



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL – RESIDUOS PELIGROSOS

EVALUACIÓN DE LA ECOTOXICIDAD DE LIXIVIADO DE JALES UTILIZANDO  
EMBRIONES DE *Danio rerio* COMO ORGANISMO DE PRUEBA

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA:  
ING. GARCÍA LUNA NADIA

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA  
COMITÉ TUTOR  
DRA. IRMA C. GAVILÁN GARCÍA, FACULTAD DE QUÍMICA  
DR. ENRIQUE CÉSAR VALDEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA

MÉXICO, Cd. De Mx., 2018



Presidente: Dra. Gavilán García Irma Cruz

Secretario: Dr. César Valdez Enrique

1er. Vocal: Dr. Lucho Constantino Carlos A.

2do. Vocal: M.C. García Medrano Valdelamar Leticia E.

3er. Vocal: Dra. Fernández Villagómez Georgina

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Laboratorio de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la Facultad de Ingeniería.

**TUTOR DE TESIS:**

Dra. Georgina Fernández Villagómez

-----  
**FIRMA**



**Dedicado a mis padres,  
hermanas, Pirlo, Frida y Gala.**



## **Agradecimientos académicos**

A la UNAM, máxima casa de estudio.

Al posgrado de la Facultad de Ingeniería y a sus profesores por brindarme el conocimiento durante todo el proceso.

A la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química por realizar los análisis con el espectrofotómetro de absorción atómica en particular a la Dra. Irma Gavilán y a su alumno Eliacim F. Franco.

Al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM), en particular el laboratorio de Geoquímica Ambiental, donde se me permitió realizar análisis de fluorescencia de rayos X, y al Dr. Romero encargado de dicho laboratorio.

A la M.C. Ma. Estela Pérez Cruz, encargada del acuario de la Facultad de Ciencias por orientarme sobre el manejo de los embriones de *Danio rerio* y proporcionármelos cuando los necesité, así como mantener bajo su cuidado los peces adultos.

A mi tutora principal la Dra. Georgina Fernández Villagómez por transmitirme sus conocimientos dentro y fuera del aula, y sobre todo por aceptarme para realizar este trabajo.

A mi comité tutor integrado por la Dra. Irma C. Gavilán García y el Dr. Enrique César Valdez ya que cada semestre me aconsejaban para la mejora de este trabajo.

A la Dra. Leticia E. Gracia- Medrano Valdelamar por asesorarme en la parte estadística y al Dr. Carlos A. Lucho Constantino por sus valiosos comentarios, ambos para enriquecer la tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por haberme brindado una beca para poder realizar este trabajo, así como al proyecto PAPIIT\_IA108117.

## **Agradecimientos personales**

A mis padres por siempre apoyarme en mis decisiones y alentarme a lograr mis metas.

A mis hermanas, a Viri por ayudarme a comprender algunos conceptos biológicos y a Andrea por ampliar mi conocimiento cultural.

A Pirlo por mostrarme su fortaleza después de su cirugía, a Frida por ser un gran soporte en momentos complicados, y a Gala por confiar en mí y a los 3 por mantenerme activa.



# Contenido

Agradecimientos.....	IV
Índice de figuras.....	7
Índice de tablas.....	8
Resumen.....	9
<b>1. CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>10</b>
<b>1.1 Historia geológica del estado de Hidalgo.....</b>	<b>10</b>
<b>1.2 Justificación.....</b>	<b>12</b>
1.2.1 Uso de <i>D. rerio</i> como organismo de prueba.....	13
<b>1.3 Objetivos.....</b>	<b>13</b>
1.3.1 Objetivo general .....	13
1.3.2 Objetivos particulares.....	14
<b>1.4 Alcances y limitaciones .....</b>	<b>14</b>
<b>2. CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Drenaje ácido de mina DAM .....</b>	<b>16</b>
2.1.1 Características del DAM.....	16
2.1.2 Etapas del DAM.....	16
<b>2.2 Jales mineros .....</b>	<b>18</b>
<b>2.3 Compuestos biodisponibles y bioaccesibles .....</b>	<b>18</b>
<b>2.4 Ecotoxicidad .....</b>	<b>19</b>
<b>2.5 Marco legal.....</b>	<b>20</b>
<b>2.6 <i>Danio rerio</i> (pez cebra) como organismo de prueba .....</b>	<b>23</b>
2.6.1 Clasificación sistemática .....	23
2.6.2 Morfología y ciclo de vida.....	24
2.6.3 Ecología y distribución natural.....	26
2.6.4 Alimentación.....	27
2.6.5 Usos de <i>D. rerio</i> .....	27
<b>2.7 Sitio de estudio Zimapán, Hidalgo.....</b>	<b>28</b>
2.7.1 Aspectos generales .....	28
2.7.2 Industria minera .....	29
2.7.3 Geología.....	30
2.7.4 Yacimientos minerales.....	31
2.7.5 Proceso de producción de minerales metálicos (Pb, Cu, Ag y Zn).....	32
2.7.6 Jales mineros .....	36
<b>3. CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA.....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Metodología .....</b>	<b>37</b>
3.1.1 Determinación de la concentración de metales por EAA.....	39
3.1.2 Determinación de la concentración de metales por fluorescencia de rayos X (FRX).....	39
3.1.3 Determinación de la posible generación del DAM .....	40
3.1.4 Extracción de metales y metaloides en jales con agua en equilibrio con CO <sub>2</sub> .....	43
3.1.5 Visita a la presa de jales y a la planta de beneficio.....	44
3.1.6 Evaluación de la ecotoxicidad del As y Pb utilizando a los embriones de pez cebra .....	45



<b>3.2</b>	<b>Diseño estadístico de experimentos .....</b>	<b>46</b>
3.2.1	Modelos Lineales Generalizados (GLM) .....	46
3.2.2	Modelos lineales generalizados (GLM) para datos de conteo.....	47
3.2.3	Regresión de Poisson .....	47
3.2.4	Lineamientos para el diseño del experimento .....	47
<b>4.</b>	<b>Capítulo 4 Resultados y su discusión .....</b>	<b>49</b>
4.1	Caracterización de jales por espectrofotometría de absorción atómica.....	49
4.2	Caracterización de jales por Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	50
4.3	Caracterización de la muestra de suelo por FRX .....	51
4.4	pH de los jales y del suelo.....	53
4.5	Generación del DAM mediante el balance acido- base modificado (PM-ABA) .....	53
4.6	Extracción de metales y metaloides con CO <sub>2</sub> constante .....	54
4.7	Resultados de la evaluación de la ecotoxicidad del lixiviado de jales.....	56
<b>5.</b>	<b>Capítulo 5 Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>67</b>
5.1	Conclusiones.....	67
5.2	Recomendaciones .....	68
	<b>Referencias.....</b>	<b>69</b>



## Índice de figuras

Figura 1.1. Panorama minero del estado de Hidalgo (Servicio Geológico Mexicano, 2014) .....	12
Figura 2.1. Representación de los conceptos Bioaccesible, biodisponible y biorreactivo .....	19
Figura 2.2. Marco legal referente al ambiente y gestión integral de residuos.....	21
Figura 2.3. Desarrollo embrionario de Danio rerio.....	25
Figura 2.4. Secuencia teórica de estudios de proceso de explotación .....	33
Figura 2.5. Proceso de beneficio de una mina polimetálica .....	35
Figura 2.6. Presa de jales y concentrados.....	35
Figura 2.7. Presas de jales en Zimapán, Hidalgo.....	36
Figura 3.1. Metodología general de la investigación .....	37
Figura 3.2. Presa de jales donde se tomaron las muestras para la investigación .....	38
Figura 3.3. Distancia entre la presa de jales 9 y la muestra de suelo .....	38
Figura 3.4. Espectrofotómetro de absorción atómica .....	39
Figura 3.5. Equipo de FRX Niton FRX FXL 959 de Thermo Scientific.....	40
Figura 3.6. Determinación de PN .....	41
Figura 3.7. Proceso de beneficio de la mina de Zimapán, Hidalgo.....	44
Figura 3.8. Microscopio estereoscópico. ....	45
Figura 4.1. Concentraciones totales de As y Pb.....	49
Figura 4.2. Elementos con menor concentración.....	50
Figura 4.3. Concentraciones totales de metales y metaloides.....	50
Figura 4.4. Elementos químicos con mayor concentración .....	51
Figura 4.5. Metales y metaloides.....	52
Figura 4.6. Elementos con mayor concentración .....	52
Figura 4.7. pH de las muestras.....	53
Figura 4.8. Valores de la relación de PN/PA .....	54
Figura 4.9. Concentraciones solubles de As y Pb.....	55
Figura 4.10. pH del lixiviado de jales.....	56
Figura 4.11. Unidades experimentales. ....	56
Figura 4.12. Embriones en el estadio g- gástrula, escudo embrionario. ....	57
Figura 4.13. 5 días post- eclosión u. e. 3.2.....	58
Figura 4.14. Anomalía en saco vitelino y en la cola .....	58
Figura 4.15. Matraces Erlenmeyer de 500 ml a una temperatura entre 27- 28 °C. ....	59
Figura.4.16. Relación entre (XP) y (Z).....	61
Figura 4.17. Relación entre (XA) y (Z) .....	62
Figura 4.18. Relación entre (M) y (XP) .....	62
Figura 4.19. Relación entre (M) y (XA).....	63
Figura 4.20. Relación entre (Y) y (XA) .....	63
Figura 4.21. Relación entre (Y) y (XP).....	64
Figura 4.22. Regresión de Poisson .....	65



## Índice de tablas

Tabla 2.1. Clasificación sistemática de Danio (Lozada, 2012).....	24
Tabla 2.2. Características del agua en que habita el D. rerio (Lozada, 2012).....	26
Tabla 2.3. Ejemplos de los estudios realizados con D. rerio.....	28
Tabla 3.1. Cantidad de HCl 1 N en (ml) que se debe añadir al matraz con los jales y el agua de acuerdo con el grado de reacción que se observó en los jales con el HCl al 25%. ....	41
Tabla 4.1. Resultados generales de la evaluación de ecotoxicidad.....	60





## Resumen

La industria minera en México es una de las más importantes del país; en particular, en el Estado de Hidalgo, se encuentran 4 distritos mineros, uno de los más importantes es el de Zimapán, de cuyos yacimientos se extraen minerales metálicos y no metálicos. Sin embargo, asociado a la actividad minera se generan una gran cantidad de residuos que presentan efectos adversos a los ecosistemas. El objetivo principal de este trabajo fue, evaluar la ecotoxicidad del lixiviado de los jales, utilizando como organismos de prueba a *Danio rerio* (pez cebra) en condiciones controladas. Primero se realizó la caracterización de los jales utilizando absorción atómica y fluorescencia de rayos X (FRX), también se determinaron el pH y la generación de drenaje ácido de los jales, tomando como base la Norma Oficial Mexicana (NOM-141-SEMARNAT-2003). Los resultados muestran que los jales no generaron DAM. Derivado de la caracterización de (FRX y AA), se encontraron altas concentraciones totales de As y Pb por lo que se planteó un diseño estadístico utilizando un modelo lineal generalizado para datos de conteo y así evaluar la toxicidad de estos. Para realizar la evaluación de ecotoxicidad, se siguió la prueba No. 236: Toxicidad aguda en embriones de pez (FET, por sus siglas en inglés). Los embriones se observaron todos los días con un microscopio estereoscópico, hasta que eclosionaron. Debido a las bajas concentraciones solubles de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) que se encontraron, los embriones no presentaron daños teratogénicos derivados de estas, tampoco hubo una relación entre el número de embriones que no sobrevivieron a la experimentación con las concentraciones de As y Pb. Después de 6 semanas post- eclosión se confirmó que los peces no tenían ninguna alteración teratogénica. Finalmente, se puede concluir que sí existió un retraso en el número de días que tardan en eclosionar considerando el análisis estadístico utilizado para la experimentación, este retraso fue originado por las concentraciones de los elementos mencionados.



# CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Historia geológica del estado de Hidalgo

México se ha caracterizado por su riqueza mineral, la cual se comenzó a explotar desde la época prehispánica. Entre los estados con actividad minera se encuentra Hidalgo, el cual presenta una gran variedad de yacimientos, tanto metálicos (manganeso, plomo, plata, cobre y oro) como no metálicos (caliza, yeso, caolín, diatomita, piedra pómez, mármol, etc.). El desarrollo de la industria minero-metalúrgica comenzó hace aproximadamente 500 años (Labastida, 2014).

Este enriquecimiento de minerales se debe a la historia geológica del estado, donde se tiene una diversidad de ambientes geológicos, comenzando con el Precámbrico con rocas metamórficas regionales que se conocen como Formación Huiznopala. Se encuentran expuestas al N y NE del estado en franca discordancia y por contacto con secuencias de arenisca, lutita y calizas bioclásticas con interacciones de derrames de lava de composición basáltica de edad Carbonífero- Pérmico. No se han encontrado afloramientos del Paleozoico temprano, pero al final de éste, en el Mesozoico, hay un periodo de inestabilidad tectónica durante el cual se levantaron cadenas orográficas de amplia extensión, las cuales sufrieron erosión por exposición prolongada, formándose depósitos de areniscas conglomeráticas y conglomerados polimícticos que se correlacionaron con la Formación Huizachal de edad Triásico (López, 2007).

Para el Jurásico superior se estabilizaron plataformas y se generaron depósitos de rocas sedimentarias eminentemente marinas de facies someras y profundas que son afectadas por la actividad hidrotermal, transportando principalmente Mn, que finalmente se depositó formando mantos irregulares de importancia económica, estas rocas se correlacionan con las Formaciones Tepexic, Santiago y Chipoco



(López, 2007). Esto se encuentra en la ciudad de Pachuca, es una de las más antiguas del país y fue fundada a partir de la actividad minera. Actualmente el estado es un importante productor de manganeso a nivel nacional y ocupa el 3er lugar en la producción de Cd en el mundo y en menor proporción de Au, Ag, Pb, y Zn (Servicio Geológico Mexicano, 2014).

En el Cretácico se desarrollaron rápidamente plataformas calcáreas por la gran actividad orgánica marina debido a la calidez de las aguas y buena oxigenación de las grandes extensiones de ambientes someros. Formaron barreras coralinas que en su tiempo fungieron como trampas estratigráficas de hidrocarburos, generados en Jurásico medio y superior; que se adicionan a las trampas originadas por la orogénesis Laramide a finales del Cretácico e inicios del Terciario. Estas plataformas calcáreas por su carácter químico se estiman de gran impacto económico por industrias cementeras y petroleras. Las Formaciones cretácicas son El Doctor, Tamaulipas Inferior y Superior, Soyatal y Méndez (López, 2007).

La Sierra Madre Oriental (SMO) es producto de la actividad tectónica de la Orogenia Laramide que inició a finales del Cretácico tardío y se extendió al Terciario temprano. Al terminar el proceso tectónico inicia una importante actividad volcánica que se observa en toda la porción pacífica del Continente Americano por acción del proceso de subducción que dio origen a la Sierra Madre Occidental, el Cinturón Volcánico Transmexicano y una porción de la Sierra Madre del Sur (López, 2007). La crónica de la provincia de San Diego de 1682 impresa en México explica que la primera veta de plata se registró en la mina “La Descubridora” el 29 de abril de 1552 (Servicio Geológico Mexicano, 2014). En la figura 1.1 se presentan los distritos mineros de Hidalgo.



Región minera	Distrito minero	Sustancia	Tipo de yacimiento
Zimapán	Carrizal, El Monte	Au, Ag, Pb, Zn, Cu	Metasomático
Jacala- Nicolás Flores	Nicolás Flores	Au, Ag, Pb, Zn	Hidrotermal
Molango	Molango, Nonoalco	Mn	Sedimentario exhalativo
Pachuca- Actopan	Pachuca, Real del Monte- Miguel	Au, Ag, Pb, Zn, Cu	Hidrotermal

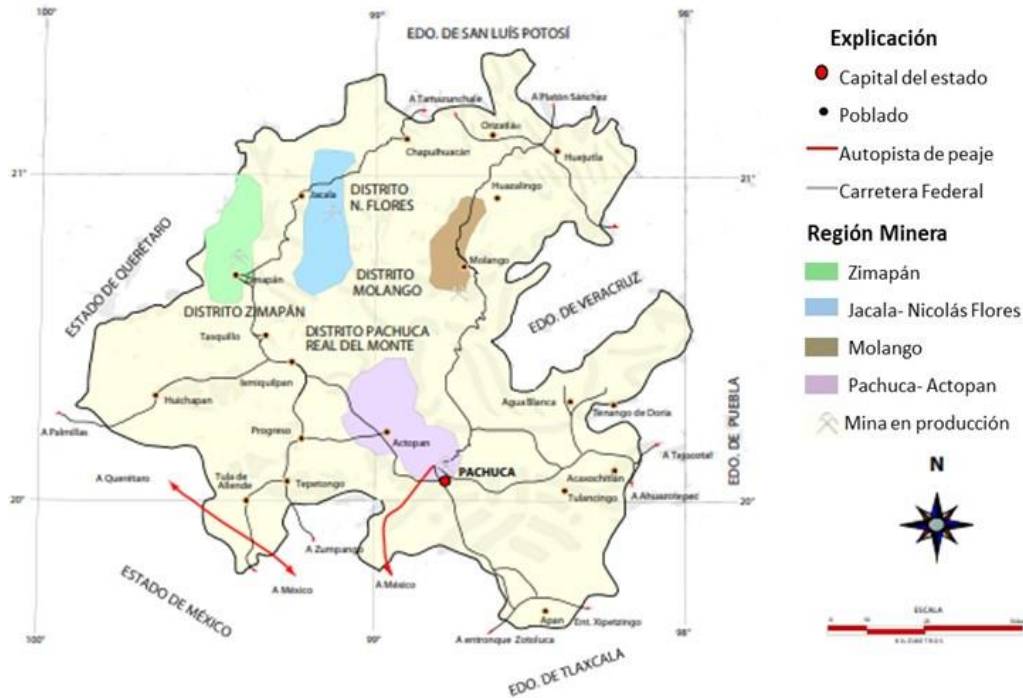


Figura 1.1. Panorama minero del estado de Hidalgo (Servicio Geológico Mexicano, 2014)

## 1.2 Justificación

Entre los residuos de la minería están los jales, producto de la separación y concentración de minerales, los cuales pueden generar drenaje ácido de mina (DAM)<sup>1</sup>. De acuerdo con la NOM-141-SEMERNAT-2006 es importante determinar si éstos son posibles generadores de (DAM) y las concentraciones solubles de los elementos potencialmente tóxicos citados en la NOM-157-SEMARNAT-2009. Una

<sup>1</sup> DAM: Son disoluciones que se caracterizan por tener valores bajos de pH y altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos, y se genera por la meteorización y oxidación de los sulfuros metálicos presentes en los jales (Cervantes, 2014).



vez caracterizados se hizo la evaluación de la ecotoxicidad<sup>2</sup>, se empleó como organismo de prueba a *Danio rerio*.

