



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE LA EVOLUCIÓN
HIDROGEOQUÍMICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA
EN LA CUENCA SAN JUAN DE LOS PLANES, BAJA
CALIFORNIA SUR**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO GEÓLOGO

PRESENTA

ÁNGEL DANIEL BRISEÑO ARELLANO

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Francisco Martín Romero



México, D.F., 2014

“Encuentra la dicha en todo lo que decidas hacer. Cada trabajo, relación, hogar...es tu responsabilidad amarlo, o cambiarlo.”

-Chuck Palahniuk

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por enseñarme que no tiene caso hacer algo, si alguien más no lo va a aprovechar. A todos los profesores que me apoyaron durante estos años y por brindarme la oportunidad de aprender de geología y de prepararme como profesionista.

A mi mamá por su apoyo incondicional en mi crecimiento profesional y personal. A mi papá por sus consejos y apoyo en todo momento. A mi hermano por sus lecciones para vivir la vida. A mis tíos y primos por sus enseñanzas y momentos memorables.

A mis amigos que se han convertido en mi segunda familia: Tania, Eric, Güero Garfias, Charly, Fernando (Mono), Marybeth, Uri, Norma, Eli, Vago, Ángeles, Hatziry, Evelyn y todos aquellos no menciono pero tengo presentes.

A mi director de tesis Dr. Francisco Martín Romero por la oportunidad de realizar este trabajo y el tiempo dedicado para que yo aprendiera. Así mismo a mis sinodales Dra. María Aurora Armienta Hernández, Dr. Eric Morales Casique, M. I. José Enrique Santos Jallath, por sus valiosos comentarios y correcciones y en especial al M en C. Ernesto Hernández Mendiola por su apoyo en el laboratorio y tiempo dedicado para hacer un mejor trabajo.

Al laboratorio de Geoquímica Ambiental y al LABQA , en especial a Fabiola, Inés y Daniel por su apoyo en el análisis de muestras.

A la compañía Minera Pitalla, en especial al Ing. Jorge Alberto Diaz Ávalos, Gerente General, por el apoyo financiero y logístico para la elaboración del proyecto del cual forma parte este trabajo de tesis. A Gerardo, Bere, Francisco (Chuvy) y el personal de la mina por su apoyo en el trabajo de campo. Así mismo, a la Dra. Margarita Gutiérrez, responsable técnico del proyecto mencionado.

A todos los que han cruzado mi camino para ayudarme llegar hasta donde estoy.

Tabla de Contenido

Agradecimientos.....	iii
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	x
Resumen	1
1. Introducción	2
1.1 Justificación.....	4
1.2 Objetivos	5
2. Descripción del área de estudio.....	5
2.1 Localización	5
2.2 Vías de acceso y aspectos demográficos	6
2.3 Climatología	8
2.3.1 Temperatura	8
2.3.2 Precipitación y evaporación	9
2.4 Geología.....	10
2.4.1 Litología	10
2.4.2 Geología estructural	11
2.4.3 Mineralización.....	13
2.5 Hidrogeología e hidrogeoquímica	14
2.5.1 Unidades hidrogeológicas y propiedades hidráulicas.....	14
2.5.2 Nivel estático y flujo de agua subterránea	16
2.5.3 Balance de agua subterránea.....	17
2.5.4 Hidrogeoquímica.....	17
2.5.4.1 Estudios ambientales en la zona.....	19
3. Aspectos teóricos	22

3.1	Arsénico	22
3.1.1	Naturaleza del arsénico	22
3.1.2	Ocurrencia del arsénico	22
3.2	Procesos geoquímicos que controlan la calidad del agua subterránea ...	23
3.2.1	Disolución-Precipitación	23
3.2.2	Procesos de óxido-reducción	26
3.2.3	Sorción-Desorción	27
3.3	Procesos físicos que controlan la calidad del agua subterránea.....	31
3.3.1	Dilución o mezcla de aguas	31
3.4	Elementos de Tierras Raras en aguas subterráneas como indicadores de procedencia del agua subterránea.....	31
3.5	Modelación geoquímica	33
3.6	Relación de adsorción de sodio (RAS).....	33
4.	Metodología	36
4.1	Muestreo y medición de parámetros de campo	36
4.2	Caracterización química.....	38
4.2.1	Iones mayores	38
4.2.2	Especiación de Arsénico	39
4.2.3	Metales (Elementos potencialmente tóxicos)	40
	Los iones de los elementos siguientes: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Ti, Tl, V y Zn, se midieron utilizando la técnica de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES, por sus siglas en inglés), en un equipo marca Thermo Scientific, modelo iCAP 6500 series. El límite de detección del método para todos los elementos fue de 0.1 mg/L.....	40
4.2.4	Elementos de Tierras Raras	40

4.3	Modelación geoquímica	41
5.	Resultados y discusión	42
5.1	Parámetros medidos en campo	42
5.1.1	Temperatura	45
5.1.2	pH.....	46
5.1.3	Sólidos totales disueltos, conductividad eléctrica y salinidad	47
5.2	Iones mayores.....	48
5.1.3.1	Clasificación del agua subterránea	54
5.1.4	Comparación de resultados con el estudio anterior.....	57
5.2	Metales totales (Elementos potencialmente tóxicos).....	60
5.3	Contenido de arsénico en el agua subterránea y su origen	65
5.4	Elementos de Tierras Raras.....	70
5.6	Alternativas de tratamiento del agua subterránea.....	77
5.6.1	Intrusión salina.....	77
5.6.2	Contaminación antropogénica	77
6.	Conclusiones	79
6.1	Recomendaciones.....	79
7.	Fuentes de Información	81
8.	Apéndices	89
8.1	Matrices de correlación	89
6.2	Índices de saturación	90

Índice de figuras

Figura 2.1. Mapa de localización y vías de acceso a la cuenca de San Juan de Los Planes (SJP) (INEGI, 2012).	7
Figura 2.2. Mapa de clasificación de climas en la CSJP y sus alrededores. BS1kw: semiárido templado; BSohw: árido, semicálido; BW(h')w: muy árido, cálido con lluvias en verano e invierno; BWh(x'): muy árido, semicálido; BWhw: muy árido, semicálido con lluvia invernal (CONABIO, 2008).	8
Figura 2.3. Gráfica de temperaturas máxima, media y mínima mensuales del período 1971-2010, en las cuatro estaciones climatológicas mostradas en la Figura 2.2.	9
Figura 2.4. Gráfica de precipitación y evaporación promedio mensuales del período 1971-2010 en las cuatro estaciones climatológicas.	9
Figura 2.5. Litología y geología estructural (INEGI, 2012; Del Rosal- Pardo, 2003)	13
Figura 2.6. Evolución de la elevación del nivel estático. a) Distribución del nivel estático en 1970, con dirección de flujo (flechas); b) Distribución del nivel estático en 2003, con dirección de flujo (flechas). Tomados de Comisión Nacional del Agua (2003).....	16
Figura 3.1. Complejos de adsorción asociados con las superficies de óxidos de hierro. Tomado de Henke (2009).	29
Figura 3.2. Diagrama de estabilidad de Eh vs pH del arsénico en condiciones normales. (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005)	30
Figura 4.1. Mapa de localización de los sitios de muestreo.	36
Figura 4.2. Muestreo y medición de parámetros en campo.	38
Figura 5.1. Configuración de la elevación del nivel estático en el acuífero.	42
Figura 5.2. a) Perfil hidrogeológico. El nivel freático se ve afectado por la falla El Sargento. b) Perfil hidrogeológico en el que existen dos cuerpos de agua subterránea. c) Perfil hidrogeológico en el que se aprecia el cono de abatimiento en la zona de Los Planes.	44

