201.
- Palmer, R.G. 1979. Manual de laboratorio. Libros y editoriales S.A. México D.F. 158p.
- Randell, B.J. 2008. Ordenamiento ecológico territorial regional en los municipios donde se ubica el Parque Nacional Los Mármoles. Consejo Estatal de Ecología. *Informe final SNIB-CONABIO* proyecto No. DQ006. México, D. F.
- Ross, S. 1994, Sources and Forms of Potentially Toxic Metals in Soil-Plant Systems, in Ross, S. (ed.), Toxic Metals in Soil-Plant Systems. *John Wiley and Sons Ltd*, Chichester.
- Salminen, R., and T. Tarvainen. 1997. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *Journal of Geochemical Exploration*. 60: 91–98.
- Sherman, D.J., D.W. Jackson, S.L. Namikas, and J. Wang. 1998. Wind-blown sand on beaches: an evaluation of models. *Geomorphology*. 22: 113–133.
- Sipos, P., y T. Póka. 2003. The variable geological and geochemical factors in the determination of threshold limit values for heavy metals in soils. In: *6th International Symposium on Environmental Geochemistry*, Edinburgh, Scotland. 165 p.
- Servicio Meteorológico Nacional (SMN). 2011. Datos meteorológicos de la estación meteorológica automatizada (EMA) ubicada en el municipio de Zimapán. [En línea]. <<http://smn.cna.gob.mx/emas/>>. [Consultado el 25 enero de 2013].

- Soil Survey Staff, 1975. Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys, USDA-SCS Agric. Handboock. 436. Appendix: Tests of organic materials. U.S. Govt. Print. *Office, Washington, DC*. 483 p.
- Sosa, F.M. y R.L. Rivas. 2003. Predicción del Transporte Eólico en las Playas del Este de Ciudad de la Habana, Cuba. *Serie Oceanológica. 1*: 86–94.
- Sutherland, R. A. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*. 39: 611–637.
- Sun, Y., Q. Zhou, X. Xie, and R. Liu. 2010. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang , China. *Journal of Hazardous Materials*. 174: 455–462.
- Szefer, P., G.P. Glasby, K. Szefer, J. Pmpkowiak and R. Kaliszan, 1996. Heavy metal pollution in superficial sediments from the southern Baltic sea off Poland. *Journal of Environmental Science and Health*. 31: 2723–2754.
- Tijani, M. N., and S. Onodera, 2009. Hydrogeochemical Assessment of metals contamination in an urban drainage system: A case study of Osogbo township, SW-Nigeria. *Journal of Water Resource and Protection*. 3: 164–173.
- Tomlison, D.C., J.G. Wilson, C. R. Harris, and D.W. Jeffrey. 1980: Problems in assessment of heavy metals in and the formation of pollution index stuaries. *Helgol Meeresunlter*. 33: 566–575.
- Tong-Bin, C., Z. Yuan-Ming, L. Mei, H. Ze-Chun, W. Hong-Tao, C. Huang, F. Ke-Ke, Y. Ke, W. Xiao, and T. Qin-Zheng 2005. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing. China. *Water*. 60: 542–551.

- Vortish, W., D. Harding, and J. Morgan. 2003. Petrographic analysis using cathode luminescence microscopy with simultaneous energy- dispersive X-rax spectroscopy. *Mineralogy and Petrology*. 79: 193–202.
- Yesilonis, I.D., R.V. Pouyat, and N.K. Neerchal. 2008. Spatial distribution of metals in soils in Baltimore , Maryland: Role of native parent material, proximity to major roads, housing age and screening guidelines. *Environmental Pollution*. 156(3): 723–731.
- White, R.E. 1997. Principles and practice of soil science: The soil as a natural resource, 3rd edn. Blackwell, Oxford.
- Zhang, M.K., Z.Y. Liu, and H. Wang, 2010. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 41(7): 820–831.