### 1.2.1 Uso de *D. rerio* como organismo de prueba

- Debido a que su organogénesis y otros procesos de desarrollo se encuentran bien estandarizados está demostrando ser cada vez más útil para estudiar la genética y desarrollo de algunos vertebrados (Hill, et al., 2005) (González, 2015).
- Particularmente por su sensibilidad y capacidad de respuesta se ha utilizado en los últimos años como modelo de bio-monitoreo y toxicidad (Rocha, 2011; Walker, 2011; Solís, 2013)
- Rápida adaptabilidad a condiciones de cautiverio, fácil manejo y relativamente bajo costo de manutención (Rubio, 2016).
- Los embriones son transparentes lo que los hace ideales para detectar anomalías durante el desarrollo, por lo que los embriones han sido expuestos a altas concentraciones de contaminantes como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, metales pesados y pesticidas comunes (Blechinger, 2002; Linbo, 2006; Li, 2008)

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo general

Llevar a cabo la evaluación de la ecotoxicidad del lixiviado de los jales, utilizando como organismos de prueba a *Danio rerio* a nivel laboratorio.

---

<sup>2</sup> Ecotoxicidad: Se define como el estudio del efecto tóxico usando organismos acuáticos o terrestres como organismos de prueba ([alltox.org/mapp/toxicity-endpoints-tests/ecotoxicity/](http://alltox.org/mapp/toxicity-endpoints-tests/ecotoxicity/)).



### 1.3.2 Objetivos particulares

Realizar una investigación referente a las características del *D. rerio*, la importancia de los estudios de ecotoxicidad y el posible peligro de los jales, consultando medios impresos y electrónicos.

Determinar la posible generación de los drenajes ácidos (DAM) en los jales de una mina de Hidalgo utilizando el método propuesto por la NOM-141-SEMARNAT-2003 balance ácido base modificado (ABA Modificado).

Analizar la presencia de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en los lixiviados de jales empleando el método de extracción de metales y metaloides incluido en la NOM-141-SEMARNAT-2003.

Investigar la ecotoxicidad en los lixiviados de los jales con distintas concentraciones de As y Pb, con base en un diseño estadístico experimental y observando la respuesta del embrión de *D. rerio*

### 1.4 Alcances y limitaciones

- Se utilizó el lixiviado de los jales generado conforme a la NOM-141-SEMARNAT-2003 para la evaluación ecotoxicológica.
- La evaluación del lixiviado se realizó a nivel laboratorio por lo que puede haber variaciones en el campo.
- El número de repeticiones de cada concentración de arsénico y plomo a realizar del experimento fue un inconveniente ya que a mayor número de repeticiones en un experimento, proporciona mejores resultados para la interpretación estadística. En este caso solamente se realizaron tres repeticiones debido al número de embriones proporcionados.



- El número de muestras que hizo llegar laminera fue una limitante para este estudio, debido a que las recolectó en puntos más accesible.
- Se determinó la peligrosidad de los jales con la prueba ABA- modificada y con la extracción de metales y metaloides.



## **CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO**

### **2.1 Drenaje ácido de mina DAM**

De acuerdo con la NOM-141-SEMARNAT-2003, el drenaje ácido de mina se define como el lixiviado, efluente o drenaje contaminante que ha sido afectado por la oxidación natural de minerales sulfurosos contenidos en rocas o residuos expuestos al aire, agua y/o microorganismos promotores de la oxidación de sulfuros.

La marcasita y la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) son los principales sulfuros de hierro presentes en regiones de carbón, sin embargo, hay otros minerales sulfurosos como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), covelina ( $\text{CuS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) y esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), de los que se extrae el Cu, Zn, y Pb, en donde la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) está presente como mineral ganga, es decir, que no tiene valor económico (Skousen, 2000).

#### **2.1.1 Características del DAM**

De acuerdo con Dueñas (2010), las principales características de los DAM son:

- Valores de pH de 5 hasta 1.5.
- Altas concentraciones de sulfatos de hierro.
- Contenido significativo de otros metales disueltos, como resultado de la oxidación de los minerales sulfurados.
- Lixiviación de metales pesados asociados a los minerales sulfurados.

#### **2.1.2 Etapas del DAM**

Rosales (2016), señala que existen tres etapas para generar DAM:





### Etapa 1

En esta etapa el oxígeno del aire es el que se encarga de oxidar a los minerales sulfurados. Como producto se obtiene sulfato, hierro (II) y acidez. El pH del agua y suelo se mantiene normal entre 5 y 7, con esta acidez, los metales liberados por el desgaste de los minerales generalmente precipitan y están relativamente inmóviles por la presencia de minerales alcalinos presentes en la matriz que neutralizan la acidez y a su vez provocan la oxidación y precipitación del hierro como óxido o hidróxido. A medida que son consumidos los minerales alcalinos o se encapsulan en el precipitado, el pH disminuirá y continuará la etapa 2.

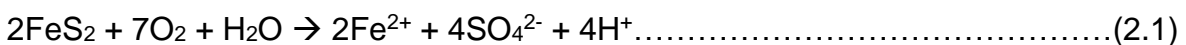
### Etapa 2

El pH desciende hasta 4.5, ocasionando reacciones químicas y biológicas de oxidación. Cuando se agota el potencial de neutralización la oxidación continua, entonces el pH disminuirá hasta 3.5 y el hierro (II) y el sulfato estarán en altas concentraciones y a pesar de que la acidez es relativamente alta, las concentraciones de los metales en solución son bajas.

### Etapa 3

Aumentan las reacciones químicas catalizadas por bacterias y se produce más hierro (II), el cual se oxida a hierro (III), convirtiéndose en el oxidante mayoritario reemplazando al oxígeno y el drenaje se vuelve todavía más ácido.

De acuerdo con Bernal (2007) el proceso de oxidación se puede resumir con las siguientes reacciones:

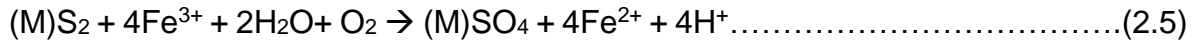
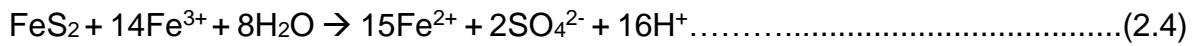




El  $\text{Fe}^{3+}$  producto de la reacción (2), puede hidrolizarse:



O puede oxidar a la pirita restantes y/o a otros sulfuros metálicos:



Otra reacción que se debe considerar es cuando hay presencia de  $\text{CaCO}_3$  en los residuos mineros, ya que esta neutraliza la acidez y la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  es rápida, también facilita la precipitación de Fe. Finalmente, los sulfatos precipitan con Ca, formando yeso:



## 2.2 Jales mineros

Uno de los residuos mineros que produce este drenaje son los jales mineros, los cuales son generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales (NOM-141-SEMARNAT-2003). La palabra jales proviene de (xalli), palabra náhuatl que se refiere a la arena (Fernández, 2016).

Estos residuos son conducidos, depositados y almacenados en forma semiseca o de lodos al aire libre, lo que fomenta su oxidación (Fernández, 2016). El sitio donde se almacenarán es una obra de ingeniería llamada presa de jales, cuya construcción y operación ocurren simultáneamente (NOM-141-SEMARNAT-2003).

## 2.3 Compuestos biodisponibles y bioaccesibles

Un compuesto biodisponible, es aquel que está libre para atravesar la membrana celular de un organismo desde el medio en el que habita este. Una vez que ha atravesado la membrana, el almacenamiento, la transformación, la asimilación o la



degradación pueden tener lugar dentro del organismo; sin embargo, estos procesos son distintos de la transferencia entre el medio y el organismo (Semple, 2004).

Un compuesto químico bioaccesible se define como aquel que está disponible para atravesar la membrana celular de un organismo en el ambiente, si el organismo tiene acceso a este. Sin embargo, el compuesto puede eliminarse físicamente del organismo o solo ser biodisponible por un período de tiempo. La eliminación química puede referirse a que el compuesto es ocluido por la materia orgánica del suelo y por lo tanto no está disponible en un momento dado o que ocupa un rango espacial diferente del entorno que el organismo (Semple, 2004)..

En la figura 2.1 se representan gráficamente las definiciones anteriores.

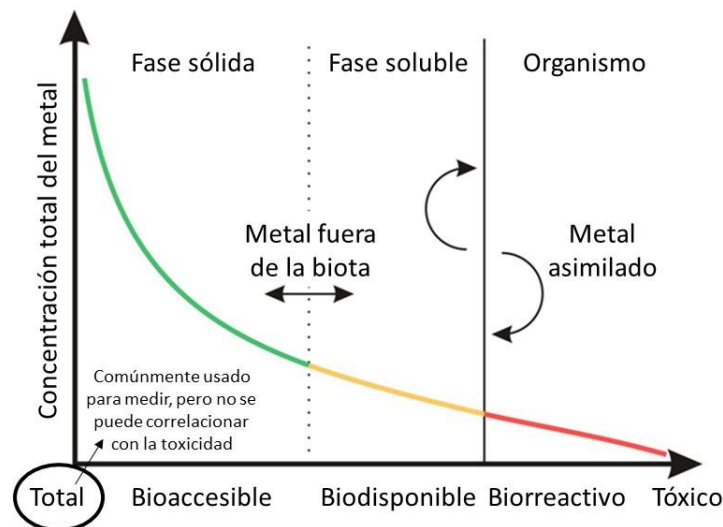


Figura 2.1. Representación de los conceptos Bioaccesible, biodisponible y biorreactivo (ARHEL, 2018) modificado.

## 2.4 Ecotoxicidad

La ecotoxicidad involucra la identificación de los peligros químicos en el ambiente, y se puede definir como el estudio de los efectos tóxicos en organismos, poblaciones o comunidades no humanas tanto acuáticas como terrestres, así como



plantas. También se realizan pruebas de toxicidad en muestras del ambiente contaminado como el suelo, sedimentos, o efluentes usando organismos acuáticos (Ward, 2015).

Dada la amplia gama de biodiversidad, los estudios ecotoxicológicos se basan en un pequeño conjunto de organismos indicadores entre los que destacan los organismos acuáticos debido al uso histórico y continuo de los cuerpos de agua para la descarga de varias corrientes de desechos, estos organismos se dividen en 3, a continuación se presentan (National Research Council, 2014; Ward, 2015):

- Vertebrados como el pez cebra.
- Invertebrados como la artemia o dafnia.
- Algas

Sin embargo, la aplicación de a los lodos, vertederos y actividades terrestres como la minería, la refinería y el transporte pueden dar lugar a suelos contaminados (National Research Council, 2014).

En estas evaluaciones los puntos finales que se usan con mayor frecuencia son la supervivencia y la reproducción, con el crecimiento incluido como sustituto de la aptitud reproductiva en muchas especies (National Research Council, 2014).

## 2.5 Marco legal

México está regido por la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos y de ésta se derivan las leyes y a partir de éstas los reglamentos, por último, están las normas las cuales establecen criterios de carácter técnico. El marco legal en materia ambiental referente a residuos mineros se esquematiza en la figura 2.2 de manera general.



Figura 2.2. Marco legal referente al ambiente y gestión integral de residuos

En la Constitución se establece que corresponde a la Nación el dominio directo de todos los recursos naturales de la plataforma continental y los zócalos submarinos de las islas; de todos los minerales o sustancias que en vetas, mantos, masas o yacimientos, constituyan depósitos cuya naturaleza sea distinta de los componentes de los terrenos, tales como los minerales de los que se extraigan metales y metaloides utilizados en la industria; los yacimientos de piedras preciosas, de sal de gema y las salinas formadas directamente por las aguas marinas; los productos derivados de la descomposición de las rocas, cuando su explotación necesite trabajos subterráneos; los yacimientos minerales u orgánicos de materias susceptibles de ser utilizadas como fertilizantes; los combustibles minerales sólidos; el petróleo y todos los carburos de hidrógeno sólidos, líquidos o gaseosos; y el espacio situado sobre el territorio nacional, en la extensión y términos que fije el Derecho Internacional.

En la LGEEPA en el **Capítulo 1** Normas Preliminares, se dispone en el art. 1 que tiene por objeto proporcionar el desarrollo sustentable y establecer las bases para:



V. El aprovechamiento sustentable, la preservación y, en su caso, la restauración del suelo, el agua y los demás recursos naturales, de manera que sean compatibles la obtención de beneficios económicos y las actividades de la sociedad con la preservación de los ecosistemas.

LGPGIR, se establece en el **Título tercero** denominado Clasificación de los residuos en el **artículo 17** que los residuos de la industria minera- metalúrgica provenientes del minado y tratamiento de minerales como jales mineros son de regulación y competencia federal, pudiéndose disponer en el sitio de su generación y su manejo integral estará sujeto a los planes previstos en esta Ley.

En el Reglamento de la LGEEPA en Materia de Evaluación de Impacto Ambiental en el **Capítulo II** De las obras o actividades que requieren autorización en materia de impacto ambiental y de las excepciones, **artículo 5**, apartado **L)** Exploración, Explotación y Beneficio De Minerales y Sustancias Reservadas a la Federación, establece que:

III. Beneficio de minerales y disposición final de sus residuos en presas de jales, excluyendo las plantas de beneficio que no utilicen sustancias consideradas como peligrosas y el relleno hidráulico de obras mineras subterráneas requieren autorización.

En el Reglamento de la LGPGIR en el Título Tercero: Residuos provenientes de la industria minero-metalúrgica en el artículo 33 y 34 se especifican los posibles planes de manejo según corresponda, así como los mecanismos de evaluación y la disposición final de estos residuos está sujeta a las Normas Oficiales Mexicanas que se presentan a continuación:



**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 post-operación de presas de jales.

**NOM-157-SEMARNAT-2009**, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros.

Revisando la legislación en materia ambiental referente a los residuos mineros, se puede concluir que la parte normativa es reciente, lo que quiere decir que hay una gran cantidad de residuos mineros que no han sido gestionados de manera adecuada.

## 2.6 *Danio rerio* (pez cebra) como organismo de prueba

*D. rerio* es un organismo que ha sido utilizado como un modelo vertebrado para la embriogénesis, por lo que su desarrollo ha sido el foco de una investigación intensiva durante la última década (Li, 2009).

### 2.6.1 Clasificación sistemática

En la tabla 2.1 se muestra la clasificación sistemática del *D. rerio*, así como otras especies de *Danio*.



Tabla 2.1. Clasificación sistemática de *Danio* (Lozada, 2012).

Categoría	Clasificación
Phyllum	Chordata
Clase	Actinopterygii
Subclase	Neopterygii
Orden	Cypriniformes
Familia	<i>Cyprinidae</i>
Género	<i>Danio</i>
Especies	<i>Danio dangila</i> <i>Danio kerri</i> <i>Danio rerio</i> <i>Danio roseus</i>

### 2.6.2 Morfología y ciclo de vida

El desarrollo embrionario comienza con el huevo recién fertilizado, el cual presenta un patrón de división meroblástico, ésta se caracteriza por ser incompleta, ya que la mayor parte del cigoto es vitelo (Kimmel, 1995; Mendieta, 2017). En la figura 2.3 se observa el desarrollo embrionario de *D. rerio*.