Figura 5.3. Distribución de temperaturas y profundidades.	45
Figura 5.4. Distribución de pH.	46
Figura 5.5. Mapa de distribución de la concentración de STD, salinidad y CE. La línea en la simbología representa el límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994.	47
Figura 5.6. Distribución de concentraciones de iones mayores. Las líneas horizontales en los recuadros de simbología representan el límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994.	53
Figura 5.7. Mapa de patrones de Stiff. Los diagramas traslúcidos y con bordes rojos tienen un error en el balance de iones de más de 15%.	54
Figura 5.8. Diagrama de Piper con las muestras analizadas.	56
Figura 5.9. Comparación de patrones de Stiff de este trabajo (colores numerados) con los obtenidos por CONAGUA (2003) (verdes).	57
Figura 5.10. Comparación de la distribución de algunos iones de este estudio con el anterior. Círculos: CONAGUA (2003), Cuadrados: Presente estudio.	59
Figura 5.11. Diagrama de Wilcox (CE vs. RAS). Los cuadrados son los resultados presentados por CONAGUA (2003), los círculos representan los resultados de este trabajo: naranja - LP, verde - SA.	60
Figura 5.12. Distribución de metales totales en la CJSP.	63
Figura 5.13. Concentraciones de las especies de As en las muestras analizadas comparadas con los límites permisibles por la NOM-127-SSA1-1994 y la OMS. .	66
Figura 5.14. Diagrama de estabilidad Eh-pH del arsénico con las muestras analizadas. El Eh se calculó a partir de las concentraciones de As(III) y As(V). Los puntos naranja representan las muestras de LP y los verdes a las de SA.	67
Figura 5.15. Distribución del contenido de arsénico en el acuífero.	68
Figura 5.16. Patrones de ETR normalizados con NASC de muestras de terreros (arriba) y barrenos (abajo).	71
Figura 5.17. Patrones de ETR normalizadas con NASC en las muestras de agua subterránea. Líneas naranjas= zona SA, Líneas verdes=LP, Líneas violeta= zona sur de LP.	72

Figura 5.18. Patrones de ETR normalizados con NASC en las muestras de lixiviados de barrenos y sus duplicados.....	73
Figura 5.19. Patrones de ETR normalizados con NASC en las muestras de lixiviados de residuos mineros y sus duplicados.....	74
Figura 5.20. Comparación de patrones de ETR entre muestras de agua (círculos), terreros (triángulos) y lixiviados de terreros (cuadrados).	76

Índice de tablas

Tabla 2.1. Tabla resumen de los balances de agua subterránea. (Comisión Nacional del Agua, 2003)	17
Tabla 2.2. Resumen de parámetros químicos en el agua subterránea *De acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994 a partir de 2005, el límite permisible de arsénico es de 25 µg/L. Tomado de Comisión Nacional del Agua (2003).	18
Tabla 3.1 Rangos de concentraciones en agua subterránea y la fuente de los elementos (Appelo & Postma, 2005).	24
Tabla 3.2. Valores de normalización de la lutita norteamericana (NASC). Las concentraciones están en mg/kg.	32
Tabla 3.3. Peligro de RAS en aguas de riego.	34
Tabla 4.1. Claves, coordenadas UTM y tipo de aprovechamiento de las muestras.	37
Tabla 5.1. Valores de los parámetros medidos en campo.	43
Tabla 5.2. Resultados de iones mayores.	48
Tabla 5.3. Matriz de correlación de parámetros en Los Planes.	52
Tabla 5.4. Matriz de correlación de parámetros en San Antonio.	52
Tabla 5.5. Valores mínimos máximos y promedio de las concentraciones (en ppm) de iones de pozos muestreados en ambos estudios.	58
Tabla 5.6. Resultados de elementos traza (Los demás elementos están debajo del límite de detección en todas las muestras o ya están considerados en la Tabla 5.2 de iones mayores).	61
Tabla 5.7. Concentraciones de As (III), As (V) y As total. Los valores de la columna Eh (PHREEQC) fueron calculados a partir de las especies de arsénico.	65
Tabla 5.8. Resultados de elementos de tierras raras en muestras de agua y sólidas.	75
Tabla 8.1. Matriz de correlación de parámetros en la CSJP	89
Tabla 8.2. Matriz de correlación de parámetros vs. ETR en la CSJP. Sólo se presentan los elementos que tienen al menos cinco observaciones para correlacionar para tener un mejor grado de confiabilidad	89

Tabla 8.3. Índices de saturación de algunos minerales obtenidos con PHREEQC 3
(Parkhurst & Appelo, 1999). 90

Resumen

Se realizó un estudio hidrogeoquímico del agua subterránea en la Cuenca de San Juan de Los Planes en Baja California Sur, evaluando su evolución. Se encontró que existen seis familias de agua distribuidas en dos cuerpos de agua subterránea influenciados por procesos diferentes.

El primero corresponde al agua subterránea de San Antonio, en la que existen altas concentraciones de sulfato, hierro y arsénico (hasta 1626.47, 1.33 y 3.84 g/L, respectivamente). Las correlaciones de estos componentes y los índices de saturación para algunos minerales sugieren una lixiviación de residuos mineros que contienen arsenolita, arsenopirita y jarosita y de material del acuífero con arsenopirita. Los patrones de elementos de tierras raras confirman el contacto del agua con residuos mineros. En esta zona predominan las concentraciones de As(III) con respecto a las de As(V).

En Los Planes la intrusión salina ha avanzado ~8km desde el último estudio de CONAGUA (2008), incrementando la fuerza iónica que favorece la disolución de minerales como arsenopirita, dando lugar a altas concentraciones de sulfato, hierro y arsénico. Esto se confirma con el incremento en las concentraciones de arsénico y de salinidad con respecto al estudio anterior y con la alineación de las muestras con mayores concentraciones de arsénico con las fallas principales en la cuenca, las cuales dan un flujo preferencial a la intrusión salina. Asimismo, se presentan altas concentraciones de nitrato y boro provenientes del uso de fertilizantes y pesticidas.

Se propone el tratamiento de aguas contaminadas. Así mismo, se plantea una solución a la intrusión salina mediante la presencia de un nuevo cono de abatimiento en la zona de San Antonio, transfiriendo la extracción a una zona alejada de la costa, incrementando así el nivel freático en Los Planes, y ayudando a revertir el daño por la inversión del gradiente hidráulico (intrusión salina).