## DISCUSION GENERAL

La evaluación de la contaminación ocasionada por la dispersión eólica de los residuos de mina, es una prioridad en las zonas mineras de México, su peligrosidad radica principalmente en su alto contenido de metales pesados (Somers *et al.*, 2000; Romero *et al.*, 2008; Chávez *et al.*, 2009). Los residuos no consolidados que se presentan como material suelto, sin consistencia alguna, son fácilmente levantados por la fuerza de las ráfagas de viento y estos pueden dispersarse a grandes distancias, según la fuerza del viento (Thornton, 1993). Con en base en la información publicada se puede decir que los alcances de su dispersión no habían sido estudiados hasta antes de este trabajo.

En el municipio de Zimapán existen al menos ocho depósitos de residuos de mina, de los cuales al menos dos son muy susceptibles a la erosión eólica, lo que no indica que los depósitos de residuos ya oxidados o en proceso de oxidación, no hayan contribuido en la contaminación del suelo por esta vía. De acuerdo con Moreno-Tovar (2009), los depósitos más oxidados corresponden a una edad de 70 años, otros en proceso de oxidación tienen al menos 50 años, en ambos casos los sitios ya son abandonados, mientras que los depósitos no oxidados tienen 30 años y actualmente están en operación. Los residuos de mina con alto contenido de pirita, al estar depositados a la intemperie sufren una serie de cambios, entre los que se incluyen físicos, químicos y mineralógicos y de ser unas enormes montañas de arena delgada color grisácea y suelta pasan a formar una capa exterior oxidada, endurecida, color rojizo. Además, cambia también su forma de contaminación, de la dispersión eólica, al arrastre hídrico de lixiviados ácidos generados; la cual no fue evaluada en este trabajo. Además no se tiene un registro confiable del manejo histórico de los residuos que se han depositado en la zona, pero hay varios sitios donde es evidente la formación de lixiviados ácidos, donde se ha mezclado el suelo con posibles residuos de mina y se han construido casas habitación. Esto se reflejó en las altas concentraciones de elementos como el plomo en sitios retirados de los actuales pasivos ambientales. Por lo que la información histórica y la formación de una base de datos son de suma importancia.

En este trabajo, en la primera etapa experimental, se optó por el uso de la geoestadística como herramienta para evaluar el alcance de la dispersión de los

contaminantes a partir de los depósitos de residuos en un área relativamente grande (76 km<sup>2</sup>). En esta etapa se logró determinar los patrones de distribución de los metales pesados y su asociación con los depósitos de residuos de mina. A pesar de que en esta fase se tuvieron dificultades para realizar un muestreo regular debido a las restricciones de acceso y a lo accidentado del relieve, se pudo contar con un número de muestras suficiente para realizar el análisis. Sin embargo, se encontró una dependencia espacial entre las muestras de moderada a débil, posiblemente debido al muestreo irregular que se hizo (falta de estacionalidad) o a la presencia de muestras con valores extremos (falta de normalidad) (Gallardo, 2006), por lo que para eliminar el error humano se debe mejorar el muestreo, aumentando el número de muestras. No obstante los problemas encontrados, los resultados del análisis espacial fueron comprobados positivamente en la segunda etapa del trabajo, donde se registraron concentraciones similares a las presentadas en los mapas de dispersión. La irregularidad topográfica de la zona de muestreo afectó considerablemente el muestreo.

Además, en la segunda etapa del trabajo, se logró distinguir el origen de los metales pesados en el suelo y por lo tanto, se pudo interpretar el grado de contaminación con indicadores que comparan los valores naturales de aquellos que son aportados por las actividades humanas. En esta parte, el material parental se analizó mediante una digestión ácida, la cual resultó buena debido a la naturaleza del material, ya que prácticamente hubo una disolución completa. Sin embargo, para realizar una mejor caracterización del material parental, se ha recomendado el uso de otras técnicas, en particular la fluorescencia de rayos X, que de acuerdo con Johnson *et al.* (1999) es una de las más adecuadas para dichos propósitos; con esta técnica se pueden alcanzar límites de detección hasta del 0.002% (20 ppm) (Beckhoff *et al.*, 2006). Por otra parte, para evaluar la distribución vertical de metales pesados en los suelos de Zimapán, pese a que los suelos son muy delgados, es recomendable profundizar el muestreo tal que en el horizonte C se puedan observar la disminución de la concentración de metales hasta valores similares a los encontrados en las rocas.