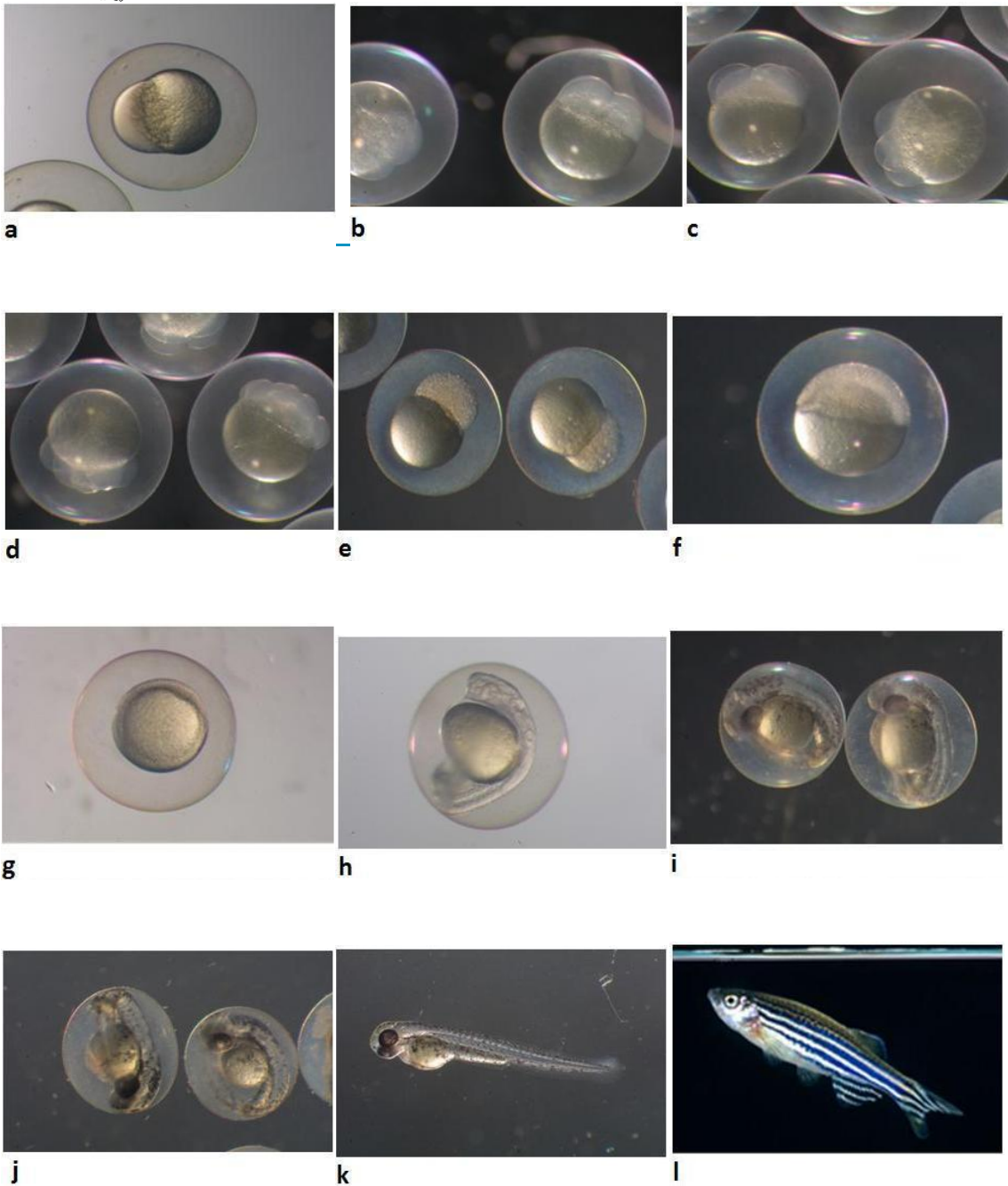


Figura 2.3. Desarrollo embrionario de *Danio rerio*. Donde a- Zigoto, una célula, 0 -1 h. b- Dos células,  $\frac{3}{4}$  h. c- Cuatro células, 1 h. d- Ocho células,  $1 \frac{1}{2}$  h. e- Blástula media, 256 células,  $2 \frac{1}{2}$  h. f- Gástrula -epibolia50%,  $5 \frac{1}{4}$  h. g- Gástrula – escudo embrionario, 6 h. h- Embrión de 24 h. i- Embrión de 48 h. j- Periodo de eclosión – Embrión de tres días k- Larva post-eclosión, más de 72 h. l- Adulto (Kimmel, 1995; Desarrollo del pez cebrá, 2012)



Los ejemplares de esta especie tienen una coloración verde aceitunada o dorada, con tonalidades marrones, y hacia el vientre se intensifica el color blanco; cuatro líneas de color azul, que van desde los opérculos hasta la aleta caudal, recorren los costados longitudinalmente. Los machos tienen un cuerpo delgado y comprimido, con una papila genital muy poco notoria, y son de menor tamaño que las hembras, predominando en ellos la coloración dorada; las hembras exhiben una distintiva papila genital, su forma corporal es más gruesa, tienen el vientre abultado y redondeado y su coloración predominante es el verde aceitunado (Lozada, 2012).

### 2.6.3 Ecología y distribución natural

Es nativo del sureste asiático y su rango de distribución natural incluyen las cuencas Ganges y Brahmaputra habita naturalmente en ríos del norte de India, Paquistán, Nepal, Bangladesh, Bután, Tailandia y Myanmar (Lozada, 2012; González, 2015). En la tabla 2.2 se presentan las características del agua en la que habita *D. rerio*.

Tabla 2.2. Características del agua en que habita el *D. rerio* (Lozada, 2012).

Parámetro	Valor
pH	~ 8.0
Dureza	100 mg/L CaCO <sub>3</sub>
Salinidad	0.4 – 0.6 (ppt)
Transparencia	~ > 35 cm
Profundidad	> 35 cm
Temperatura del agua	16.5 a 33 °C
Corriente	Inmóvil a 0.1 m s <sup>-1</sup>
Sustrato	Barro, lodo, grava



#### **2.6.4 Alimentación**

Son omnívoros, por lo que se pueden alimentar con infusores (células con cilio), larvas de artemia, dafnia o mosquitos, así como con hojuelas para alimentar peces (Desarrollo del pez cebrá, 2012).

#### **2.6.5 Usos de *D. rerio***

El embrión del pez cebrá está siendo utilizado como un sistema para estudiar los efectos de los contaminantes, especialmente por muestras de compuestos químicos, como los plaguicidas y para la evaluación del efecto de fármacos (González, 2015).

Es utilizado para estudios de genética, embriología, desarrollo, biología celular, y para estudiar enfermedades en humanos debido a que tienen homólogos cercanos a muchas proteínas humanas y genes con homología a rutas apoptóticas en mamíferos (González, 2015; Parng, 2002). En la tabla 2.3 se presentan algunos trabajos en los que fue usado *D. rerio*.





Tabla 2.3. Ejemplos de los estudios realizados con *D. rerio*.

Autor	Título	País	Año
Brun, N., R., et al.	Ecotoxicological assessment of solar cell leachates: Copper indium gallium selenide (CIGS) cells show higher activity than organic photovoltaic (OPV) cells. <i>Science of the total environment</i> .	Muttenz y Zürich Suiza	2015
Carrillo, R. S.	Defectos en el desarrollo del sistema nervioso en la mutante del gen vps18 del pez cebra. <i>Tesis para optar por el grado de Maestra en Ciencias Bioquímicas</i>	Ciudad de México, México	2013
González, M. B.	Análisis toxicológico de embriones de Pez cebra ( <i>Danio rerio</i> ) expuestos al plaguicida neonicotinoide Poncho (Clotianidin). <i>Tesis para obtener el título de Bióloga</i> .	Ciudad de México, México	2015
Hermesen S., A. B.	Relative embryotoxicity of two classes of chemicals in a modified zebrafish embryotoxicity test and comparison with their in vivo potencies.	Holanda	2011
Ibarra, M. D. A.	Atrx durante el desarrollo embrionario temprano del pez cebra. <i>Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias Bioquímicas</i> .	Ciudad de México, México	2014
Olivares, C., & Field, J.	Arsenic (III, V), indium (III), and gallium (III) toxicity to zebrafish embryos using a high-throughput multi-endpoint in vivo developmental and behavioral assay	Tucson y Corvallis, Estados Unidos	2016
Rubio, E. F.	Toxicidad del clorpirifos y el efecto de anti y pro oxidantes en la actividad y expresión de la acetilcolinesterasa en embriones de pez cebra ( <i>Danio rerio</i> ). <i>Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias</i> .	Yucatán, México	2016

## 2.7 Sitio de estudio Zimapán, Hidalgo

### 2.7.1 Aspectos generales

Municipio ubicado en el estado de Hidalgo, al cual limitan los municipios Pacula y Jacala en la parte norte, con Tecozautla y Tasquillo en la parte sur, al este con Nicolás Flores e Ixmiquilpan y al oeste con el estado de Querétaro (Cuatepotzo, 2017; Rosales, 2016). En las coordenadas geográficas 20° 40' a 20° 55' de latitud



norte y  $99^{\circ} 15'$  a  $99^{\circ} 30'$  longitud oeste. Posee una extensión territorial de 860.9 km<sup>2</sup>, con una altitud de 1813 m.s.n.m. El clima se clasifica como templado y de acuerdo con la clasificación de Köppen es un clima semiárido (BS) debido a que su precipitación pluvial es de 391 mm por año. El período lluvioso es de mayo a junio y la temperatura media anual de 18.4 °C (CONABIO, 2016).

### **2.7.2 Industria minera**

Durante la época colonial se inició la explotación de los yacimientos del Distrito Minero de Zimapán, comprendiendo la última mitad del siglo XVI. Los españoles se asentaron en la zona de San Juan Zimapán, alrededor de 1564 por la riqueza mineral que poseían estas tierras, con buenos contenidos de Ag y Pb. Debido a los conocimientos de explotación y exploración de los españoles lograron obtener la plata, ya que ésta estaba en menor abundancia que el Pb (Jiménez, 2014).

El Distrito Minero de Zimapán inició con el descubrimiento de minerales oxidados en el área de Carrizal y el desarrollo de la mina Lomo de Toro en el año de 1632, a partir de este año se llevó a cabo la explotación ininterrumpidamente, hasta 1810 debido al movimiento de independencia. Fue hasta 1870 que se reanudaron labores, para verse interrumpidas en 1910 a causa de la Revolución Mexicana. Ya en 1920 operaban un total de 18 minas, en esta época la empresa Hidalgo Mining and Smelting Co., comenzó la explotación en el área de El Monte. En 1945 se descubrieron nuevos cuerpos en la mina Lomo de Toro. Fresnillo S. A. inicia la explotación de minerales en el área El Monte. En el año de 1957 con la construcción del camino San Francisco- El Monte se estimuló la producción llegando a un promedio de 2500 toneladas al mes (Jiménez, 2014).

La modernización de las minas y sus procesos de extracción, han llevado a Zimapán a convertirse en un importante distrito en la industria, produciendo cerca de 300 millones de dólares en Ag, Au, Pb, y Zn (Zuñiga, 2014).



### 2.7.3 Geología

De acuerdo con Azpeita (2007) en la base de la columna estratigráfica se encuentra una secuencia volcánico- sedimentaria, descrita como Formación Las Trancas, (Segestrom, 1961; Simons, 1957) constituida por una secuencia de lutita calcárea, limolita, caliza micrítica con piritita, areniscas y pedernal. Contiene niveles de lava y piroclásticos andesíticos y riolíticos con alteración hidrotermal (Carrillo, 1982). Por encima de ésta se encuentra la unidad calcáreo- pelítica conocida como Formación Tamaulipas, que yace discordantemente a la anterior y se correlaciona con la Formación El Doctor, está formada por caliza pelágica de estratificación delgada, con finos horizontes de lutita y materia orgánica, capas nodulares de pedernal y niveles de caliza masiva de grano grueso recristalizado y dolomitizado de edad Aptiano- Cenomaniano. En esta área se aloja la mineralización polimetálica.

Formación Soyatal de tipo flysch, yace concordante sobre la Fm. Tamaulipas, está constituida por lutita, la cual se alterna con marga y caliza micrítica negra, presentando una variación lateral de composición de calcárea a pelítica. Cuya edad es del Turoniano tardío- Campaniano (Azpeita, 2007).

Cuerpos intrusivos: estos afloran en casi toda el área occidental de Zimapán, presentan una composición cuarzo- monzonítica con variación de diorita a granodiorita. Afectan rocas mesozoicas sedimentarias provocando metasomatismo en el contacto con la Fm. Tamaulipas (Azpeita, 2007).

Conglomerado epicontinental; conocido como Conglomerado El Morro. Está relacionado con la mineralización hidrotermal. Consiste en un conglomerado fluvio- lacustre que se interdigita con algunos niveles volcánicos. Los componentes son de caliza, marga, lutita y pedernal, en menor proporción volcánicos andesíticos. Los clastos se encuentran en una matriz arenosa oxidada. Estas rocas se depositaron desde el Paleoceno hasta el Oligoceno (Azpeita, 2007).



Unidad volcánica andesítica, se encuentra en la Formación Las Espinas y yace concordantemente sobre el Fanglomerado El Morro, y discordante con las Formaciones Tamaulipas y Soyatal. Está constituida por lava masiva de textura afanítica a porfídica, con interestratificación de toba y brecha de derrame con horizontes mal consolidados hacia la base y cuerpos andesítico- láticos en forma de diques. Estas rocas han sido caracterizadas con afinidad calco alcalina y contienen la mineralización en estructuras tabulares (vetas), representando parte del evento hidrotermal terciario que se desarrolló en el centro de México (Azpeita, 2007).

Unidad volcánica riolítica, está representada por ignimbrita y riolita masiva, con algunos horizontes de brecha. Perteneciente a la parte tardía del Oligoceno (Azpeita, 2007).

Unidad volcánica basáltica, está constituida por derrames y diques de carácter calco alcalino, típicos de la Faja Volcánica Transmexicana, de edad plio- cuaternario (Azpeita, 2007).

#### **2.7.4 Yacimientos minerales**

En la porción NE de la población de Zimapán, la mineralización de Pb- Zn se encuentra encajonada en rocas Jurásicas, cuerpos de remplazamiento metasomático en aureolas de contacto tipo skarn, este yacimiento contiene también wollastonita, granate y cuarzo, calcita y dolomita en menor cantidad. En la porción central se encuentra la mineralización de Ag, Pb, Zn y Cu, que se encuentra encajonada en rocas sedimentarias calcáreas del Cretácico Inferior. Los cuerpos están constituidos por chimeneas de reemplazamiento, y vetas de forma y dimensiones irregulares, con distribución variable en sus contenidos metálicos de Pb, Zn y Cu (COREMI, 1996). Los principales minerales son: pirita, pirrotita, esfalerita, galena, calcopirita, arsenopirita, plomo y sulfosales de antimonio. El



distrito minero está dividido en 2 unidades mineras El Monte y El Carrizal (Labastida, 2014).

Las minas de El Monte se encuentran entre 8 y 9 km al norte de Zimapán. Los yacimientos de esta área son de tipo metasomático combinado con relleno de fracturas, producto de la interacción de soluciones termales con las rocas ígneas y la caliza encajonante en la Formación Tamaulipas. La mineralogía en este sitio se encuentra representada por arsenopirita, pirrotita, esfalerita, calcopirita, pirita, y galena principalmente (Romero, 2000; Labastida, 2014).

Las minas de El Carrizal se encuentran 9 km al NE de Zimapán. Los yacimientos minerales se encuentran encajonados en la Formación El Doctor. La mineralización se presenta en forma de vetas, mantos y chimeneas que son las de mayor importancia económica. La composición mineralógica es de sulfuros con textura variable de grano fino a grueso, se caracteriza por un alto contenido de Fe, evidenciado por la presencia de pirrotita, pirita, y un poco de magnetita, también hay esfalerita, galena, calcopirita y sulfosales de Pb y Sb (COREMI, 1996; Labastida, 2014).