1. Introducción

Cada año, México recibe alrededor de 1.489 miles de millones de metros cúbicos de agua en forma de lluvia. El 73.1% se evapotranspira, el 21.1% escurre por los ríos y arroyos y el 4.8% restante se infiltra al subsuelo, recargando los acuíferos (Comisión Nacional del Agua, 2012). El agua subterránea en México y en otros países tiene un rol importante al ser un factor determinante en el desarrollo económico-social y en la calidad de vida. Cerca del 75% de la población depende de la extracción del agua subterránea (Armienta & Segovia, 2008). El crecimiento poblacional ha provocado un incremento en la demanda de los recursos hídricos en todo el planeta, especialmente en los países en desarrollo como México, cuyo índice de crecimiento es exponencial. Este fenómeno ha provocado la disminución en la disponibilidad media *per cápita*. De hecho, se espera que dicha disponibilidad disminuya de 4,090 m³ por habitante en el año 2010 a 3,815 en 2030, alcanzando en algunas regiones, como la Península de Baja California, cantidades inferiores a los 1,000 m³ por habitante por año, lo cual se considera como una condición de escasez grave (Comisión Nacional del Agua, 2012). Esto conlleva un gran problema sobre todo en las zonas rurales, donde la dependencia del agua subterránea es mayor, y se agrava en las zonas áridas donde la dependencia es total.

La explotación de los recursos hídricos subterráneos es de especial atención no sólo por la disminución en la disponibilidad, sino porque el abatimiento del nivel freático puede ocasionar la subsidencia del terreno, creando problemas geotécnicos severos y modificaciones a los ecosistemas irreversibles; además de la necesidad de perforar pozos cada vez más profundos. Conjuntamente, la sobreexplotación o extracción de volúmenes de agua subterránea superiores a lo que naturalmente se puede reestablecer, puede causar cambios en la calidad del agua al favorecer la mezcla de facies de agua (grupos de agua con características químicas similares) en el subsuelo con distintas calidades. De acuerdo a la Comisión Nacional del Agua (2012), de los 653 acuíferos administrativos en México, 101 están sobreexplotados,

muchos de ellos en zonas áridas o semi-áridas. De importancia notable, también, es el problema de intrusión salina que presentan 16 de los 183 acuíferos costeros en el país (Comisión Nacional del Agua, 2012). La intrusión salina en acuíferos costeros se da principalmente por la sobreexplotación y su consecuencia es la baja calidad en el agua subterránea para su uso y consumo (Fetter, 2001).

La calidad del agua es una consecuencia del estado físico y químico natural del medio, así como cualquier alteración que pueda ocurrir por la actividad humana. Dentro de las fuentes antropogénicas están la minería, los procesos metalúrgicos, descarga de aguas residuales, industriales y urbanas, explotación de hidrocarburos, el uso de pesticidas y fertilizantes, entre otros. En este contexto, debido a explotación y recuperación de metales con interés económico, ocurre la liberación de elementos con un alto potencial de toxicidad (Posada-Ayala, 2011).

Por otro lado, el agua subterránea también puede adquirir concentraciones elevadas de elementos tóxicos por procesos naturales de disolución en las rocas circundantes. Por ejemplo, en el Valle de Zimapán, en Hidalgo, se han encontrado concentraciones tóxicas de arsénico (> 0.01 mg/L) en aguas de pozos para uso y consumo humano. Armienta *et al.* (2001) encontraron que estas concentraciones están directamente relacionadas con las concentraciones de arsénico en los minerales en las rocas del acuífero, preferentemente mediante un proceso de disolución por oxidación en zonas fracturadas.

Para abordar el tema de la calidad del agua en un acuífero, es necesario realizar estudios hidrogeológicos e hidrogeoquímicos y llevar a cabo monitoreos para conocer la evolución de la calidad del agua subterránea. Determinar el origen de la contaminación del agua subterránea es esencial para identificar las estrategias más eficaces para su tratamiento.

En este trabajo se analizan las condiciones físico-químicas para ayudar a determinar la influencia antrópica y natural sobre la calidad del agua del acuífero en la Cuenca San Juan de Los Planes.

1.1 Justificación

La actividad minera en la zona de San Antonio se ha efectuado desde hace doscientos años aproximadamente. Debido a que la legislación minera es relativamente reciente, los procesos de extracción de minerales en San Antonio-El Triunfo, al sur de la zona de estudio, han dejado una gran cantidad de residuos mineros (Magdaleno-Rico, 2014), cuya dispersión ha causado la contaminación de los sedimentos, suelos y agua (Posada-Ayala, 2011; Espino-Ortega, 2014).

Debido al problema de contaminación en el área, se han realizado algunos estudios enfocados a la contaminación de arsénico en el acuífero Los Planes. Carrillo & Drever (1998) estudiaron la posibilidad de la adsorción de arsénico (As) en sedimentos del fondo de los pozos que muestrearon. Asimismo, Carrillo-Chávez, Drever & Martínez (2000) midieron las concentraciones de As en 11 zonas (San Antonio y Los Planes, entre ellas) en diversas muestras de agua subterránea en la CSJP así como la cuenca de La Paz. Por otro lado, la Comisión Nacional del Agua (2003), realizó un estudio sobre la intrusión salina presente en el acuífero y la presencia de arsénico. Ambos estudios concluyen que la fuente principal de contaminación de As en las aguas subterráneas de la zona está relacionada con la lixiviación de los residuos mineros históricos, abandonados en las zonas de San Antonio y El Triunfo. Sin embargo, dada la naturaleza geológica de la zona, con mineralización de sulfuros de hierro, se puede especular sobre el origen natural del arsénico en las aguas subterráneas de la zona. En este trabajo se analizará esta posibilidad a través del estudio de la relación que tiene la química del agua subterránea con los residuos mineros.

Por otro lado, los últimos estudios de hidrogeoquímica llevados a cabo en la cuenca se centraron en la zona de la planicie, en donde el poblado de San Juan de Los Planes ha desarrollado una zona agrícola que abastece de productos a gran parte del estado de Baja California Sur. Estos estudios se llevaron a cabo hace seis años (Comisión Nacional del Agua, 2009). La falta de monitoreo constante del agua

subterránea en la zona amplía la necesidad de realizar un estudio que evalúe el estado actual de la calidad del agua.

En este trabajo, además, se usarán la especiación de As y los patrones de elementos de tierras raras para entender la proveniencia y comportamiento de este contaminante. Estas son herramientas geoquímicas que no se han utilizado en la zona que aportarán información para la mejor comprensión de los fenómenos en el agua subterránea del acuífero de Los Planes.

1.2 Objetivos

El objetivo general de este trabajo es evaluar la evolución de la calidad del agua subterránea en el acuífero Los Planes, en Baja California Sur.

Los objetivos particulares son los siguientes:

1. Realizar la caracterización físico-química del agua subterránea del acuífero. La herramienta que se utilizará para lograrlo son la determinación de la concentración de iones mayores y de elementos potencialmente tóxicos, de la concentración de arsénico disuelto (total, As (III) y As (V)) y de los patrones de elementos de tierras raras para identificar la procedencia de la contaminación de arsénico en las aguas subterráneas.
2. Evaluar las condiciones actuales de intrusión salina y contaminación por metales y compararlos con estudios anteriores.
3. Aportar conocimientos sobre el origen natural y/o antropogénico de los contaminantes en el agua subterránea.