## CONCLUSIONES GENERALES

Los depósitos de residuos de mina de Zimapán, presentan condiciones importantes de riesgo, al presentar elevadas concentraciones de metales pesados. Aquellos que han sufrido cambios en su consistencia debido a la oxidación, presentan menor posibilidad de ser transportados por el viento y es el arrastre hídrico de lixiviados ácidos su principal medio de dispersión. Mientras que los que no han sufrido cambios, son susceptibles a la diseminación por el viento y presentan la posibilidad de contaminar el ambiente por dispersión eólica.

En los mapas de dispersión se observa una asociación de concentraciones altas de los metales con las zonas que rodean todos los depósitos de residuos, cubriendo la zona urbana y hasta un radio de 4 km a partir del PCR. Los patrones de distribución de Pb, Zn, Cu y Cd son muy similares: se observó una alta concentración de metales pesados en dirección Norte-Este, coincidente con la dirección de las ráfagas de viento en la época de sequía y de mayor susceptibilidad de los residuos de mina para ser dispersados. Sin embargo los residuos depositados y mezclados con los suelos hace más de 20 años, podrían estar alterando el patrón de dispersión si sólo se consideran los pasivos ambientales actualmente existentes.

Con el uso de herramientas químicas, mineralógicas, estadísticas, matemáticas y computacionales (uso de SIG's), se logró realizar una evaluación detallada los suelos de la zona de Zimapán y se conoció el nivel de los metales pesados en el suelo y como se encuentran distribuidos geográficamente en la zona, así como la influencia que presentan los depósitos de residuos de mina de acuerdo al grado de intemperismo.

## BIBLIOGRAFÍA GENERAL

- Alloway, B.J. 1995. Heavy Metals in Soils, *Blackie Academic and Professional*, London, UK, 2nd edition.
- Aslibekian, O., and R. Moles. 2003. Environmental risk assessment of metals contaminated soils at silvermines abandoned mine site, Co Tipperaty, Ireland. *Environmental Geochemistry and Health*. 25: 247–266.
- Beckhoff, B., B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, and H. Wolff, 2006. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, *Springer*. 278 p.
- Bowen, H.J. 1979. Environmental chemistry of the elements. London ; New York : *Academic Press*. 333 p.
- Chávez, T.C., L. Castro, Javier, M.F. Díaz-Barriga y F.M. Monroy. (2011). Modelo conceptual de riesgo ambiental por arsénico y plomo en el distrito minero de Santa María de la Paz, San Luis Potosí, México. *e-Gnosis*. 9(8): 1–25
- Cunningham, S.D., J.R. Shann, E. Crowley and A. Anderson. 1997. Phytoremediation of contaminated water and soil. American Chemical Society. Washington D. C. 318p.
- Chiprés, J.A., J. Castro-larragoitia, and M.G. Monroy. 2009. Applied Geochemistry Exploratory and spatial data analysis (EDA – SDA) for determining regional background levels and anomalies of potentially toxic elements in soils from Catorce – Matehuala , Mexico. *Applied Geochemistry*. 24(8): 1579–1589.
- Hooda, P.S. 2003. A special issue on heavy metals in soils: editorial foreword. *Advances in Environmental Research*. 8: 1–3.
- Gutiérrez-Ruiz, M., F.M. Romero, y G. González-Hernández. 2007. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua , México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 24(2): 170–184.