#### **2.7.5 Proceso de producción de minerales metálicos (Pb, Cu, Ag y Zn)**

Como en todo proceso minero, se comienza con el proceso de prospección minera o estudio de las anomalías geológicas. En la figura 2.4, se presentan las etapas:



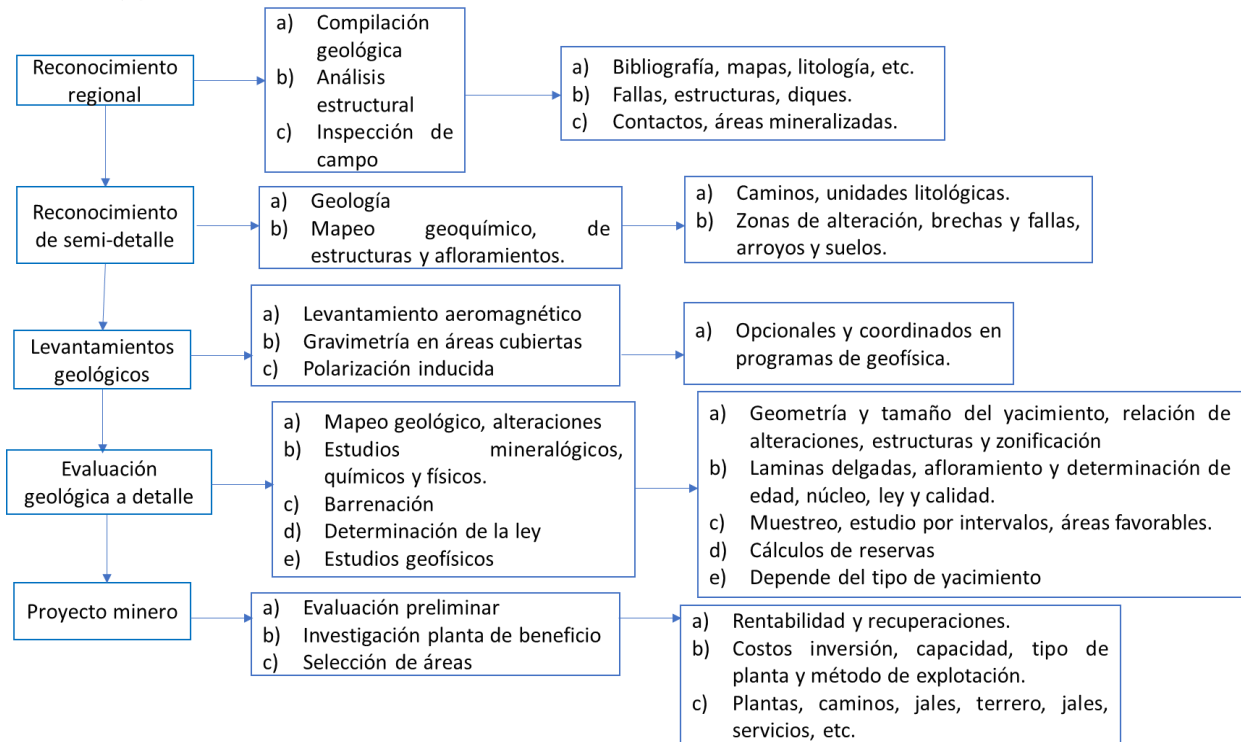


Figura 2.4. Secuencia teórica de estudios de proceso de explotación (López A., 2016)

Una vez delimitada la zona se selecciona la forma de explotación (Estudios mineros del Perú S.A.C., 2016):

- Mina a cielo abierto

Es una explotación de superficie que extrae en franjas horizontales, en forma descendente. Este tipo de mina es de gran volumen y se aplica a yacimientos masivos de gran tamaño cerca de la superficie, puesto que a mayor profundidad aumentará la cantidad de material estéril que se debe remover durante la explotación (Estudios mineros del Perú S.A.C., 2016).



- Mina subterránea

Este método de minado se utiliza cuando las zonas mineralizadas están en forma de vetas, son angostas y profundas, por lo que se justifica la perforación de túneles y socavones para posibilitar su extracción (Estudios mineros del Peru S.A.C., 2016).

Una vez extraído el mineral se procede a la concentración de éste, en donde el material proveniente de las minas es transportado por camiones de volteo, luego se pesa, con el fin de controlar los procesos de la planta, para después comenzar la parte del beneficio y de acuerdo con Rosales (2016) se consideran las siguientes fases:

- Trituración del material: consiste en disminuir el tamaño del material desde un metro de diámetro hasta aproximadamente 1 cm, lo cual se logra al pasar el material por diferentes quebradoras.
- Molienda: las partículas de 1 cm se reducen hasta algunas micras, se usan principalmente molinos de bola.
- Concentración por flotación: las partículas se transportan a un tanque acondicionador, donde se prepara una mezcla de mineral con agua al 33% de sólidos, de la cual se obtienen los minerales de interés con reactivos químicos y éstos a su vez se separan con otros reactivos.

En la figura 2.5 se presentan los procesos mencionados.

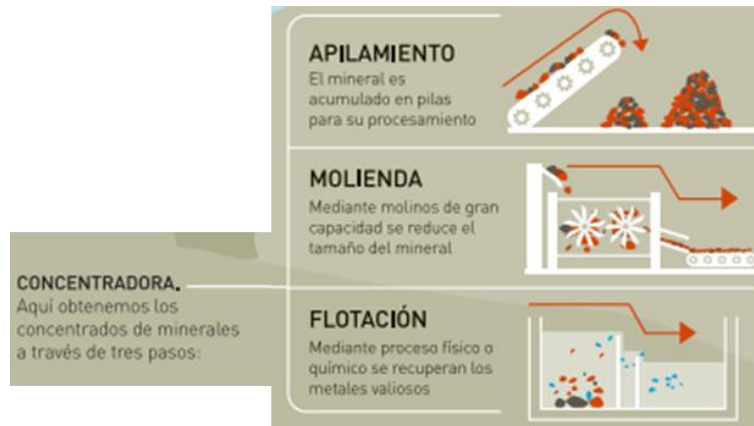


Figura 2.5. Proceso de beneficio de una mina polimetálica (ANTAMINA, 2018).

- **Espesamiento y filtro de concentrado:** Cada uno de los concentrados son enviados a tanques de sedimentación donde se separa la mayor parte del agua por decantación y cuando el porcentaje de humedad es menor al 10% se envían a fundición.
- **Disposición de jales:** el mineral residual del proceso se envía a la presa de jales en donde se confinan y se recupera la mayor parte del agua para evitar derrames que puedan ocasionar contaminación y además se reutiliza en el proceso de flotación.

En la figura 2.6 se puede observar los tanques de concentrado y la presa de jales.



Figura 2.6. Presa de jales y concentrados (ANTAMINA, 2018).



### 2.7.6 Jales mineros

La composición de los jales de Zimapán varía conforme a los minerales que se encuentran en las minas de extracción. Pueden contener As, Pb, Cu, Cd, Fe, Zn, Sb, etc., en fases minerales como pirita, arsenopirita, goethita, esfalerita, galena, calcopirita, sulfosales de plomo, entre otros. Los jales de la presa de San Miguel Nuevo tienen las concentraciones más altas de As (21400 a 85000 mg/kg), otros elementos en altas concentraciones de esta presa son: Pb (1675 a 3200 mg/kg), Cd de hasta (137 mg/kg), Zn de 12000 mg/kg y Fe de hasta 17500 mg/kg. En la figura 2.7 se muestra la ubicación de todas las presas de jales de Zimapán (Méndez, 2003; Rosales, 2016).

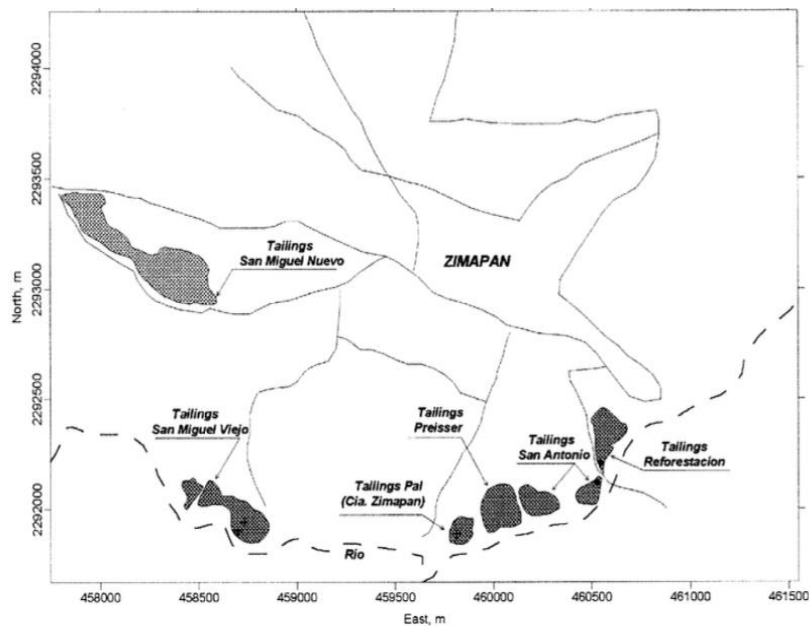


Figura 2.7. Presas de jales en Zimapán, Hidalgo (Méndez, 2003; Rosales 2016).

## CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

### 3.1 Metodología

Después de haber realizado la revisión bibliográfica, se caracterizaron las muestras de jales que fueron proporcionados por una empresa minera. De manera general se presenta la metodología en la figura 3.1.

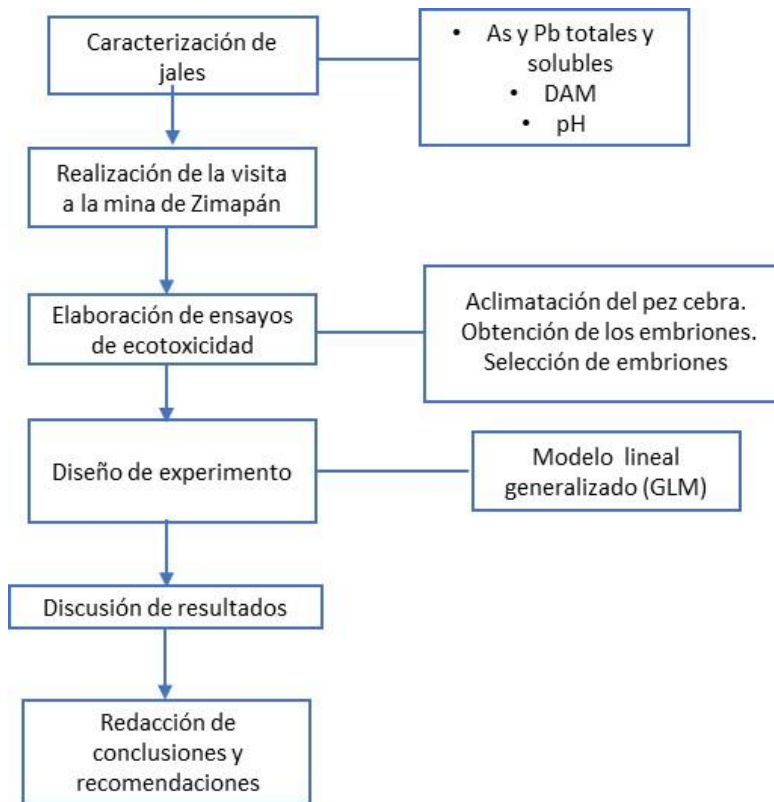


Figura 3.1. Metodología general de la investigación

En la figura 3.2 están localizados los 7 puntos en los que la empresa minera colectó las muestras de jales dentro de la presa 9 del complejo minero.

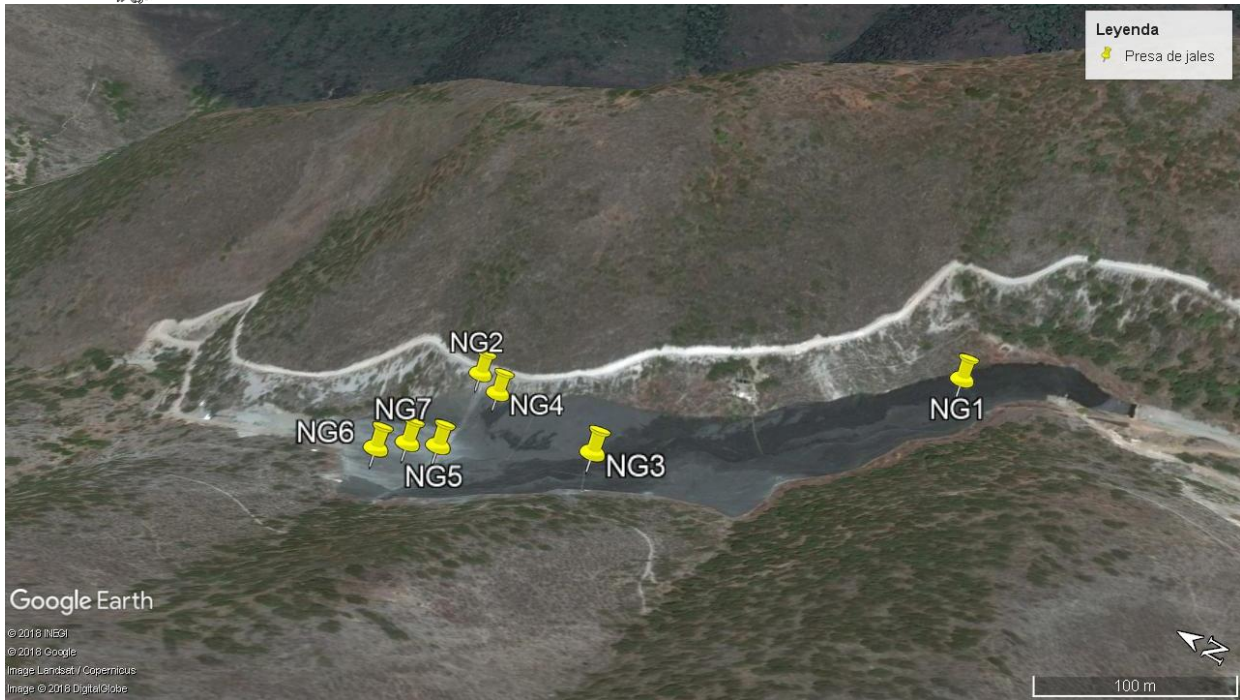


Figura 3.2. Presa de jales donde se tomaron las muestras para la investigación (Google Earth).

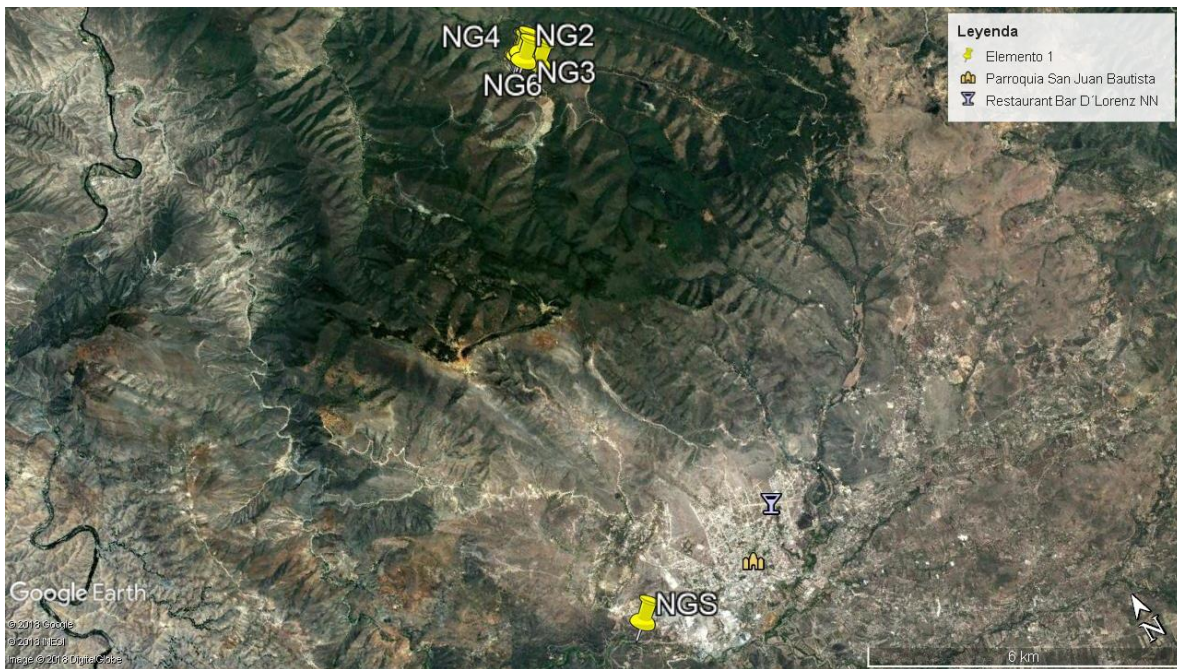


Figura 3.3. Distancia entre la presa de jales 9 y la muestra de suelo (Google Earth).



En la figura 3.3 se puede observar la distancia entre la presa de jales y la muestra del suelo que se consideró para realizar la prueba de ecotoxicidad. Esta muestra fue colectada como parte del trabajo de Cortés, (2018), la cual pertenece a una zona de Zimapán en que el suelo no tiene ningún uso en específico. De acuerdo con la información proporcionada por Google Earth, la distancia entre estos 2 puntos es de 12 km. A estas muestras se les realizó la siguiente caracterización

### 3.1.1 Determinación de la concentración de metales por EAA

Para este método, primero se debe hacer una preparación de la muestra, la cual consiste en realizar una digestión ácida, con 1- 2 g de muestra seca, se le añade ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), esto basándose en el procedimiento propuesto por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) por sus siglas en inglés (U.S. EPA, 1996). En la figura 3.4 se puede observar el equipo de EAA utilizado para determinar el As y Pb total.



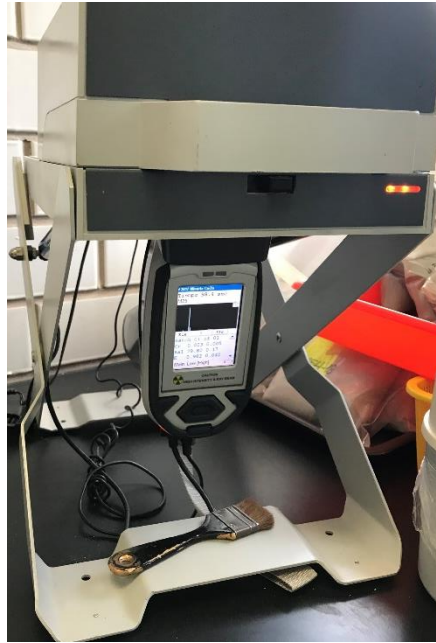
Figura 3.4. Espectrofotómetro de absorción atómica

### 3.1.2 Determinación de la concentración de metales por fluorescencia de rayos X (FRX)

Para determinar las concentraciones totales de los elementos en los jales, sólo se debe tamizar o moler la muestra para que pase por el tamiz N° 10, con una apertura



de 0.017 micrómetros y homogenizar la muestra. Se realizaron 3 repeticiones en la lectura de cada muestra. En la figura 3.5 se presenta el equipo de FRX que fue utilizado.