2. Descripción del área de estudio

2.1 Localización

La CSJP se encuentra en el municipio de La Paz, en Baja California Sur, a 40 km al sureste de la ciudad de La Paz, entre las coordenadas $-110^{\circ}7'44''$ al oeste, $-109^{\circ}50'51''$ al este, $24^{\circ}9'16''$ al norte y $23^{\circ}39'41''$ al sur. La CSJP está limitada por cuatro conjuntos de sierras: La Salecita y San Antonio al sureste, la Sierra de las Cruces al noroeste, la Sierra de La Trinchera al oeste y al este Santa Martha-El

Carrizal (Figura 2.1). Una porción litoral que colinda con la Bahía de la Ventana y el Canal Cerralvo, en el Mar de Cortés.

2.2 Vías de acceso y aspectos demográficos

El área está relativamente bien comunicada. Desde la ciudad de La Paz, se puede acceder por la carretera estatal número 286, hasta el poblado de San Juan de Los Planes, y éste, a su vez se comunica con Los Cabos por medio de la carretera federal número 1. San Juan de los Planes cuenta con 902 habitantes; otros poblados importantes dentro de la cuenca son San Antonio, La Ventana y El Sargento con 463, 255 y 958 habitantes respectivamente (INEGI, 2010), las dos últimas con importancia turística.

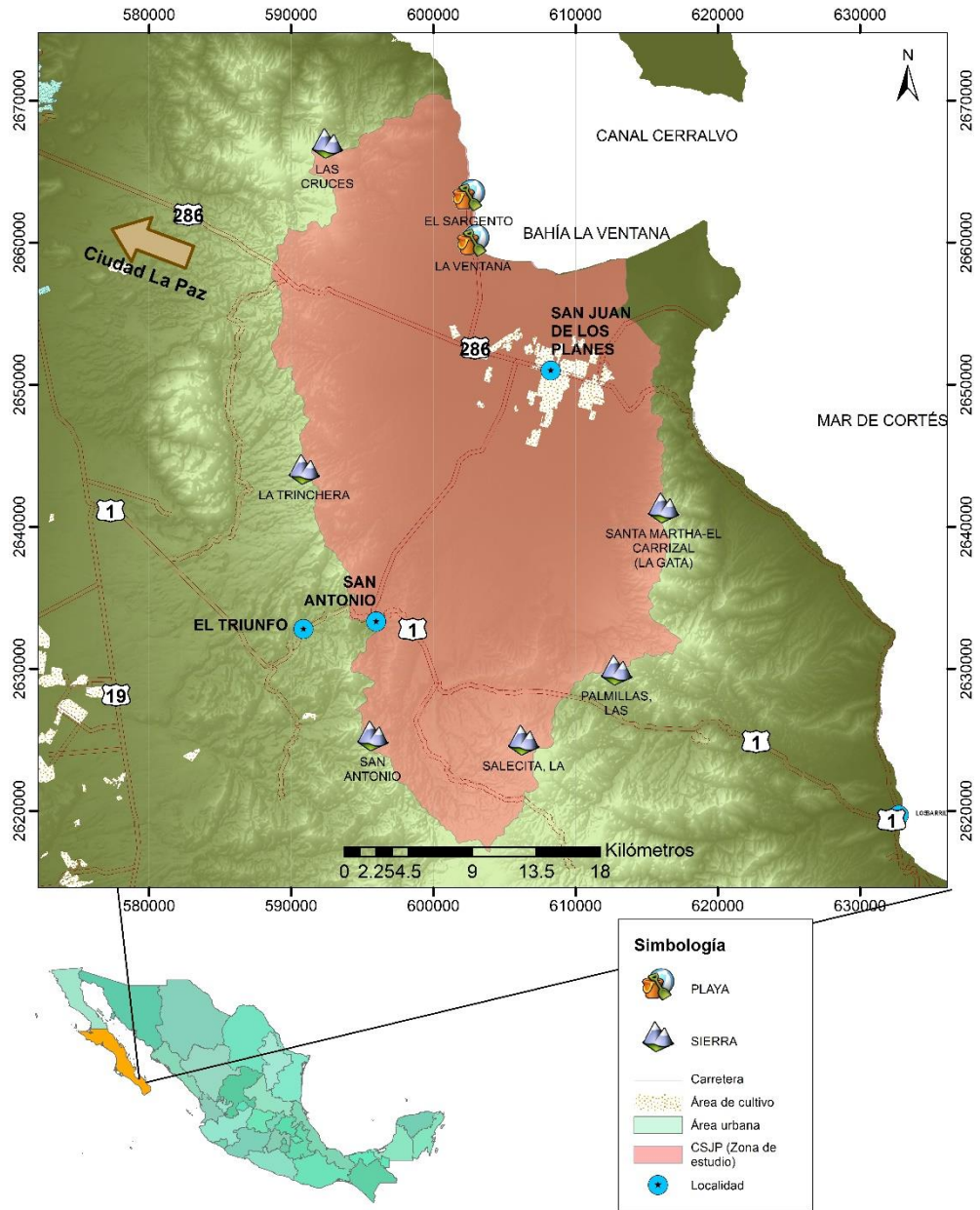


Figura 2.1. Mapa de localización y vías de acceso a la cuenca de San Juan de Los Planes (SJP) (INEGI, 2012).

2.3 Climatología

En la CSJP el clima imperante es el de tipo muy seco (BW) con lluvias en verano e invierno, y escasas todo el año, con subtipos muy seco, muy cálido y cálido con lluvias de verano y un porcentaje de precipitación invernal mayor al 10.2%. (Comisión Nacional del Agua, 2009). En la Figura 2.2 se muestran la distribución de los climas predominantes y la ubicación de las estaciones meteorológicas de las cuales se tomaron datos de temperatura, precipitación y evaporación promedio mensuales del periodo 1970-2010.

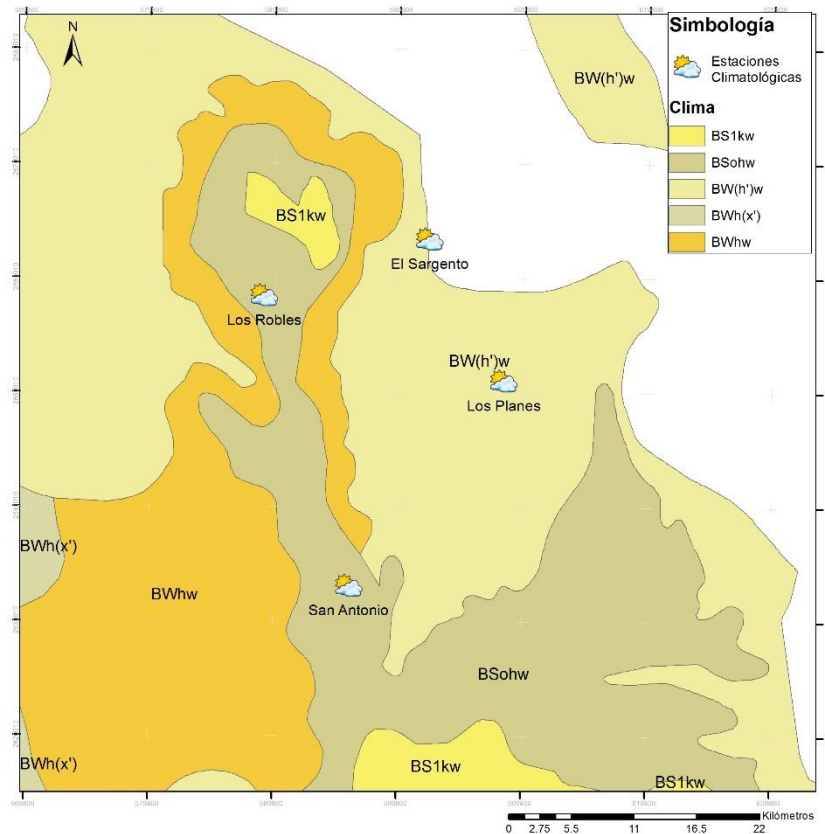


Figura 2.2. Mapa de clasificación de climas en la CSJP y sus alrededores. BS1kw: semiárido templado; BSohw: árido, semicálido; BW(h')w: muy árido, cálido con lluvias en verano e invierno; BW(h'x): muy árido, semicálido; BWhw: muy árido, semicálido con lluvia invernal (CONABIO, 2008).