- Han, F.X., M.J. Plodince, W.L. Kingery, G.E. Triplett, A. Banin, Y. Su, and D.L. Monts. 2003. Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into pedosphere. *Naturwissenschaften*. 89: 497–504.
- IIED (International Institute for Environment and Development). 2002. Abriendo Brecha. Minería, Minerales y Desarrollo Sustentable. Informe del proyecto *Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD)*. International Institute for Environment and Development & World Business Council for Sustainable Development. Earthscan Publications Ltd. 579 pp.
- Johnson, D.M., P.R. Hooper, and R.M. Conrey. 1999. XRF Analysis of Rocks and Minerals for Major and Trace Elements on a Single Low Dilution Li-tetraborate Fused Bead. JCPDS-International Centre for Diffraction Data.p. 843–867.
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 1994. Trace elements in soils and plants. C.R.C. Press Boca Raton Florida, USA. 315 p.
- Komnitsas K, and K. Modis. 2009. Geostatistical risk estimation at waste disposal sites in the presence of hot spots. *Journal of the Hazardous Materials*. 164(2-3): 1185–90.
- Mcbride, M.B. 2003. Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? *Advances in Environmental Research*. 8: 5–19.
- Moreno-Tovar, R., L. Barbanson, and O. Coreño. 2009. Mineralogical neoformation in mining residues (tailings) at the mining district Zimapán, state of Hidalgo, Mexico. *Minería y Geología*. 25 (2): 1–31.
- Lionetto, M.G., A. Calisi, and T. Schettino. 2012. Earthworm Biomarkers as Tools for Soil Pollution Assessment. In: Soil Health and Land Use Management Edited by Hernandez-Soriano, M.C. 2012. *INTECH*, 332p.
- Ramos-Arroyo, Y.R., R.M. Prol-Ledesma y C. Siebe-Grabach. 2004. Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato,

México. Posibles escenarios geoquímicas para los residuos mineros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 21(2): 268–284.

Sipos, P., and T. Póka. 2003. The variable geological and geochemical factors in the determination of threshold limit values for heavy metals in soils. In: *6th International Symposium on Environmental Geochemistry*, Edinburgh, Scotland, 7–11 September, 2003. 165 p.

Thornton, I. 1993. Environmental geochemistry and health in the 1990's: a global perspective. *Applied Geochemistry*. 2: 203–210.

Wei, B., and L. Yang. 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*. 94(2): 99–107.

## ANEXO I. Análisis de componentes principales de los datos de concentración de metales pesados (Capítulo III)

### A-1.1. Análisis de Componentes Principales

A continuación se muestra el análisis completo de los ACP utilizados en el Capítulo III, realizados en cada una de los intervalos de profundidad muestreados. Los Cuadros A-1 a A-4 muestra los valores (eigenvalues) iniciales, factores con y sin rotación y las matrices de componentes principales.

Cuadro A-1 al A-4. Varianza total explicada, matrices de componentes principales de los componentes seleccionados

Varianza total explicada (Intervalo de profundidad 0-5 cm) <sup>a</sup>									
Componente	Autovalores Iniciales			Extracción de Suma of cuadrados			Rotación de Suma of cuadrados		
	Total	% de Varianza	Acumulada %	Total	% de Varianza	Acumulada %	Total	% de Varianza	Acumulada %
1	3.075	27.953	27.953	3.075	27.953	27.953	2.921	26.553	26.553
2	2.608	23.710	51.663	2.608	23.710	51.663	2.599	23.623	50.176
3	1.926	17.509	69.172	1.926	17.509	69.172	2.090	18.996	69.172
4	.884	8.037	77.209						
5	.828	7.524	84.733						
6	.716	6.514	91.247						
7	.411	3.732	94.978						
8	.310	2.822	97.800						
9	.160	1.456	99.256						
10	.067	.607	99.863						
11	.015	.137	100.000						