*Figura 3.5. Equipo de FRX Niton FRX FXL 959 de Thermo Scientific*

### **3.1.3 Determinación de la posible generación del DAM**

De acuerdo con la 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 post-operación de presas de jales. Se realizó la prueba modificada del balance ácido-base (PM-ABA) que se presenta en el anexo 5 de dicha norma, la cual consiste en determinar el potencial de neutralización PN, el potencial de acidez PA de los jales, así como su relación PN/PA y este cociente indica si se generará o no el DAM.

Para la determinación del PN, primero se realizó una medición cualitativa de carbonatos, añadiendo unas gotas de HCl 25% y se calificó el grado de reacción de acuerdo con la tabla 3.1.





Tabla 3.1. Cantidad de HCl 1 N en (ml) que se debe añadir al matraz con los jales y el agua de acuerdo con el grado de reacción que se observó en los jales con el HCl al 25%.

Grado de reacción (neutralización de carbonatos)	HCl solución 1 N (ml)	
	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>
Nulo	1	1
Bajo	2	1
Moderado	2	2
Fuerte	3	2

Donde:

T<sub>0</sub> es el momento antes de comenzar la agitación durante 2 horas.

T<sub>1</sub> es cuando finaliza la agitación de 2 horas y se pone a agitar durante 22 horas.

Después en un matraz Erlenmeyer de 250 ml se añaden 2 g de jales y 90 ml de agua destilada y de acuerdo con su grado de reacción se añadieron 3 ml de HCl 1 N para T<sub>0</sub> y 2 ml para T<sub>1</sub> con la finalidad de bajar el pH entre 2 y 2.5.

En la figura 3.6 se observan los matraces con los jales, agua destilada y HCl 1 N en la parrilla de agitación.



Figura 3.6. Determinación de PN



Sin embargo, si el pH sigue siendo mayor se le debe añadir más ml de HCl y agitar por 2 horas más, hasta bajar el pH, si el pH es menor a 2, entonces se debe repetir el procedimiento.

Para determinar el PN se utilizó la siguiente ecuación:

$$PN = \frac{(V_f \text{ en mL de HCl}) - (0.1 \times \text{vol en mL de NaOH})}{\text{peso de la muestra (g)}} \times 50$$

Para obtener el PA, se determinó la concentración de sulfatos, esta se realizó por el método del turbidímetro basado en el libro Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Greenberg, 1992). También se determinó la concentración de azufre total con el equipo de FRX portátil.

Para realizar este procedimiento primero se hizo la extracción de los sulfatos de los jales agitando estos con agua destilada y CO<sub>2</sub> constante durante 18 horas, para luego filtrar las muestras.

Después se prepararon los siguientes reactivos: solución acondicionadora y sulfato de bario de 0 a 40 mg/L para la curva de calibración.

Finalmente, en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, se agregaron 5 ml de la muestra, 95 ml de agua destilada, 5 ml de la solución acondicionadora y 0.02 mg de BaCl<sub>2</sub>, el matraz se agitó por 1 min a una velocidad constante, después se colocó en el turbidímetro y se tomó la medición cada 30 s durante 4 min.

Para determinar el potencial de acidez, se utilizó la siguiente ecuación:



$$PA = \%S^2 \times 31.25$$

$$\%S^2 = (\% S_{\text{total}} - \% S_{\text{sulfatos}})$$

### 3.1.4 Extracción de metales y metaloides en jales con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub>

Con la finalidad de determinar la fracción extraíble de los metales y metaloides, se realizó la metodología propuesta por la NOM-141-SEMARNAT-2003 en el Anexo Normativo 5.

Este procedimiento realizó añadiendo 40 ml de la solución extractante de agua destilada con un pH de 4.5 a 20 g de las muestras de jales. Este se agito durante 18 con CO<sub>2</sub> constante. Después se separó la fase acuosa de la fase sólida usando un filtro de 45 µm.

Después se determinó la concentración del As y Pb con EAA.

En la figura 3.7 se muestra parte del procedimiento de la extracción y de la determinación de Pb usando el equipo de absorción atómica (AA).



3.7. a) Agitación, b) filtrado y c) determinación de Pb con equipo de AA.



### 3.1.5 Visita a la presa de jales y a la planta de beneficio

La visita a la mina se realizó el día 15 de junio de 2017, la cual consistió en conocer el proceso desde que llega la roca a la planta de beneficio hasta que extraen el Cu, Pb y Zn, como se generan los jales y como son depositados en la presa de jales, misma donde fueron tomadas las muestras que se caracterizaron.

Lo primero que se hace es triturar la roca, para que alcance un tamaño de 2 ½ - 3". Después pasa al molino de bolas, en el cual se obtienen tamaños de 0.079" o menor. Luego el material es transportado al área donde se realiza la flotación, primero para separar al Cu, Pb y Zn del resto de la roca, después se realiza otra flotación para separar a cada uno de los metales. Finalmente, el mineral concentrado se va depositando en montones para después ser utilizados en la industria y la roca molida que se separa de los metales es transportada a la presa de jales. En la figura 3.7 se puede apreciar el proceso esquematizado.



Figura 3.7. Proceso de beneficio de la mina de Zimapán, Hidalgo.

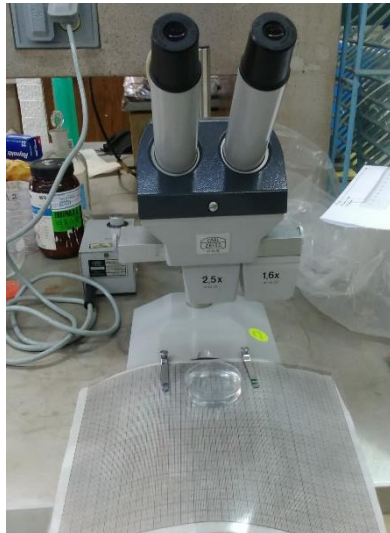


### 3.1.6 Evaluación de la ecotoxicidad del As y Pb utilizando a los embriones de pez cebra

Para realizar la evaluación de ecotoxicidad, se siguió la prueba No. 236: Toxicidad aguda en embriones de pez FET (por sus siglas en inglés).

Se colocaron 12 embriones en cada caja Petri con distintas concentraciones de As y Pb conocidas, para cada concentración se realizaron 3 repeticiones, ya que la prueba FET No. 236, indica que debe haber al menos 24 embriones expuestos a cada concentración. Los embriones se expusieron al lixiviado de jales a partir de las 4 horas después de la fertilización (hpf) por sus siglas en inglés y terminó 120 (hpf) (Olivares, 2016).

Una vez iniciada la exposición, se dio un seguimiento diario utilizando un microscopio estereoscópico CARL ZEISS 47 50 02 (Brun, 2016). Durante este, se tomó nota de algún daño teratogénico, el número de días que tardaron en eclosionar (Hermsen S., 2011) y los que presentaron mortalidad. En la figura 3.8 se puede observar el microscopio utilizado.



*Figura 3.8. Microscopio estereoscópico.*



## 3.2 Diseño estadístico de experimentos

### 3.2.1 Modelos Lineales Generalizados (GLM)

Todos los modelos lineales generalizados (GLM) por sus siglas en inglés tienen 3 componentes, el componente aleatorio, el sistemático y la función de enlace (Agresti, 2007).

- Componente aleatorio

Este componente identifica a la variable respuesta  $Y$ , y selecciona la distribución de probabilidad. Denota las observaciones por  $Y_1, Y_2, \dots, Y_n$ , las cuales son consideradas como independientes, y la distribución debe pertenecer a la familia exponencial.

- Componente sistemático

Especifica las variables explicativas de la ecuación y entran linealmente como predictor en el lado derecho de la ecuación, las cuales están representadas por  $x_j$  en la expresión 3.1.

$$\alpha + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k \dots \dots \dots 3.1$$

A la combinación lineal de estas variables se le denomina como predictor lineal. Algunas  $\{x_j\}$  pueden estar basadas en otros modelos. Por ejemplo:  $x_3 = x_1 x_2$  para permitir la interacción entre estas 2 y ver los efectos en  $Y$ .

- Función enlace

Denota el valor esperado de  $Y$ , esta función relaciona los componentes aleatorios con los componentes sistemáticos. La función de enlace más sencilla es  $g(\mu) = \mu$  y



se presenta en la ecuación 3.1. Esta es la forma de un modelo regresión ordinario para respuestas continuas.

$$\mu = \alpha + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k \dots \dots \dots 3.1$$

Donde  $\mu = E(Y)$

Otro tipo de función enlace corresponde a  $g(\mu) = \log(\mu)$  que modela el logaritmo de la media. Un GLM que utiliza el log de una función de enlace es conocido como un modelo log lineal y tiene la forma de la ecuación 3.2.

$$\log(\mu_i) = \alpha + \beta_1 x_{i1} + \dots + \beta_k x_{ik} \dots \dots \dots 3.2$$

Donde  $\mu = E(Y)$

### 3.2.2 Modelos lineales generalizados (GLM) para datos de conteo

El modelo más simple de estos asume la distribución de Poisson en los componentes aleatorios. Para este tipo de modelos no hay componentes de Y negativos y se caracteriza por ser unimodal.

### 3.2.3 Regresión de Poisson

Es tipo de regresión puede utilizar la función enlace de identidad ecuación 3.1, sin embargo, es más común usar la función de  $\log(\mu)$ , ecuación 3.2. Para el caso de esta  $Y \sim \text{Poisson}(\mu_i)$

### 3.2.4 Lineamientos para el diseño del experimento

- a) Reconocimiento y establecimiento del problema

Contaminación de agua y suelo por lixiviado de jales

- b) Factores y niveles

Factores: 1 concentración de As y Pb en el lixiviado



Niveles: 9 (8 concentraciones diferentes y 1 testigo)

- a) Definir la unidad experimental

Caja Petri con 12 embriones de *Danio rerio*

- b) Definir la variable respuesta

Tiempo que tardan en eclosionar en días

- c) Selección de modelos

$$\log(\mu_i) = \alpha + \beta_1 Xa_i + \beta_2 Xp_i + \beta_3 Xa: Xp$$

$$Y_{ij} \sim \text{Poisson}(\mu_i)$$

Donde:

$Y_{ij}$  Es la variable respuesta, es decir, el número de días que tardan en eclosionar los embriones.

$Xa_i$  Es el componente sistemático y representa las concentraciones de As en el modelo.

$Xp_i$  Es el otro componente sistemático y denota las concentraciones de Pb en el sistema.

$\log(\mu_i)$  denota el valor esperado de  $Y_{ij}$  y lo relaciona con  $Xa_i$  y  $Xp_i$ .

- d) Determinación del número de repeticiones

3 repeticiones.

De acuerdo con lo descrito en la sección 3.2.4 se realizó el análisis estadístico con los resultados obtenidos en la evaluación de ecotoxicidad.





## Capítulo 4 Resultados y su discusión

### 4.1 Caracterización de jales por espectrofotometría de absorción atómica

En la figura 4.1 se muestran las concentraciones totales de As y Pb obtenidas por espectrofotometría de absorción atómica. Dichos análisis fueron realizados en la Facultad de Química de la UNAM en la Unidad de Gestión Ambiental.

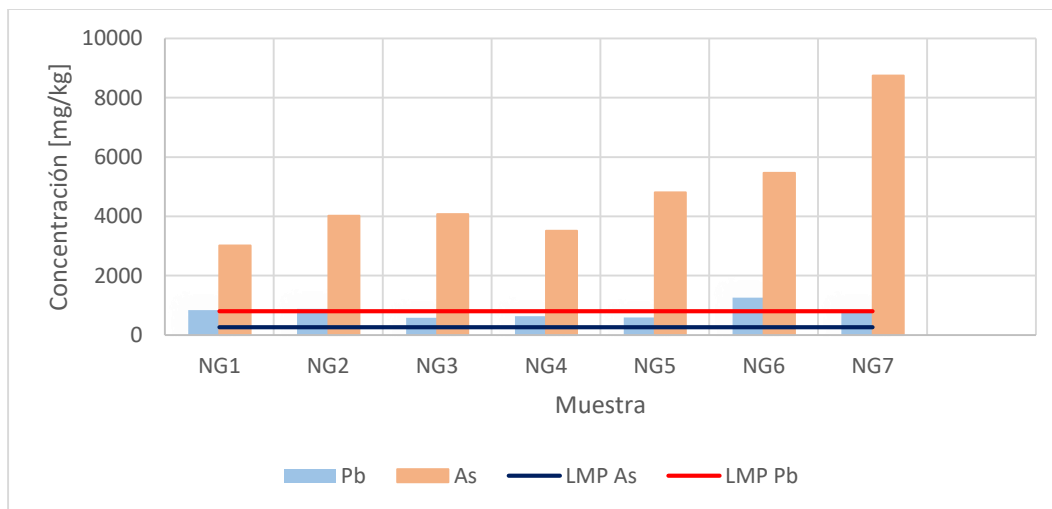


Figura 4.1. Concentraciones totales de As y Pb

Como se observa, las concentraciones de As, las cuales son muy elevadas si se comparan con los LMP para suelo establecidos en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, sin embargo, para los jales no hay un LMP de concentraciones totales, esto se debe a que las concentraciones totales no discriminan entre la concentración que es biodisponible y la que no lo es (Alexander, 2000). Para estos casos se realiza una extracción de metales y metaloides que se establece en la NOM-141-SEMARNAT-2006, en donde sí se establece un LMP de concentraciones solubles en el lixiviado que se genera. En el caso del Pb, solo la muestra NG6 se sobrepasa el límite con más de 400 [mg/kg] y para los casos de NG1, NG2 y NG7 lo sobrepasan por menos de 100 [mg/kg].



## 4.2 Caracterización de jales por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

En la figura 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran los resultados obtenidos por FRX utilizándose el equipo el Niton FRX FXL 959 de Thermo Scientific. Los cuales se determinaron en el laboratorio de Geoquímica Ambiental del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM).

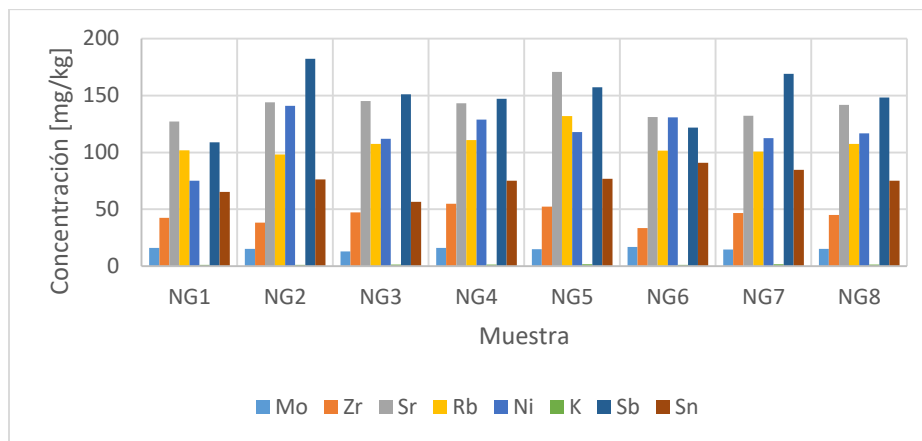


Figura 4.2. Elementos con menor concentración.

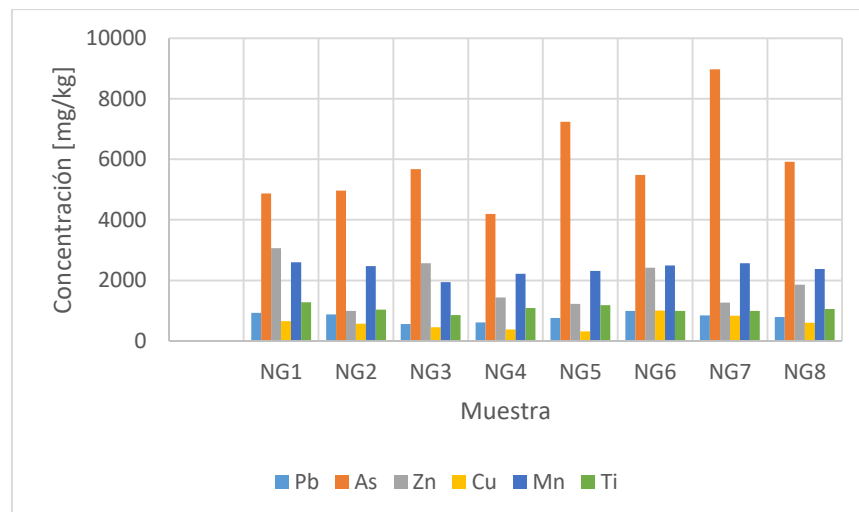


Figura 4.3. Concentraciones totales de metales y metaloides.