2.3.1 Temperatura

Las temperaturas medias anuales en dicho periodo varían de 21 a 23 °C, siendo los meses más calurosos de junio a octubre con temperaturas que van de 17 a 36°C y los más fríos de diciembre a febrero con temperaturas de 9 a 26°C (Figura 2.3)

(Servicio Meteorológico Nacional, 2010). De acuerdo a CONAGUA (2009), las temperaturas máximas absolutas registradas son de 41°C a 45.5°C.

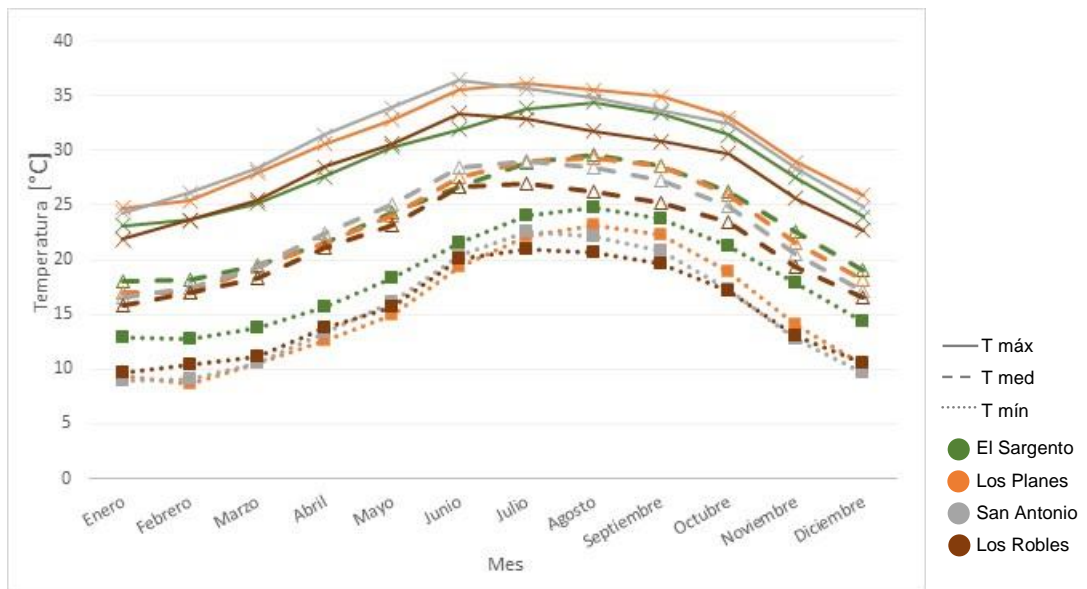


Figura 2.3. Gráfica de temperaturas máxima, media y mínima mensuales del período 1971-2010, en las cuatro estaciones climatológicas mostradas en la Figura 2.2.

2.3.2 Precipitación y evaporación

La precipitación media anual para el periodo mencionado en la cuenca es de 274mm, con valores desde 154mm en la zona costera (El Sargento) hasta 455mm en la sierra de San Antonio (Servicio Meteorológico Nacional, 2010). La temporada de lluvias es en el verano, siendo los meses más lluviosos de julio a octubre. Estas

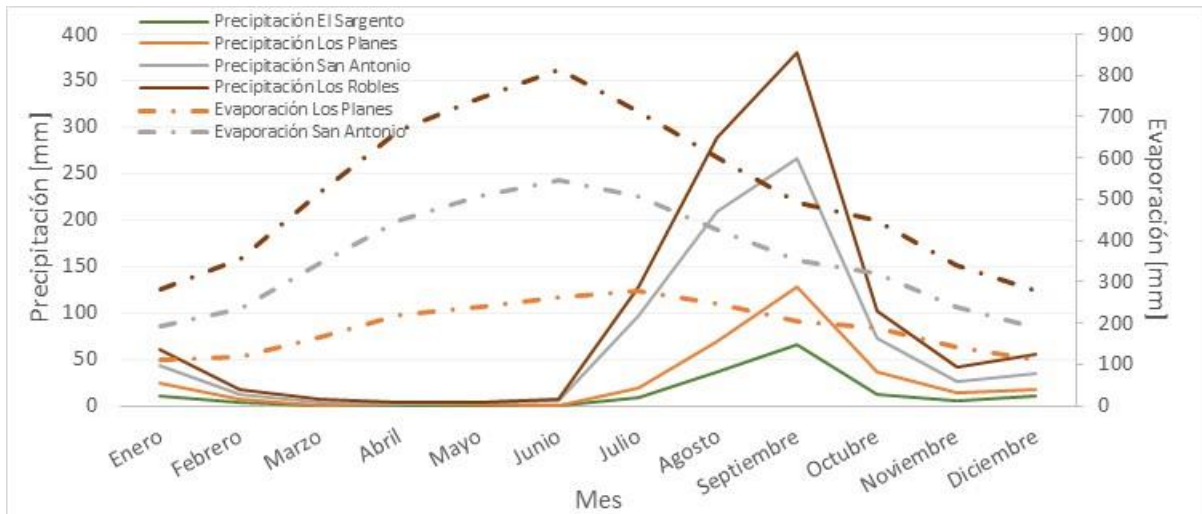


Figura 2.4. Gráfica de precipitación y evaporación promedio mensuales del período 1971-2010 en las cuatro estaciones climatológicas.

temporadas se caracterizan por lluvias torrenciales y frecuentes tormentas eléctricas.

2.4 Geología

2.4.1 Litología

La zona de estudio está ubicada dentro de la provincia geológica del Bloque de los Cabos, el cual se compone de un macizo batolítico de granito y granodiorita del cretácico que intrusionan rocas metamórficas del Mesozoico (Schaaf, et al., 2000; Aranda-Gómez & Pérez-Venzor, 1988) y se expresan en forma de complejo montañoso. Esta provincia contrasta con el resto de Baja California Sur, en la cual predominan rocas volcánicas del Mioceno y no exceden los 500 m de altitud. Debido a lo anterior, se ha propuesto una frontera estructural que se compone de una falla o un sistema de fallas transcurrentes laterales izquierdas con el nombre de Falla de La Paz (Aranda-Gómez & Pérez-Venzor, 1988).