Matrices de componentes <sup>a</sup>						
Elemento	Matriz de componentes			Matriz de componentes con rotación		
	1	2	3	1	2	3
Pb	-.004	.605	.070	.133	.580	.128
Zn	.850	.245	.057	.847	.114	-.235
Cu	.924	.128	.227	.952	-.038	-.118
Cd	-.138	.870	.253	.123	.828	.374
Ni	.368	.211	-.813	.096	.289	-.865
Mn	.754	-.151	-.184	.602	-.220	-.464
Fe	.162	-.623	.586	.236	-.726	.417
Ce	.740	.286	.497	.906	.098	.216
MO	-.278	.443	.480	-.006	.392	.592
arcilla	-.321	.110	.474	-.110	.073	.567
CO3	-.148	.815	-.250	-.071	.857	-.092

<sup>a</sup> Método de extracción: Análisis de Componentes Principales. Método de Rotación: Varimax con Normalización de Kaiser. La Rotación converge en cinco interacciones.

**Varianza Total Explicada (Intervalo de profundidad 5-10 cm) <sup>a</sup>**

Componente	Autovalores iniciales			Extracción de suma of cuadrados			Rotación de suma of cuadrados		
	Total	% de Varianza	Acumulada %	Total	% de Varianza	Acumulada %	Total	% de Varianza	Acumulada %
	1	3.981	36.188	36.188	3.981	36.188	36.188	3.425	31.140
2	1.938	17.621	53.810	1.938	17.621	53.810	1.680	15.272	46.412
3	1.512	13.747	67.557	1.512	13.747	67.557	1.656	15.050	61.463
4	1.188	10.802	78.359	1.188	10.802	78.359	1.609	14.626	76.089
5	1.006	9.143	87.502	1.006	9.143	87.502	1.255	11.413	87.502
6	.587	5.339	92.841						
7	.463	4.208	97.049						
8	.210	1.913	98.962						
9	.067	.609	99.572						
10	.041	.371	99.942						
11	.006	.058	100.000						

**Matrices de componentes<sup>a</sup>**

Elemento	Matriz de componentes					Matriz de componentes con rotación				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Pb	.070	.797	.276	.154	-.270	.402	-.127	.241	.755	-.085
Zn	.823	.366	-.015	-.013	-.045	.858	.273	.023	.049	-.034
Cu	.945	.147	.198	-.164	-.015	.958	.088	-.159	-.147	.094
Cd	.833	.446	.219	-.143	.020	.971	.041	.078	.065	.079
Ni	.275	.274	-.794	.336	.151	.091	.854	.348	-.003	-.238
Mn	.673	-.312	-.280	.516	-.059	.296	.758	-.456	-.114	.125
Fe	.842	-.373	.038	-.229	-.122	.659	.123	-.484	-.483	-.021
Ce	.504	-.257	.183	.485	.400	.246	.423	-.230	-.113	.665
MO	-.396	.351	.252	.608	-.348	-.275	.020	-.094	.863	.072
arcilla	-.102	-.044	.666	.210	.551	-.045	-.279	.081	.079	.843
CO3	-.232	.668	-.313	-.190	.552	-.005	.054	.967	.035	-.019

<sup>a</sup> Método de extracción: Análisis de componentes principales. Método de rotación: Varimax con normalización de Kaiser. La Rotación converge en trece interacciones.

**Varianza Total Explicada (Intervalo de profundidad 10-15 cm) <sup>a</sup>**

Componente	Autovalores Iniciales			Extracción de Suma of cuadrados			Rotación de suma of cuadrados		
	Total	% de Varianza	Acumulada %	Total	% de Varianza	Acumulada %	Total	% de Varianza	Acumulada %
	1	4.683	42.570	42.570	4.683	42.570	42.570	4.520	41.092
2	2.246	20.421	62.991	2.246	20.421	62.991	1.793	16.304	57.396
3	1.521	13.828	76.819	1.521	13.828	76.819	1.736	15.780	73.176
4	1.107	10.065	86.883	1.107	10.065	86.883	1.508	13.707	86.883
5	.474	4.312	91.195						