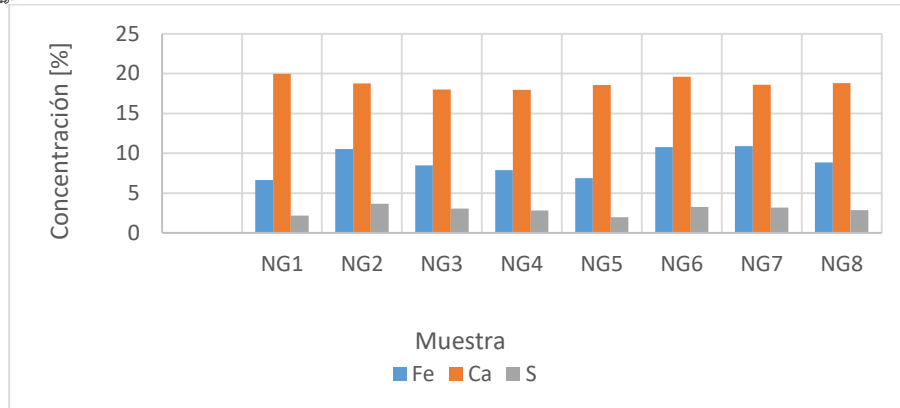


Figura 4.4. Elementos químicos con mayor concentración

De acuerdo con esta caracterización se puede observar que los elementos con mayor concentración son el Fe debido a la presencia de magnetita, pirita y pirrotita en la roca mineralizada, la alta concentración de Ca se debe a que la roca encajonante de los yacimientos es caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) y la de S se debe a que el yacimiento está compuesto por sulfuros de Fe, Pb, Zn, Cu y As, y las bajas concentraciones de Cu, Zn y Pb corresponden a que son los metales que explota la mina (COREMI, 1996; Romero, 2000; Labastida, 2014).

### 4.3 Caracterización de la muestra de suelo por FRX

En las figura 4.5 y 4.6 se presentan los resultados de la caracterización de la muestra NGS por FRX, donde se puede observar que los LMP del Pb son mayores a la concentración en la muestra del suelo, sin embargo, la concentración del As es mayor al LMP en la NOM-147-SEMARNAT-2004.

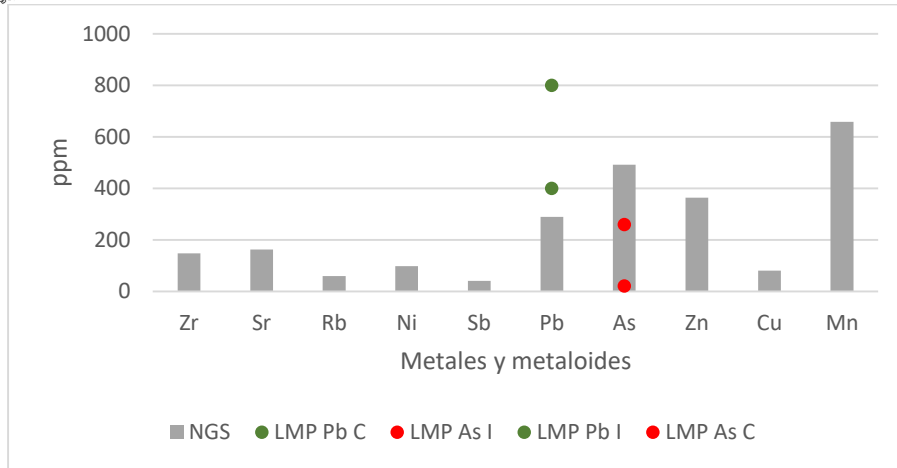


Figura 4.5. Metales y metaloides

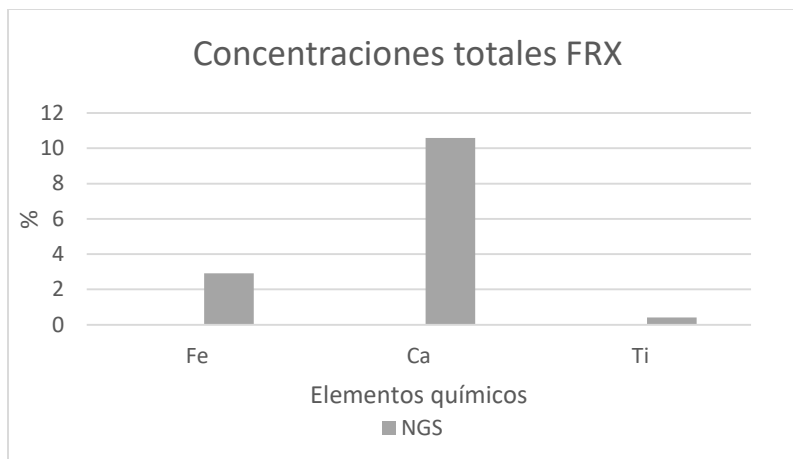


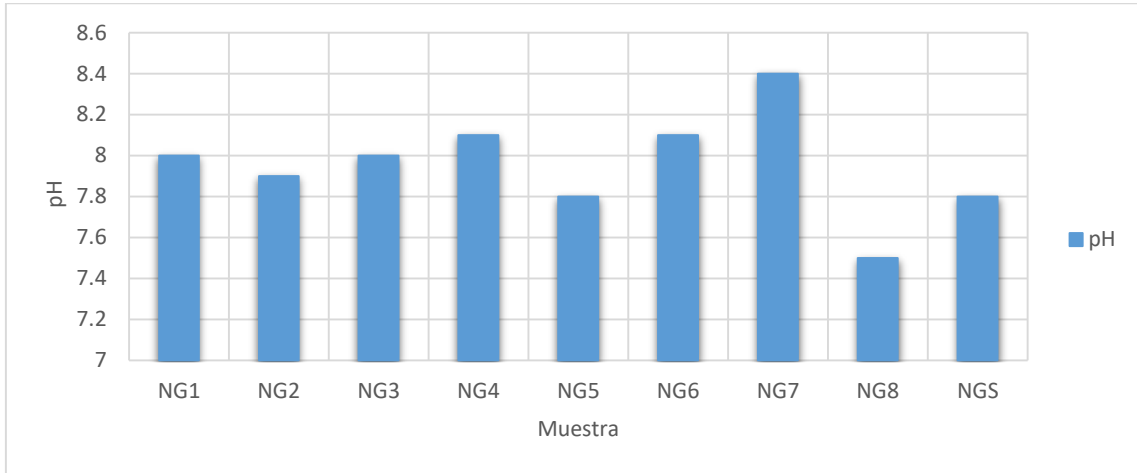
Figura 4.6. Elementos con mayor concentración

Las concentraciones de Pb, Cu y Zn son menores a las determinadas en el trabajo de Duarte (2013), sin embargo, las concentraciones de Mn y Ni son mayores. En cuanto a las altas concentraciones de Ca se debe a que las rocas sedimentarias de Zimapán se caracterizan por ser calcáreas (Labastida, 2014). La concentración de Fe se debe a la meteorización de los minerales primarios que contienen este elemento (Sanz, 2018).



#### 4.4 pH de los jales y del suelo

En la figura 4.7 se muestra el pH de los jales y del suelo, el cual se midió siguiendo las indicaciones expuestas en la NMX-AA-25-1984.



*Figura 4.7. pH de las muestras*

El pH de los jales varía de neutro a ligeramente alcalino, esto indica que la concentración de metales y metaloides solubles debe ser baja. La limitada acidificación del medio, aun ante una evidente oxidación de sulfuros, es consecuencia de la alta concentración de carbonatos (agentes neutralizantes) dichos resultados están de acuerdo con las investigaciones de Méndez- O. B. A. (2012).

#### 4.5 Generación del DAM mediante el balance acido- base modificado (PM-ABA)

En la figura 4.8 se pueden observar los valores obtenidos de la prueba ABA modificada, los cuales están representados por el potencial de neutralización (PN) entre en potencial de acidez (PA).

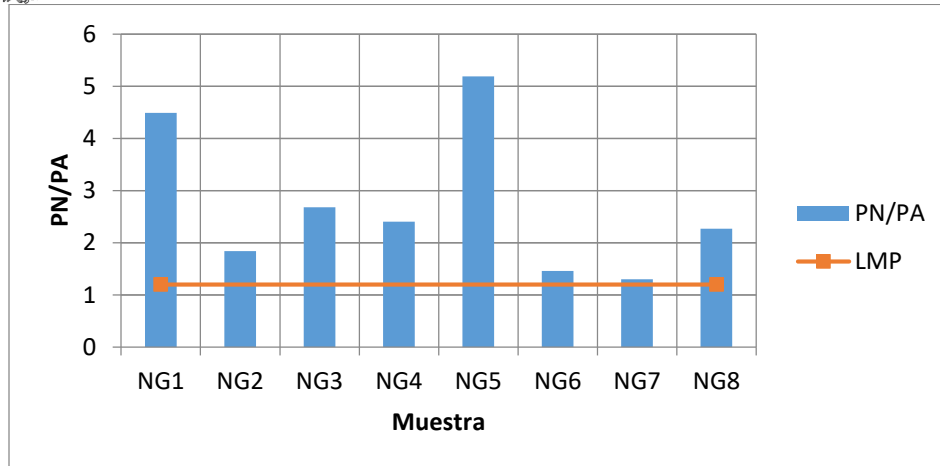


Figura 4.8. Valores de la relación de PN/PA

De acuerdo con la NOM-141-SEMARNAT si  $PN/PA < 1.2$  entonces los jales son potenciales generadores de DAM y si es  $\geq 1.2$  entonces no son generadores de DAM, por lo que de acuerdo con los resultados obtenidos los jales no son generadores de DAM. Esto se puede explicar por la presencia de  $CaCO_3$ , lo que genera que se produzca la reacción (6) de la oxidación de sulfuros (Bernal, 2007).

#### 4.6 Extracción de metales y metaloides con $CO_2$ constante

En la figura 4.9 se presentan las concentraciones de Pb y As que son solubles en un medio ácido.

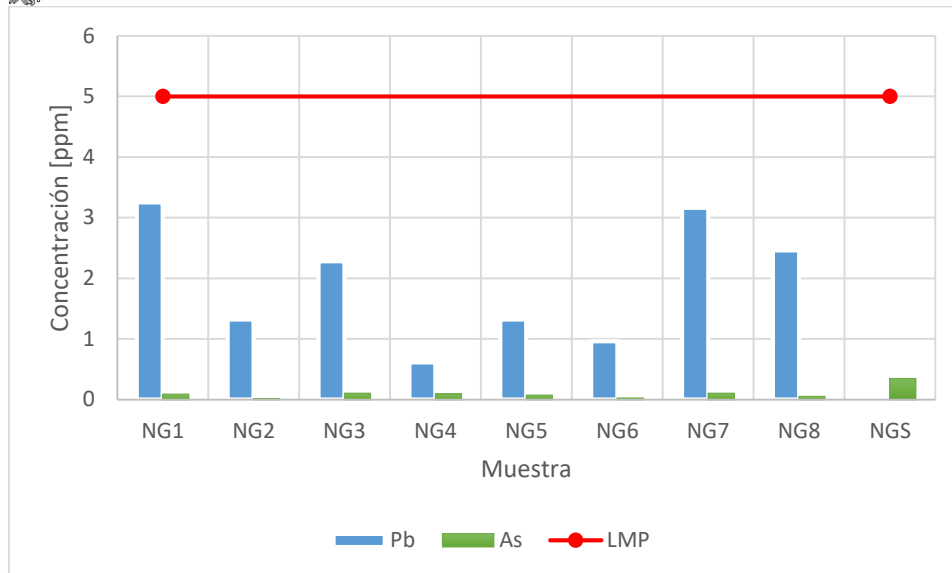


Figura 4.9. Concentraciones solubles de As y Pb

De acuerdo con (ARHEL, 2018) y a la NOM-141-SEMARNAT-2003, estos valores representan la fracción bioaccesible de la concentración total de los jales y la muestra de suelo, en donde cabe resaltar que si se comparan la concentración total de As del suelo con la establecida como el LMP de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 ésta sobrepasa estos límites establecidos, sin embargo, al realizar la extracción se puede observar que la concentración es menor a 0.5 ppm.

Tomando como referencia la NOM-157-SEMARNAT-2009 que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros, el límite máximo permisible (LMP) para el As y Pb es de 5 ppm. Por lo que con los resultados obtenidos se puede asegurar que los jales contienen minerales de As y Pb que son estables, es decir, no solubilizan fácilmente.

El pH obtenido después de realizar la extracción de metales y metaloides se presenta en la figura 4.10

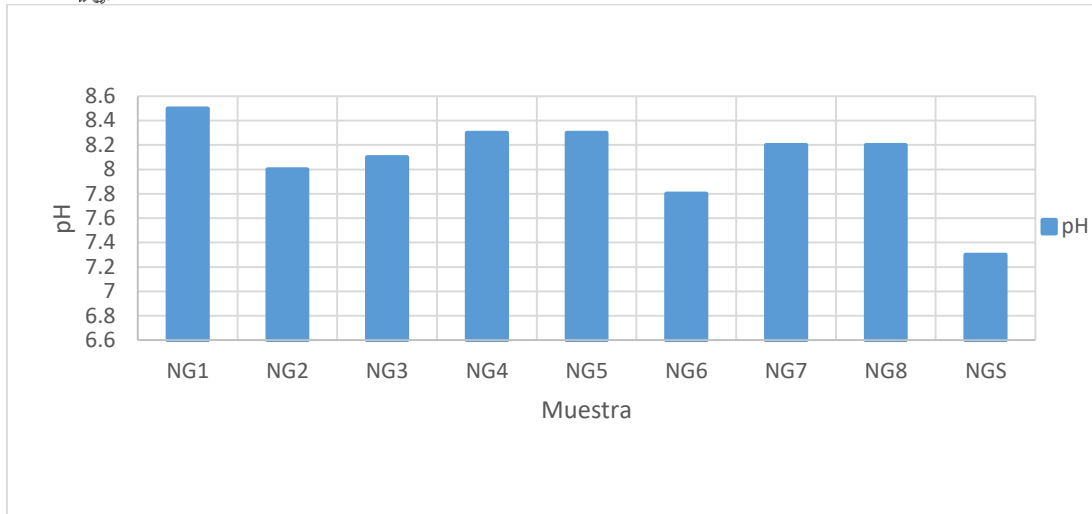


Figura 4.10. pH del lixiviado de jales.

Estos resultados son otro indicador de que no se genera el DAM, ya que a pesar de que estuvieron en agitación por 18 horas con agua con un pH de 4.6, ésta se neutralizó con los carbonatos presentes en los jales.

#### 4.7 Resultados de la evaluación de la ecotoxicidad del lixiviado de jales

Algunas de las repeticiones en las unidades experimentales de los distintos lixiviados que se utilizaron para la evaluación, aparecen en la figura 4.11.

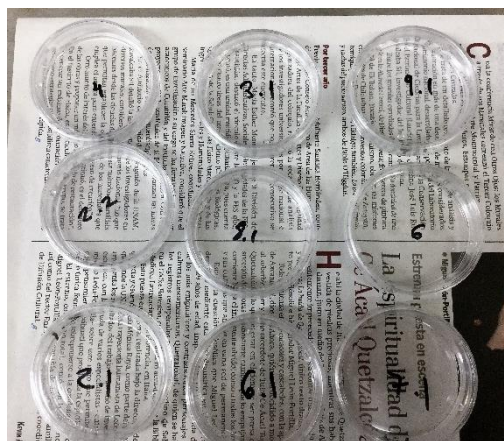


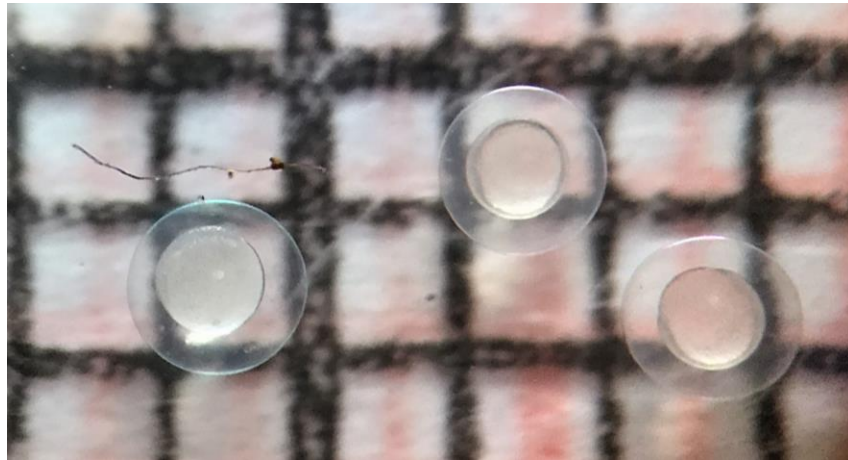
Figura 4.11. Unidades experimentales.





Los embriones fueron añadidos al tóxico durante la etapa f de acuerdo con (Kimmel, 1995), (Desarrollo del pez cebra, 2012).