La sierra Las Cruces y La Trinchera (margen oriental, Figura 2.5) está compuesto por rocas intrusivas graníticas y granodioríticas del cretácico (K(Gr) y K(Gd), respectivamente) con textura equigranular a porfídica. Además, también presenta gneises cuarzofeldespáticos M(Gn), producto del metamorfismo de rocas plutónicas, con texturas granoblásticas y con rasgos de deformación. Limitando al oriente, la sierra La Gata, se compone por granodioritas K(Gd), dioritas K(Di) y tonalitas K(Tn) del cretácico y predominan los metasedimentos M(Ms) derivadas de lutitas, areniscas y calizas impuras. En el sur de la cuenca, la sierra San Antonio afloran granitos K(Gr), granodioritas K(Gd) y metasedimentos M(Ms), así como diques de tonalita, cuarzodiorita, cuarzomonzonita, gabro, aplita, andesita y riolitas. En la sierra La Salecita, se presenta una asociación de granodiorita-tonalita K(Gd-Tn) (Pérez-Briceño, 2009; Posada-Ayala, 2011).

En la parte norte de la cuenca, se presentan rocas sedimentarias marinas: arenisca calcárea con alto contenido fosilífero, principalmente conchas y corales. La zona de planicie de la cuenca se conforma por la acumulación de sedimentos provenientes de la erosión de las sierras que la rodean. Los abanicos aluviales que forman los

depósitos de pie de monte alrededor de la CSJP están compuestos por secuencias de conglomerados Q(cg) y arenisca-conglomerados Q(ar-cg). Los abanicos tienen un espesor mayor y gradación normal hacia el ápice. El tamaño de grano en estas áreas es predominantemente arenas, siendo el contenido de limos y arcillas muy bajo (Nava-Sánchez, 1994). El resto de los materiales no consolidados en la parte de la planicie de la cuenca son depósitos aluviales no consolidados que tienen un origen fluvial Q(al) y eólico Q(eo), conformados por gravas, arenas, arcillas y limos. Estos depósitos cuaternarios y terciarios tienen un espesor de 30 a 350 m (Posada-Ayala, 2011; Pérez-Briceño, 2009).

De acuerdo a López-Yee (1995), en un estudio realizado por la empresa Técnicas Modernas de Ingeniería en 1977, se hizo una interpretación del subsuelo a través de cortes litológicos de pozos y sondeos eléctricos de resistividad. En el estudio se establecieron dos grupos litológicos. El primero se conforma por depósitos de arcillas, arenas de graduación variable, areniscas y conglomerados. El espesor de estos depósitos varía de 20m, en la porción norcentral del valle, hasta >200m en las áreas de abanicos aluviales. Asimismo, en este grupo se incluyen los depósitos de pie de monte derivados de la erosión de granitos, granodioritas, esquistos, gneises etc. con espesores de 10 a 50m. El segundo grupo corresponde al basamento del acuífero formado por rocas graníticas.

2.4.2 Geología estructural

La cuenca pertenece a un ambiente estructural de cuencas y sierras, consecuencia de la apertura del Golfo de California. Durante el Mioceno tardío al Plioceno temprano se inicia la subsidencia de la cuenca, continuando hasta la actualidad (Del Rosal- Pardo, 2003). Como se mencionó, la CSJP está limitada al este y oeste por horsts (sierras) con alturas, pendientes y amplitud de vertiente diferentes. Los abanicos aluviales están controlados por las fallas y fracturas en estas sierras. Los provenientes de las sierras Las Cruces y La Trinchera son más amplios, con ápices más altos y con pendientes mayores que los originados de la sierra La Gata (Pérez-Briceño, 2009; Nava-Sánchez, 1994). El fallamiento que predomina es de tipo normal con una orientación N-S. Se han identificado cinco fallas principales: falla

San Juan de los Planes (FSJLP) que limita al oeste la cuenca, falla El Sargento (FES), falla Agua Caliente (FAC), falla El Tecuán (FET), y el sistema de fallas escalonadas La Gata (SFLG), la cual es el límite oriental de la cuenca (Del Rosal-Pardo, 2003).

La falla San Juan de Los Planes tiene una orientación NNO (Figura 2.5) y tiene varios planos de fallas subparalelas, casi verticales, siendo continuas por 40 Km. A la altura de la sierra de Las Cruces presenta una flexión de 15 a 20° al este. Su desplazamiento es prácticamente vertical con sentido normal hacia el este (Puy-Alquiza, 1992). Se ha interpretado que la falla está activa porque en su parte central se muestran escarpes sobre sedimentos cuaternarios (Pérez-Briceño, 2009).

La falla El Sargento forma un escarpe al suroeste de la cuenca, en donde corta a la granodiorita y rocas metasedimentarias. En la planicie corta a los abanicos aluviales en la base. Del Rosal-Pardo (2003) menciona que la falla se pudo trazar hasta el norte de la cuenca debido a la ubicación de un pozo con actividad hidrotermal de forma puntual. La falla Agua Caliente y la falla El Tecuán fueron inferidas con base en pequeñas evidencias (escarpes) y resultados de perfiles geofísicos. El sistema de fallas escalonadas La Gata tiene una componente normal y una lateral derecha, limitando la sierra La Gata. Contrastando con la orientación general de las fallas antes mencionadas, la falla San Bartolo cruza de oeste a este limitando las sierras de San Antonio y La Salecita (Del Rosal- Pardo, 2003).