6	.380	3.452	94.648
7	.326	2.967	97.614
8	.180	1.640	99.254
9	.058	.531	99.785
10	.014	.124	99.909
11	.010	.091	100.000

**Matrices de componentes <sup>a</sup>**

Elemento	Matriz de componentes				Matriz de componentes con rotación			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Pb	.128	.800	.329	.288	.279	.450	.258	.708
Zn	.861	.316	.093	.054	.892	.084	.201	.100
Cu	.972	-.008	.146	.025	.973	-.132	-.012	-.051
Cd	.895	.277	.225	.015	.948	.109	.068	.119
Ni	.250	.701	-.502	-.061	.226	.375	.785	-.034
Mn	.782	-.181	-.254	.284	.682	-.491	.262	-.117
Fe	.844	-.370	-.197	.032	.737	-.460	.055	-.361
Ce	.798	-.158	.311	-.318	.826	.047	-.333	-.253
MO	-.340	.193	.528	.653	-.215	-.096	-.178	.877
arcilla	-.018	-.373	.762	-.289	.098	.111	-.884	.025
CO3	-.202	.754	.148	-.570	-.067	.968	.115	.021

<sup>a</sup> Método de extracción: Análisis de Componentes Principales. Método de Rotación: Varimax con Normalización de Kaiser. La Rotación converge en seis interacciones.

**Varianza total explicada (Intervalo de profundidad 15-20 cm) <sup>a</sup>**

Componente	Autovalores iniciales			Extracción de suma of cuadrados			Rotación de suma of cuadrados		
	Total	% de Varianza	Acumulada %	Total	% de Varianza	Acumulada %	Total	% de Varianza	Acumulada %
1	4.665	42.409	42.409	4.665	42.409	42.409	4.395	39.956	39.956
2	2.233	20.300	62.709	2.233	20.300	62.709	1.901	17.282	57.238
3	1.597	14.522	77.231	1.597	14.522	77.231	1.619	14.718	71.955
4	1.019	9.261	86.492	1.019	9.261	86.492	1.599	14.537	86.492
5	.508	4.617	91.109						
6	.495	4.504	95.613						
7	.202	1.834	97.447						

8	.148	1.349	98.795
9	.098	.888	99.683
10	.026	.236	99.919
11	.009	.081	100.000

---

**Matrices de componentes <sup>a</sup>**

---

Elemento	Matriz de componentes				Matriz de componentes con rotación			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Pb	.113	.829	.118	-.362	.279	.467	.336	.661
Zn	.815	.405	.078	-.147	.864	.150	.257	.140
Cu	.957	.072	.220	-.053	.981	-.094	.021	-.036
Cd	.887	.284	.236	.006	.951	.121	.034	.042
Ni	.279	.579	-.579	.091	.209	.507	.656	-.159
Mn	.803	-.414	-.228	-.153	.641	-.520	.263	-.376
Fe	.871	-.377	-.180	.037	.721	-.394	.160	-.483
Ce	.794	-.085	.373	.266	.834	-.032	-.323	-.216
MO	-.362	.158	.584	-.545	-.159	-.140	-.246	.830
arcilla	-.111	-.107	.757	.423	.065	.139	-.865	.063
CO3	-.169	.777	-.024	.532	-.050	.956	-.014	.003

---

<sup>a</sup> Método de extracción: Análisis de componentes principales. Método de rotación: Varimax con normalización de Kaiser. La rotación converge en siete interacciones

## ANEXO II. Productos de la tesis

A-2-1. Participación en el X Congreso Internacional y XVI Congreso Nacional de Ciencias Ambientales del 17 al 23 de agosto de 2011 en la Cd. de Querétaro con la ponencia del trabajo:

### **DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE METALES PESADOS EN SUELOS AFECTADOS POR LA DISPERSIÓN DE RESIDUOS DE MINA EN ZIMAPÁN, HIDALGO, MÉXICO**

<sup>1</sup>**Duarte Z. V. M.,** <sup>1</sup>**Carrillo G. R.,** <sup>2</sup>**Gutiérrez C. E. V.,** <sup>1</sup>**Gutiérrez C. M. C.,** <sup>1</sup>**Ortiz S. C. A.,**  
<sup>1</sup>**Trinidad S. A.**

<sup>1</sup>Colegio de postgraduados, campus Montecillo, programa de Edafología. km 36.5 Carretera México- Texcoco, Texcoco, Edo. de México. C. P. 56230. Laboratorio de química de suelos. Tel: 595-952-0200 Ext. 1184 Fax: 01 55 58045900: <sup>2</sup>Universidad Autónoma de México, Unidad Xochimilco (UAM-X). E-mail: [vduarte@colpos.mx](mailto:vduarte@colpos.mx)

Modalidad: Oral. Temática: Contaminación ambiental; suelo

#### **RESUMEN**

El poblado de Zimapán, Hidalgo, se ubica a 144 km al norte de la ciudad de Pachuca, es un lugar con tradición minera cuya práctica se remonta desde siglo XVI, siendo la plata (Ag), el plomo (Pb) y el zinc (Zn) los principales minerales explotados. Durante el proceso de extracción y separación de los metales se han generado miles de toneladas de residuos, las cuales se encuentran depositadas en varios sitios en la periferia de la actual zona urbana. Estos residuos presentan altas concentraciones de metales pesados<sup>1</sup> y al ser materiales finos y sueltos son susceptibles a la dispersión eólica y al arrastre hídrico<sup>2</sup>, lo cual representa un serio problema de contaminación ambiental y de salud pública. El objetivo de este trabajo fue conocer la distribución espacial de la concentración de Pb, Zn, Cd, Ni, Cu y Mn en los suelos superficiales (0-2 cm) de Zimapán. Se diseñó un muestreo tipo radar, el cual fue condicionado por la fisiografía, en el que se recolectaron 82 muestras de suelo superficial en tres intervalos de distancia, a partir de un punto central de referencia (PCR) ubicado en el centro del poblado, de 0 a 2 km (zona urbana), de 2 a 4 km (zona urbana/agrícola) y de 4 a 8 km (zona agrícola); se analizaron las concentraciones de metales totales por espectrografía de adsorción atómica (EAA) y fueron representados en mapas de dispersión con el uso del Surfer 9.0v y ArcGis 9.3v. Las áreas más contaminadas se ubicaron en la zonas urbana y peri-urbana, se encontraron muestras hasta con 9,402 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 5,776 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 105 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 47 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 53 mg kg<sup>-1</sup> Ni y 5,383 mg kg<sup>-1</sup> de Mn. Se presentó una alta correlación entre el Pb, Zn, Cu y Cd, pero no de estos con el Ni y Mn. Los mapas de dispersión del “Kriging” confirmaron las fuertes correlaciones de Pb, Zn, Cu y Cd mostrando similitud en sus patrones de distribución espacial, el Ni y Mn mostraron una distribución diferente. La información obtenida comprobó la relación de los residuos de mina sobre la contaminación en el suelo superficial y con los mapas del Kriging<sup>3</sup> se ubicaron las áreas que requieren la atención de las autoridades y la implementación de estrategias preventivas y correctivas que permitan disminuir el riesgo a la salud de los pobladores.

## Bibliografía relevante

<sup>1</sup>Ongley, L. K., Sherman, L., Armienta, A., Concilio, A., & Salinas, C. F. (2007). Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*. 145(3), 793-799.

<sup>2</sup>Aslibekian, O., & Moles, R. (2003). Environmental risk assessment of metals contaminated soils at silver mines abandoned mine site, Co Tipperary, Ireland. *Environmental geochemistry and health*. 25(2), 247-66.