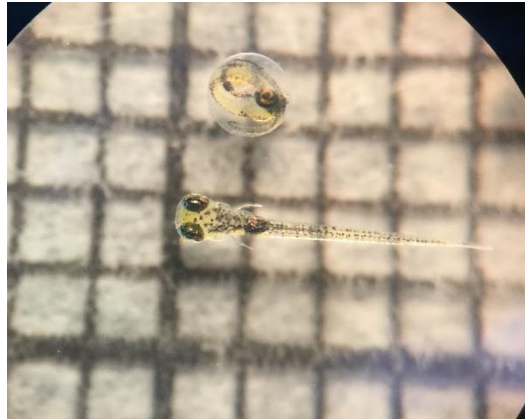
Al día siguiente se hizo otra revisión, en esta ocasión los embriones se encontraban en la etapa g (Kimmel, 1995) como se podrá observar en la figura 4.12.



*Figura 4.12. Embriones en el estadio g- gástrula, escudo embrionario.*

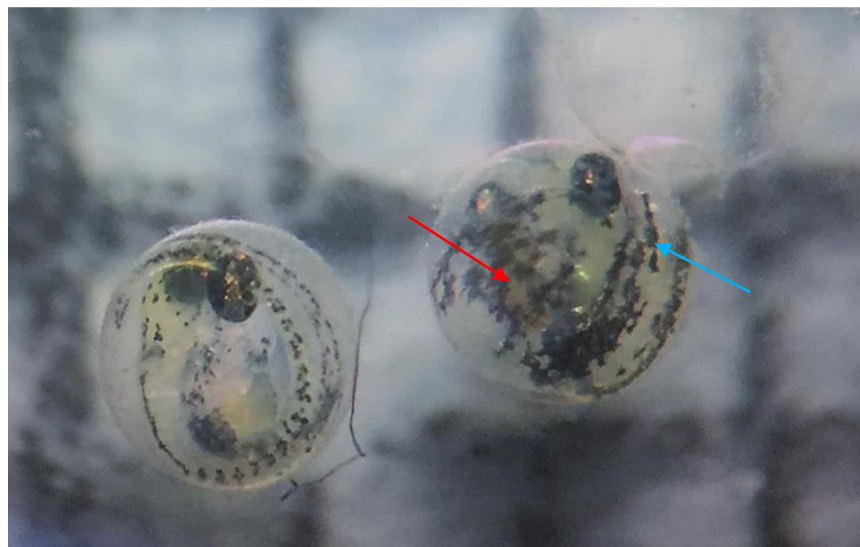
Para el día 4 después del desove sólo en el tratamiento control había el 90% de eclosión, en los otros tratamientos no había ningún embrión eclosionado.

En la figura 4.13 se presenta un embrión ya eclosionado de la unidad experimental (u. e.) 6.2 y otro que a pesar de haber pasado 7 post- fertilización, no lo está.



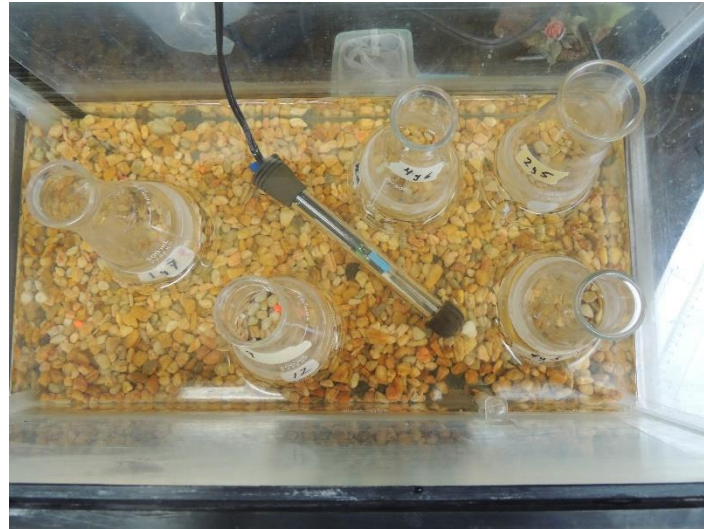
*Figura 4.13. 5 días post- eclosión u. e. 3.2.*

En la figura 4.14 se observa un embrión de la derecha presenta daño teratogénico en el saco vitelino y en el extremo de la cola esta fotografía corresponde a la unidad experimental (u. e.) 7.1.



*Figura 4.14. Anomalía en saco vitelino y en la cola*

Después de que los embriones eclosionaron, las larvas fueron colocadas en matraces Erlenmeyer de 500 ml para poder ser observados y verificar que no tuvieran alguna alteración teratogénica, se presenta en la figura 4.15.



*Figura 4.15. Matracas Erlenmeyer de 500 ml a una temperatura entre 27- 28 °C.*

En la tabla 4.1 se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de ecotoxicidad, en donde las concentraciones de As (XA) y Pb (XP) variaron de acuerdo con los resultados obtenidos en los lixiviados de los jales, teniendo como una máxima concentración de As de 0.346 ppm obtenido en la muestra de suelo recolectada en Zimapán, Hidalgo y en los jales la máxima concentración fue de 0.098 ppm, para el caso de Pb la concentración máxima fue de 4.23 ppm. El número de embriones (N) que no sobrevivió (M) a la exposición del As y Pb fueron máximo 3 fue en las u. e. 1.1 y 6, en el caso de alteraciones teratogénicas (Z) hubo un máximo de 2 embriones en la u. e. 7.1, cabe mencionar, que aquellos embriones que presentaron alteración teratogénica no lograron eclosionar. Por último, el número máximo de días que tardaron en eclosionar (Y) varió de entre 2 y 10 días a partir de los 4 días establecidos en la literatura, siendo la u. e. 8.1 en la que los embriones tardaron más en eclosionar. Cabe mencionar que en esta ocasión a las larvas se les acondicionó más tiempo después de la eclosión con el fin de observar efectos teratogénicos, sin embargo, no se presentaron, ya que continuaron creciendo con el aspecto normal que marcan los estándares de crecimiento (Kimmel, 1995), (Desarrollo del pez cebra, 2012).



Tabla 4.1. Resultados generales de la evaluación de ecotoxicidad.

Muestra	XA	XP	W	Y	Z	M
1	0.082	4.23	12	6	0	1
1.1	0.082	4.23	12	6	0	3
1.2	0.082	4.23	12	8	0	1
2	0.011	2.3	12	6	0	2
2.1	0.011	2.3	12	8	1	1
2.2	0.011	2.3	12	8	0	0
3	0.098	3.26	12	5	0	1
3.1	0.098	3.26	12	8	0	0
3.2	0.098	3.26	12	6	0	2
4	0.091	1.6	12	8	0	2
4.1	0.091	1.6	12	4	1	2
4.2	0.091	1.6	12	4	0	1
5	0.065	2.3	12	4	0	0
5.1	0.065	2.3	12	6	0	0
5.2	0.065	2.3	12	6	1	1
6	0.02	1.95	12	4	1	3
6.1	0.02	1.95	12	6	0	1
6.2	0.02	1.95	12	5	0	0
7	0.098	4.14	12	7	0	0
7.1	0.098	4.14	12	5	2	2
7.2	0.098	4.14	12	4	0	0
8	0.045	3.44	12	7	0	0
8.1	0.045	3.44	12	10	1	2
8.2	0.045	3.44	12	8	0	1
9	0	0	12	1	0	0
9.1	0	0	12	2	0	1
9.2	0	0	12	1	0	0
10	0.346	0	12	2	0	0
10.1	0.346	0	12	5	0	0
10.2	0.346	0	12	3	0	0



Donde:

XA= Concentración de As ppm.

XP= concentración de Pb ppm.

W= N° de embriones.

Y= N° de días máximo que tardan en eclosionar.

Z= N° de embriones con alteraciones teratogénicas.

M= Mortalidad.

A pesar de que se consideró analizar 3 variables de respuesta, cuando se realizaron las gráficas en el software RStudio se corroboró que la mortalidad (M) de los embriones y el número de estos con alteraciones teratogénicas (Z) no pueden explicarse exclusivamente a través de las concentraciones de As y Pb de los lixiviados. En las figuras 4.16 y 4.17 se muestran las gráficas correspondientes.

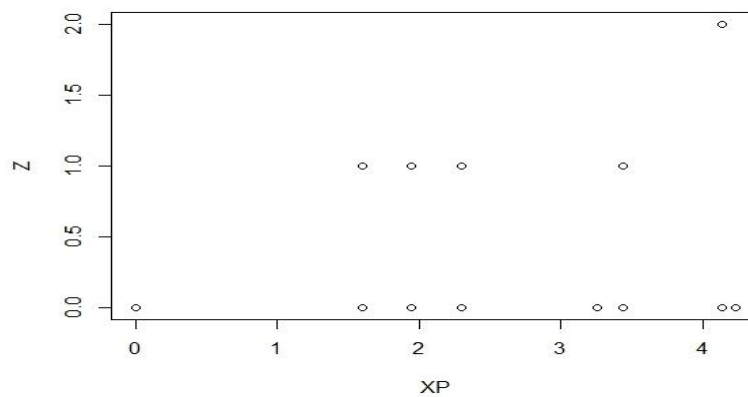


Figura.4.16. Relación entre (XP) y (Z)

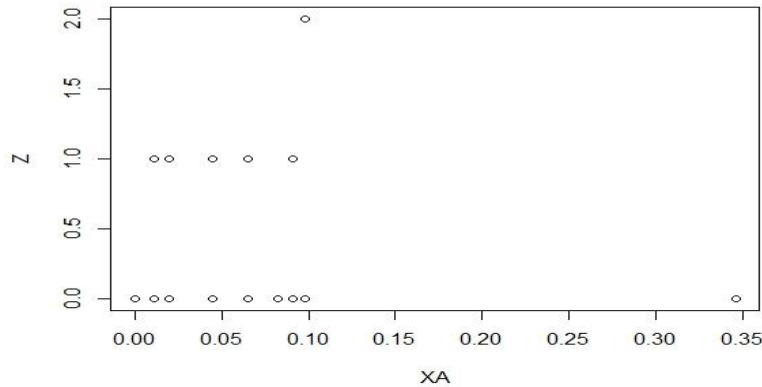


Figura 4.17. Relación entre (XA) y (Z)

En las figuras 4.16 y 4.17 (R Core Team, 2018) se puede observar que no hay una tendencia que muestre que, a medida que aumenta la concentración de Pb y As, también aumenta el número de embriones con alteraciones teratogénicas, por lo que al realizar un análisis estadístico (regresión logística) los resultados no son concluyentes, cabe destacar que las alteraciones fueron en el saco vitelino y en la cola de los embriones.

Olivares (2016) reporta que para concentraciones de hasta 75 mg/L de As (III), no se asocian daños teratogénicos y Li (2009) reporta que para concentraciones de 375 mg/L la incidencia de anomalías en el desarrollo es del 97%.

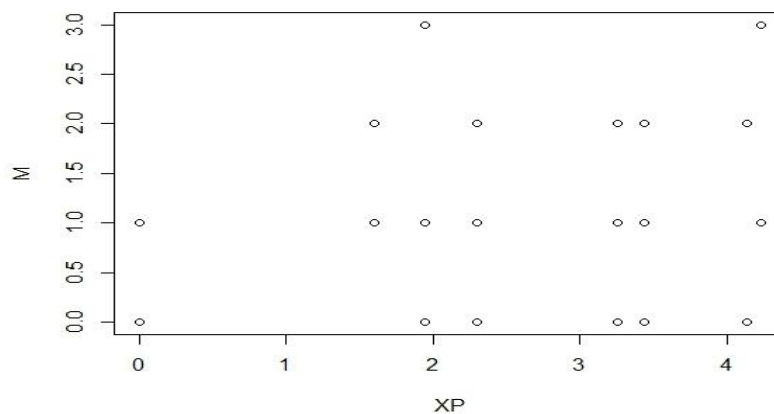


Figura 4.18. Relación entre (M) y (XP)

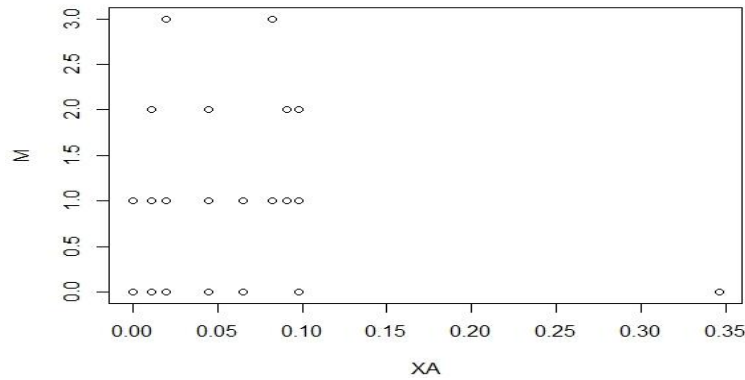


Figura 4.19. Relación entre (M) y (XA)

En las figuras 4.18 y 4.19 (R Core Team, 2018) se puede observar que el número de embriones que no sobrevivieron a la evaluación no está relacionado con las concentraciones de As y Pb, ya que, tanto para concentraciones bajas, como para concentraciones relativamente altas, se pueden contabilizar embriones que no sobrevivieron, en su trabajo Olivares (2016) y Li (2009) reportaron que para concentraciones de As (III) menores a 37.5 mg/L no hay un porcentaje significativo en la mortalidad de los embriones. Olivares (2016), también reporta que a partir de una concentración 4.72 mg/L As (V) comienzan a presentar una mortalidad baja, pero significativa (15.6%).

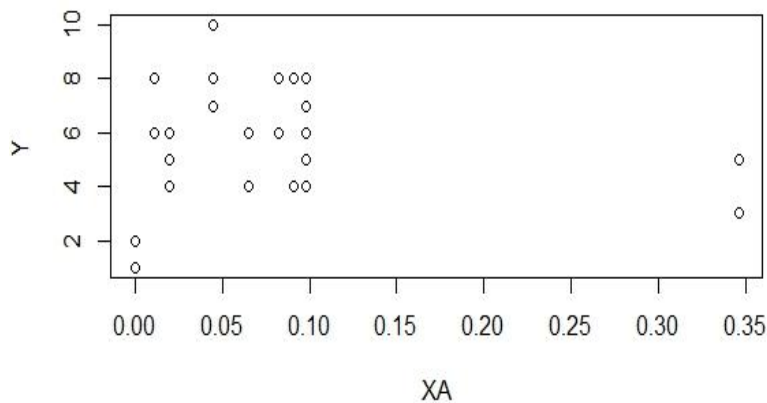


Figura 4.20. Relación entre (Y) y (XA)

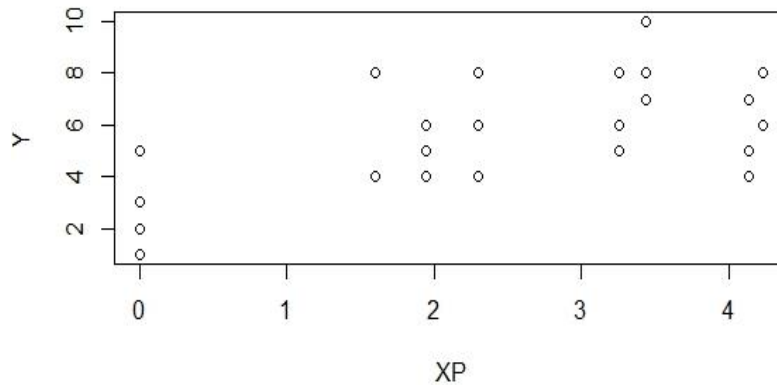


Figura 4.21. Relación entre (Y) y (XP)

En las figuras 4.20 y 4.21 se puede observar que no hay una clara relación entre el número de días que tarda en eclosionar los embriones con XA y XP, sin embargo, Li (2009) menciona en su trabajo que hubo un retraso en la eclosión de los embriones que fueron expuestos a As (III) desde la concentración más baja, que fue de 37.5 mg/L.

Los resultados obtenidos en la tabla 4.1 fueron analizados estadísticamente utilizando el software (R Core Team, 2018) en donde se consideró como una distribución de Poisson al número máximo de días que tardan en eclosionar, y se modelaron con una regresión de Poisson, y arrojó los siguientes resultados:

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z )	
(Intercept)	0.8330	0.2862	2.910	0.003613	**
XA	1.6009	1.2249	1.307	0.191196	
XP	0.4920	0.1394	3.531	0.000415	***
XA:XP	-2.9815	1.1948	-2.495	0.012583	*

---  
Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

(Dispersion parameter for poisson family taken to be 1)

Null deviance: 29.293 on 29 degrees of freedom  
Residual deviance: 11.796 on 26 degrees of freedom

De acuerdo con los resultados se observa que la devianza es menor a 26, por lo que se considera un buen modelo.