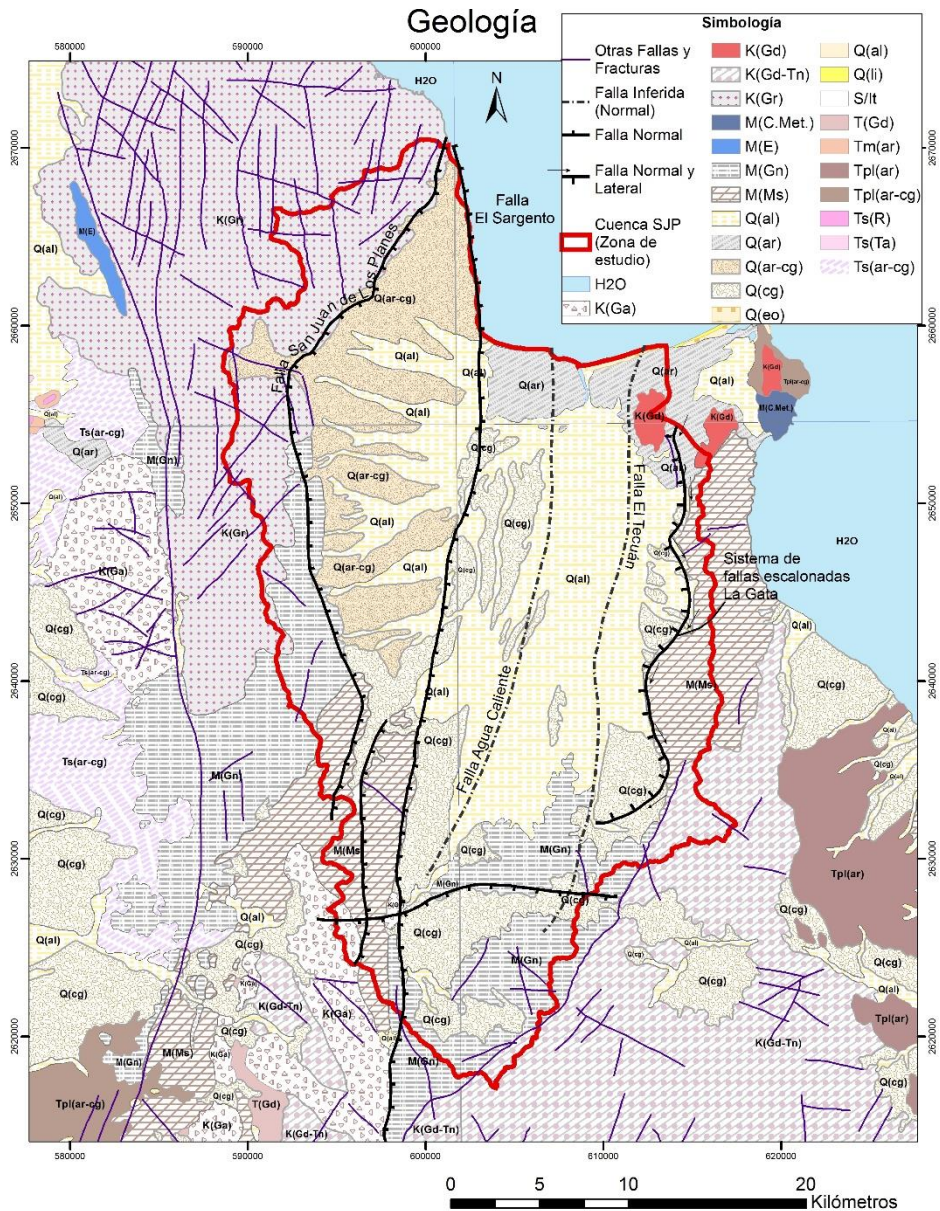


Figura 2.5. Litología y geología estructural (INEGI, 2012; Del Rosal- Pardo, 2003)

2.4.3 Mineralización

En la parte suroccidental de la cuenca se encuentra un sistema de vetas mineralizadas que han sido explotadas desde finales del siglo XVIII (Carrillo-Chávez, et al., 2000). Existen tres sistemas de vetas principales: El Triunfo con 13 vetas mayores y diversos sistemas secundarios en diorita, esquisto y gneis, sobre fallas N30°E y buzamiento 30 a 40° al SE; estas vetas se extienden de 600 a 5000m en longitud, con un espesor de 2.2m. Reforma-Testera con 14 vetas en diorita y granodiorita, así como en cuarzdiorita, esquisto y gneis, con fallas N-S y

buzamiento 30 a 40° al W; tienen una extensión de 2000 a 5000m de longitud y espesor mayor a 2m. San Antonio con 10 vetas en rocas metamórficas y en contactos de rocas metamórficas e ígneas, con fallas N-S; se extienden hasta a 3000m de longitud y 2m de ancho. También se han reportado mineralizaciones en forma de stockwork y diseminados, asociados a intrusivos de cuarzo-diorita-tonalita. En la zona se ha explotado oro, plata, plomo, zinc y cobre. Las alteraciones que se han observado son silicificación, cloritización, argilización y sericitización. En general, las rocas encajonantes son granodiorita, gabros, esquistos de biotita y gneises cuarzo-feldespáticos. Los pórfidos auríferos en la sierra La Trinchera consisten principalmente en oro libre, asociado a pirita y arsenopirita (Servicio Geológico Mexicano, 1996).

2.5 Hidrogeología e hidrogeoquímica

2.5.1 Unidades hidrogeológicas y propiedades hidráulicas.

Hablando de las capas más superficiales y los suelos, Pérez-Briceño (2009) considera como zonas de permeabilidad alta los depósitos al pie de las sierras, componiéndose por areniscas y areniscas-conglomerados cuaternarios. Las zonas de permeabilidad media a media-alta, que se localizan en la parte central de la cuenca, sobre lechos de arroyos y márgenes de origen fluvial, residual y eólico, se componen por gravas, arenas y en menor medida limos y arcillas. Las zonas de permeabilidad baja están en las sierras, conformadas por las rocas ígneas intrusivas del Cretácico y metamórficas jurásicas. Este último grupo pueden tener una permeabilidad baja-media por el control estructural que favorece la permeabilidad (Pérez-Briceño, 2009).

Con base en la información geológica recopilada, y en los estudios hidrogeológicos realizados en el área, se han considerado tres unidades hidroestratigráficas generales (Pérez-Briceño, 2009):

La primera consiste en los depósitos aluviales no consolidados. Está conformado por mezclas de arena, grava, limo y arcillas y forma un acuífero libre a

semiconfinado saturado. Estos depósitos tienen alta conductividad hidráulica y moderado a alto rendimiento específico.

La segunda unidad corresponde a las rocas sedimentarias terciarias que afloran cerca de la costa (Figura 2.5) y que se infiere continúan por debajo de los depósitos aluviales con espesores y extensión reducidos. Esta unidad tiene de baja a moderada conductividad hidráulica y porosidad. Los estudios geofísicos indican la presencia de agua subterránea salina en estos materiales.

La tercera unidad está conformada por las rocas ígneas y metamórficas aflorando al oeste, este y sur de la cuenca y se encuentran subyaciendo a las unidades anteriores. La conductividad hidráulica de esta unidad tiene un control estructural.

De acuerdo con pruebas de bombeo efectuadas en 1977 y 1997 por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), el acuífero de Los Planes es un acuífero libre en medio poroso. Los valores de la transmisividad están entre $0.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ y $10 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, predominando los valores entre 1 y $4 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$. Las conductividades hidráulicas se calcularon dentro del rango de 2 a 70 m/día y razones de conductividad hidráulica vertical y horizontal de 0.14 y 1.0 . Debido a la ausencia de pozos de observación en las pruebas, no fue posible calcular el coeficiente de almacenamiento o rendimiento específico. Sin embargo, dos pruebas en pozos de observación presentan un coeficiente de rendimiento de almacenamiento de 0.00011 y 0.002 , el cual puede indicar condiciones de un acuífero semiconfinado. Otra explicación a esto es que la prueba haya sido de corta duración.

2.5.2 Nivel estático y flujo de agua subterránea

De acuerdo la Comisión Nacional del Agua (2003), el flujo del agua subterránea en el acuífero Los Planes tiene una dirección preferencial congruente con la topografía de la cuenca, es decir, la tendencia general del flujo es de suroeste a noreste. Para el año 1970 ya existía un cono de abatimiento en la región del poblado San Juan de Los Planes, relacionado con la extracción de agua subterránea. Esto provocó un cambio en el gradiente hidráulico entre San Juan de Los Planes y la costa. La mayor parte del agua subterránea ya no descarga hacia el mar, sino a los pozos de explotación en el poblado. Además, esto ha ocasionado una intrusión salina. El diámetro del cono de abatimiento creció de 1970 a 2003 aproximadamente 8 km, en diámetro (Figura 2.6 a y b).