<sup>3</sup>Romic, M., Romic, D. (2003). Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Pollution*. 43, 795-805.

**A-3-1.** Participación en el XXXVII Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo, en la Cd de Zacatecas del 11 al 16 de noviembre de 2012 con la ponencia:

### ORIGEN Y DISTRIBUCIÓN DE METALES PESADOS EN SUELOS URBANOS DE ZIMAPÁN, HIDALGO

Duarte-Zaragoza, V. M.<sup>1</sup>, Carrillo-González, R.<sup>1\*</sup>, Gutiérrez-Castorena, Ma. C.<sup>1</sup>, Ortiz-Solorio, C. A.<sup>1</sup>, Gutiérrez-Castorena, E. V.<sup>2</sup>, Trinidad-Santos, A.<sup>1</sup>, Cruz-Díaz J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Colegio de Postgraduados. Campus Montecillo.

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco.

\*Autor de contacto: [crogelio@colpos.mx](mailto:crogelio@colpos.mx). Carretera México-Texcoco km 36.5, Texcoco, México. 56230; Tel. 595-952-0200 Ext. 1184. Fax: 01 55 58045900.

## RESUMEN

Se hizo un estudio en los suelos urbanos de Zimapán, donde se concluyó que el nivel de metales pesados no solo se debe al depósito atmosférico, sino también a la influencia de residuos de mina. El objetivo de este trabajo fue conocer el grado de contaminación del suelo de Zimapán, diferenciando el contenido natural de metales pesados del de origen antrópico. Para esto se evaluó la concentración en diferentes profundidades del perfil del suelo, e interpretando el grado de contaminación con el factor de enriquecimiento (FE) y el índice de geoacumulación (Igeo). Se realizó un muestreo estratificado diseñado en forma radial (0-750, 750-1500 y 1500-2500 m de distancia) y se colectó en cada punto cercano a su intercepción cartesiana; el centro del plano fue el depósito de residuos Santa María. Se muestreo a cuatro profundidades (0-5, 5-10, 10-15 y 15-20 cm), colectando también sustrato rocoso. El análisis de metales se realizó por digestión ácida (HNO<sub>3</sub>: HClO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y se determinó por absorción atómica. La concentración máxima encontrada en el material rocoso fue de 70, 77, 26, 8.4, 30, 99 y 5848 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Mn y Fe, respectivamente; mientras que para suelo, se encontraron concentraciones hasta de 5596, 7111, 253 1590, 49, 67, y 73560 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Mn y Fe, respectivamente. El FE y el Igeo reflejan una importante influencia antropogénica, ya que los niveles encontrados en el material geológico fueron sobrepasados por la concentración de metales registrada en la mayoría de los sitios muestreados.

## **PALABRAS CLAVE**

Concentración de fondo geológico; análisis de componentes principales; índices de contaminación

## **Bibliografía relevante**

- Adriano, D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments; biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. *Springer-Verlag*, New York. 851 p.
- Bilos, C., J.C. Colombo, C.N. Skorupka, and M.J. Presa. 2001. Source, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution*. 111:149–158.
- Bini, C. G. Sartori, M. Wahsha, and S. Fontana. 2011. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. *Journal of Geochemical Exploration*. 109:125–133.
- Facchinelli, A., E. Sacchi, and L. Mallen. 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*. 114:313-324.
- Galán, E., J.C. Fernández-Caliani, I. González, P. Aparicio, and A. Romero. 2008. Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South – West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*. 98:89-106.
- Sipos, P., and T. Póka. 2003. The variable geological and geochemical factors in the determination of threshold limit values for heavy metals in soils. In: *6th International Symposium on Environmental Geochemistry*, Edinburgh, Scotland. P. 7-11.
- Zhang, M.K., Y. Liu, and H. Wang, 2010. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 41(7):820–831.