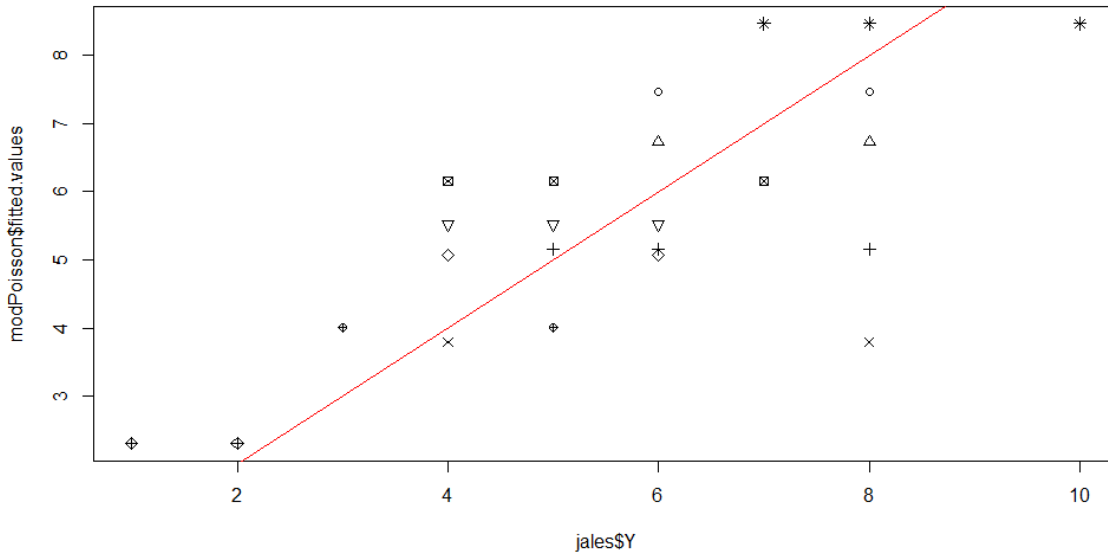


Figura 4.22. Regresión de Poisson

$$\log(\lambda_i) = \beta_0 + \beta_1 XA + \beta_2 XP + \beta_3 XA:XP \dots\dots\dots(4.1)$$

$$\log(\lambda_i) = 0.83 + 1.60XA_i + 0.49XP_i - 2.98(XA_i:XP_i) \dots\dots\dots(4.2)$$

Para conocer la tasa de retraso por día de la eclosión de los embriones debido al incremento de las concentraciones del As y el Pb se realizaron los siguientes ejercicios:

- a. Primero se fijó la concentración de As, usando el promedio de todas las muestras (0.085 ppm) y la tasa de aumento XP es de 1 ppm, de acuerdo con las concentraciones reportadas.

$$\frac{\frac{\mu_{XP+1}}{N}}{\frac{\mu_{XP}}{N}} = \frac{e^{[0.83 + 1.16(0.085) + 0.49(XP+1) + 2.98(0.085(XP+1))]}{e^{[0.83 + 1.16(0.085) + 0.49(XP) + 2.98(0.085(XP))]} \dots\dots\dots(4.3)$$



Simplificando la ecuación 4.3

$$\frac{\mu_{XP+1}}{\mu_{XP}} = e^{[0.049 - 2.98 (0.085)]}$$

La tasa de retraso es de 1.26 días cuando el Pb aumenta 1 ppm.

- b. Para ver la tasa de retraso cuando el As incrementa 0.01 ppm de acuerdo con las concentraciones reportadas se fijó XP promedio (2.32 ppm).

$$\frac{\frac{\mu_{XA+0.01}}{N}}{\frac{\mu_{XA}}{N}} = \frac{e^{[0.83 + 1.16(XA+0.01) + 0.49(2.32) - 2.98(2.32(XA+0.01))]}{e^{[0.83 + 1.16(XA) + 0.49(2.32) - 2.98(2.32(XA))]}} \dots\dots\dots(4.4)$$

Simplificando 4.4

$$\frac{\mu_{XA+0.01}}{\mu_{XP}} = e^{[1.16(0.01) - 2.98(2.32)(0.01)]}$$

La tasa de retraso es de 0.95 días, es decir, un poco menos de 1 día cuando XA aumenta 0.01 ppm.

Hay que destacar que se uso diferente tasa de cambio en XA y XP, debido a que así lo marca las concentraciones obtenidas.



## Capítulo 5 Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

- Inicialmente se investigaron las características del *Danio rerio*, la importancia de la realización de estudios de ecotoxicidad y el peligro que pueden generar los jales revisando la información en medios impresos así como en electrónicos y se encontraron los diversos usos del pez cebra, confirmándose que si se pueden utilizar para los estudios de ecotoxicidad arrojando resultados convincentes. Por otro lado el peligro que generan los jales en ecosistemas aledaños a las minas se puede dar sólo si se presentan las condiciones ambientales, antropogénicas y reacciones químicas que lo favorezcan. Así mismo otros conceptos importantes que se estudiaron para este trabajo fueron los de toxicidad, lixiviación, ecotoxicidad, biodisponibilidad y bioaccesibilidad, los cuales fueron de utilidad para comprender las características de los jales y el uso del organismo seleccionado.
- De acuerdo con las pruebas que indica la NOM-141-SEMARNAT-2003 los jales no son potenciales generadores de DAM, ya que los valores determinados del PN/PA son mayores a 1.2, esto quiere decir que hay suficientes carbonatos en las muestras proporcionadas para neutralizar la acidez provocada por la oxidación de los sulfuros presentes en los jales de la mina de Zimapán.
- Las concentraciones As y Pb determinadas por absorción atómica en el lixiviado, no superan los LMP establecidos en la NOM-157-SEMARNAT-2009, y de acuerdo con esta norma se puede concluir que los jales presentes en la presa de Zimapán no son peligrosos para el ambiente.
- De la evaluación de la ecotoxicidad del lixiviado de jales se puede comentar que las concentraciones de As y Pb contenidas en los jales no son lo



suficientemente tóxicas para causar daños teratogénicos en los embriones del pez cebra, y tampoco se pueden correlacionar éstas con el número de embriones que no sobrevivieron y de acuerdo al análisis estadístico las concentraciones de estos elementos retardó el tiempo regular de eclosión, siendo el Pb el que más afectó a los embriones.

- Finalmente se puede concluir que se llevó a cabo la evaluación de la ecotoxicidad del lixiviado de los jales provenientes de una mina de Zimapán, Hidalgo, utilizando como organismos de prueba a *Danio rerio* a nivel laboratorio y se corroboró que el As a bajas concentraciones no resulta tóxico para este organismo, sin embargo, para el caso del Pb no se encontró algún estudio realizado con este organismo y tampoco se hallaron investigaciones que evaluarán al As y Pb en conjunto por lo que esta tesis aporta al conocimiento científico resultados novedosos.

## 5.2 Recomendaciones

- Realizar mayor número de repeticiones con las distintas concentraciones de As y Pb en la evaluación toxicológica.
- Solicitar más muestras de la presa de jales en distintos puntos y a distintas profundidades en la medida de lo factible.
- Derivado de este estudio se puede recomendar el uso de estos jales de esta mina, como agregado para la construcción no estructural o para relleno de mina y con eso cumplir con el concepto más reciente sobre economía circular, en donde los residuos tengan un aprovechamiento y fortalecer el concepto “de la cuna a cuna” sustituyendo la economía lineal “de la cuna a la tumba”.



## Referencias

- Agresti, A. (2007). An Introduction to Categorical Data Analysis. En A. Agresti, *An Introduction to Categorical Data Analysis* (págs. 65- 83). Florida: Wiley series in probability and statistics.
- Alexander, M. (2000). Biodisponibilidad sobreestimación de riesgo ambiental de contaminante. *Revista Ciencias Ambientales y Tecnología*, 34, pag. 4259-4265.
- ANTAMINA. (2018). ANTAMINA. Obtenido de ANTAMINA: <http://www.antamina.com/wp-content/uploads/2016/04/proceso-productivo-antamina.pdf>
- ARHEL. (10 de Junio de 2018). *ARHEL MPB 1500 End- Over- End Water Bath Rotator*. Obtenido de [http://rotator.arhel.si/?page\\_id=5077](http://rotator.arhel.si/?page_id=5077)
- Azpeita, C. A. (Diciembre de 2007). Minerales de los distritos mineros metálicos de Zimapán, Pachuca- Real del Monte, Molango y su aplicación didáctica. *Tesis que para obtener el título de Ingeniero Minero Metalúrgico*, 99. Hidalgo, México.
- Bernal, M. P. (2007). Aplicación de la fitorremediación a los suelos contaminados por metales pesados en Aznalcóllar. *Ecosistemas*, 4-6.
- Blechinger, S. W. (2002). Developmental toxicology of cadmium in living embryos of a stable transgenic zebrafish line. *Environmental Health Perspective*, 1041-1046.
- Brun, N. R. (2016). Ecotoxicological assessment of solar cell leachates: Copper indium gallium selenide (CIGS) cells show higher activity than organic photovoltaic (OPV) cells. *Science of the total environment*, 703-714.
- Carrillo, M. S. (1982). Tectónica de los alrededores de Zimapán, Hidalgo y Queretaro. En S. G. Mexicana, *Libro- guía de la excursión geológica a la región de Zimapán y áreas circundantes, estados de Hidalgo y Queretaro* (págs. 1- 20). Ciudad de México.
- Cervantes, M. A. (2014). Caracterización del drenaje ácido y de las rocas asociadas a una mina para evaluar su posible aplicación en un sistema de tratamiento pasivo. *Tesis que para obtener el título de Ingeniera minera metalúrgica*, 67.
- CONABIO. (2016). *Portal de Geoinformación Sistema Nacional de Información Sobre la Biodiversidad* . Obtenido de <http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/>
- COREMI. (1996). *Consejo de Recursos Minerales*. Obtenido de Consejo de Recursos Minerales: [http://www.sgm.gob.mx/pdfs/textos\\_guia/88\\_F14-11\\_GF\\_INF.pdf](http://www.sgm.gob.mx/pdfs/textos_guia/88_F14-11_GF_INF.pdf)
- Cortés. (Mayo de 2018). Evaluación integrada de riesgo ambiental en un minicipio de Zimapán, Hidalgo. México, México.
- Cuatepotzo, M. M. (6 de Noviembre de 2017). *Enciclopedia de los Municipios de México*. Obtenido de <http://intranet.e-hidalgo.gob.mx/enciclomuni/municipios/13084a.htm>
- Desarrollo del pez cebra*. (Enero de 2012). Obtenido de <https://pezcebradesarrollo.wordpress.com/>
- DOF. (13 de Septiembre de 2004). Obtenido de <http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Normas/Oficiales/NOM-141-SEMARNAT-2003.pdf>



- DOF. (20 de 08 de 2011). Obtenido de [http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5206928&fecha=30/08/2011](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5206928&fecha=30/08/2011)
- Duarte, Z. V. (2013). Origen y distribución espacial de metales pesados en suelos de Zimapán, Hidalgo. *Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias*. Montecillo, Texcoco, Estado de México, México.
- Dueñas, G. C. (30 de septiembre de 2010). Generación de drenaje ácido. *Fundación Chile*.
- Estudios mineros del Peru S.A.C. (2016). *MANUAL DE MINERIA*. Recuperado el 10 de Noviembre de 2016, de [www.estudiosmineros.com](http://www.estudiosmineros.com)
- Fernández, L. A. (Agosto de 2016). COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE JALES MINEROS NO SATURADOS. 130. Ciudad de México, México.
- González, M. B. (Abril de 2015). Análisis toxicológico de embriones de Pez cebra (Danio rerio) expuestos al plaguicida neonicotinoide Poncho (Clotianidin). *Tesis que para obtener el título de Bióloga*. Ciudad de México, México.
- Greenberg, A. C. (1992). Standard Methods for the examination of water and wastewater .
- Hermesen S., A. B. (2011). Relative embryotoxicity of two classes of chemicals in a modified zebrafish embryotoxicity test and comparison with their in vivo potencies. *Toxicology in Vitro*, 745-753.
- Jiménez, A. C. (2014). Caracterización de los minerales de interés económico de la mina El Espíritu, Distrito Minero de Zimapán, estado de Hidalgo. *Tesis que para obtener el título de Ingeniero Geólogo*. Cd. de México, México.
- Kimmel, C. B. (1995). Stages of embryonic development of the zebrafish. *Developmental Dynamics*.
- Labastida, I. (2014). Evaluación de un sistema basado en rocas calizas , para tratar el drenaje ácido de mina en distrito minero de Zimapán, Hidal. Ciudad de México, México, México.
- Learn Genetics. (s.f.). *Genetic Science Learning Center*. Recuperado el 30 de Octubre de 2016, de Learn.Genetics: [http://learn.genetics.utah.edu/content/gsl/foodweb/brine\\_shrimp/](http://learn.genetics.utah.edu/content/gsl/foodweb/brine_shrimp/)
- Li, D. L. (2009). Developmental mechanisms of arsenite toxicity in zebrafish. *Aquatic toxicology*, 229-237.
- Linbo, T. S. (2006). Dissolved copper triggers cell death in the peripheral mechanosensory system of larval fish. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 597-603.
- López A., V. M. (2016). *Fundamentos para la explotación de minas*. Ciudad de México.
- López, A. Y. (Marzo de 2007). Geología económica y geoquímica del yacimiento de wollastinita en Villa Juárez, Hidalgo. (169). Pachuca de Soto, Hidalgo, México.
- Lozada, G. J. (2012). El pez cebrá: una especie modelo. *Revista de divulgación científica y tecnológica de la Universidad Veracruzana*.
- Méndez, M. A. (2003). Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, México. *Geofísica Internacional* , 131-140.



- Méndez-O. B. A., A. C.-C.-F. (2012). Influencia del pH y la alcalinidad en la adsorción de As y metales pesados por oxihidróxidos de Fe en jales mineros de tipo skarn de Pb-Zn-Ag. *Revista mexicana de ciencias geológicas*.
- Mendieta, S. M. (Mayo de 2017). Análisis del papel funcional de la glutatión peroxidasa 4 y de las especies de oxígeno reactivas en el desarrollo embrionario temprano del pez cebra. *Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias*. Ciudad de México, México.
- National Research Council. (2014). *A Framework to Guide Selection of Chemical Alternatives*. Washington, DC : The National Academies Press.
- NMX-AA-25-1984. (6 de Noviembre de 1992). Obtenido de [legismex.mty.itesm.mx/normas/aa/aa025.pdf](http://legismex.mty.itesm.mx/normas/aa/aa025.pdf)
- Olivares, C. F. (2016). Arsenic (III, V), indium (III), and gallium (III) toxicity to zebrafish embryos using a high-throughput multi-endpoint in vivo developmental and behavioral assay. *Chemosphere*, 361-368.
- Peña, H. M. (2008). Evaluación del efecto de la temperatura en la teratogenicidad del mercurio en embriones de pez cebra, método (DarTa). Pachuca de Soto, Hidalgo, México.
- R Core Team. (2018). *R: A language and environment for statistical computing*. Obtenido de R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria: <https://www.R-project.org/>
- Romero, F. M. (2000). Interacción de aguas contaminadas con arsénico con rocas calizas de Zimapán, Hidalgo. *Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias*. Ciudad de México, México.
- Rosales, C. M. (2016). FRACCIONAMIENTO GEOQUÍMICO DE AS Y METALES PESADOS EN UN SISTEMA DE ROCAS CALIZAS UTILIZADO PARA EL TRATAMIENTO DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA DE ZIMAPÁN, HIDALGO. *Título para obtener el título de Químico*. Ciudad de México, México.
- Rubio, E. F. (Febreo de 2016). Toxicidad del clorpirifos y el efecto de anti y pro oxidantes en la actividad y expresión de la acetilcolinesterasa en embriones de pez cebra (danio rerio). *Tesis que para obtener el grado de Maestría en Ciencias*. Sisal, Yucatán, México.
- Sanz, M. C. (2018). *Hierro en el sistema suelo- planta*. Alicante.
- Secretaría de Economía. (Febrero de 2015). *Prontuario de la industria minero metalurgia*. Recuperado el 25 de Mayo de 2016, de [http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/97697/prontuario\\_industria\\_minero\\_metalurgia\\_0215.pdf](http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/97697/prontuario_industria_minero_metalurgia_0215.pdf)
- Seegerstrom, K. (1961). Geología del suroeste del estado de Hidalgo y del noroeste del estado de México. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, 147.
- Semple, T. K. (2004). Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environmental science and technology*, 229- 231.



- Servicio Geológico Mexicano. (Diciembre de 2014). Panorama Minero del Estado de Hidalgo.
- Simons, S. F. (1957). *Geología y yacimientos minerales del distrito minero de Zimapán, Hidalgo*. Ciudad de México: Instituto Nacional para la Investigación de Recursos Minerales.
- Skousen, G. J. (2000). ACIDE MINE DRAINAGE CONTROL AND TREATMENT. *American Society of Agronomy and American Society for Surface Mining and Reclamation* (41).
- Solis, A. S. (2013). Alteraciones en el desarrollo embrionario del pez cebrá por exposición a muestras del Río Atoyac y descargas industriales. *Tesis que para obtener el título de Bióloga*. Ciudad de México, México.
- U.S. EPA. (1996). Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils,. Washington, DC, Estados Unidos de América.
- Ward, S. (22 de Agosto de 2015). *AltTox.org*. (B. Blaauboer, Editor) Recuperado el 13 de Mayo de 2016, de Non-animal Methods for Toxicity Testing: <http://alttox.org/mapp/toxicity-endpoints-tests/ecotoxicity/>
- Zuñiga, V. D. (2014). Evaluación de la movilidad de Cd, Pb, Zn, Fe y As bajo diferentes condiciones fisicoquímicas en jales mineros del municipio de Zimapán, Hidalgo. 80. Edo. de México, México.