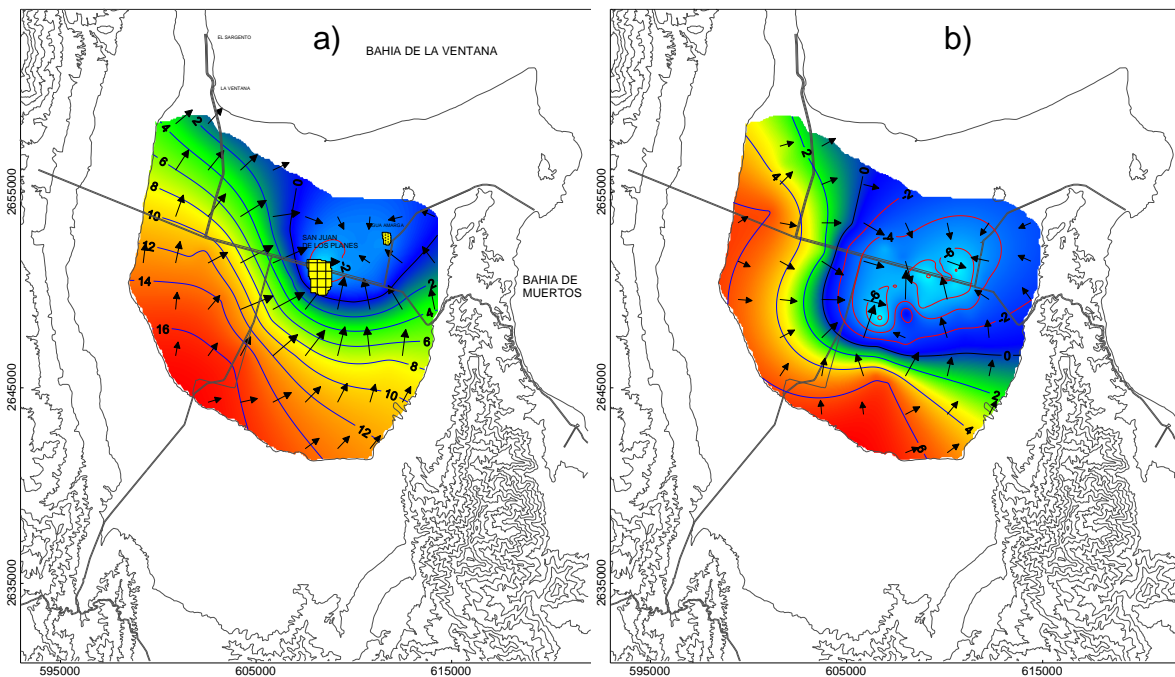


Figura 2.6. Evolución de la elevación del nivel estático. a) Distribución del nivel estático en 1970, con dirección de flujo (flechas); b) Distribución del nivel estático en 2003, con dirección de flujo (flechas). Tomados de Comisión Nacional del Agua (2003)

2.5.3 Balance de agua subterránea

El acuífero Los Planes es uno de los 101 acuíferos que se consideran sobreexplotados y desde 1954 está en veda (Comisión Nacional del Agua, 2009). La Tabla 2.1 muestra un resumen de los balances de agua realizados por Comisión Nacional del Agua en 2003 (CONAGUA). La recarga natural corresponde a la infiltración del agua de lluvia en el valle y en los depósitos aluviales de pie de monte y de escurrimientos superficiales a lo largo de sus cauces, además de un flujo horizontal subterráneo en las zonas de pie de monte. También existe una recarga proveniente del mar, debida a una inversión en el gradiente hidráulico en la zona costera. La recarga inducida corresponde a la irrigación en la zona agrícola (Comisión Nacional del Agua, 2009). La gran mayoría de las salidas o descargas corresponden al bombeo (Tabla 2.1). Las descargas naturales al océano se llevan a cabo en la zona occidental de la Bahía La Ventana, en donde el agua subterránea no se ve influenciada por la sobreexplotación en San Juan de Los Planes.

Tabla 2.1. Tabla resumen de los balances de agua subterránea. (Comisión Nacional del Agua, 2003)

Componentes del balance de agua	Flujo (10⁶ m³/año)
Entrada de agua subterránea de áreas aguas arriba	6.8
Entrada de agua subterránea del océano	0.4
Recarga de precipitación	1.1
Recarga de irrigación	1.2
Entrada total al acuífero	9.4
Salida de agua subterránea al océano	0.7
Bombeo de agua subterránea	11.1
Salida total del acuífero	11.8
Balance	-2.4

2.5.4 Hidrogeoquímica

Desde que el acuífero se comenzó a monitorear en 1970 por la CONAGUA, se han realizado caracterizaciones generales de la química del agua subterránea. De la misma manera en que se ha estudiado la evolución del nivel y flujo del acuífero, se han medido parámetros químicos, principalmente en el año 2003, cuando se

propuso un monitoreo periódico para analizar la evolución de la intrusión salina (Comisión Nacional del Agua, 2003). La gran mayoría de los muestreos se han llevado a cabo en la zona de San Juan de Los Planes, y en menor medida en el área de San Antonio, donde la calidad del agua ha sido impactada por la actividad minera histórica y/o la mineralización natural. En la Tabla 2.2 se muestra un resumen de parámetros químicos medidos en el agua hasta 2003. El consenso general es que las concentraciones de sulfatos en el área de San Antonio pueden estar relacionadas a la oxidación de sulfuros derivada de residuos mineros expuestos a la intemperie. Las concentraciones de calcio y magnesio están ligadas a este proceso, al crear un ambiente más ácido, provocando la disolución de minerales que contienen estos iones, como la calcita, dolomita, entre otros. El sodio y cloruros en la zona de San Juan de Los Planes pueden estar relacionados a la presencia de sedimentos marinos y la cercanía al mar (brisa marina e intrusión salina) (Comisión Nacional del Agua, 2003; Comisión Nacional del Agua, 2009).

*Tabla 2.2. Resumen de parámetros químicos en el agua subterránea *De acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994 a partir de 2005, el límite permisible de arsénico es de 25 µg/L. Tomado de Comisión Nacional del Agua (2003).*

Parámetro	Unidades	Concentración			% de muestras excediendo los LMP	Límites de agua potable
		Mínimos	Máximos	Promedio		
Iones mayores y parámetros generales						
STD	mg/L	302	4563	1263	53	1000
pH		7	8	7.4		
Dureza	mg/L como CaCO ₃	53	1548	499	42	500
Bicarbonato	mg/L	100	407	197		
Cloruro	mg/L	27	2257	484	56	250
Sulfato	mg/L	22	1300	221	12	400
Nitrato	mg/L como N	1.2	18.4	4.9	10	10
Calcio	mg/L	13.3	502	132		
Sodio	mg/L	66	1150	269	50	200
Magnesio	mg/L	4.9	275	53		
Potasio	mg/L	2.3	20	7.3		
Algunos metales						
Aluminio	µg/L	0	118	21	0	200

Arsénico	µg/L	0.36	2270	103	30	50*
Bario	µg/L	4.4	879	126	3	700
Cadmio	µg/L	0	1.4	0.27	0	5
Cromo	µg/L	<0.5	96	6.4	0	50
Cobre	µg/L	0	22	4.4	0	2000
Hierro	µg/L	0	1015	214	20	300
Plomo	µg/L	0.11	1.9	0.45	0	25
Manganeso	µg/L	0.33	206	16	3	150
Mercurio	µg/L	0	1.7	0.23	8	1

2.5.4.1 Estudios ambientales en la zona

Carrillo & Drever (1998) estudiaron la posibilidad de la adsorción de arsénico (As) en el material del acuífero, utilizando muestras de sedimentos del fondo de los pozos muestreados; concluyeron que se lleva a cabo un proceso de sorción en la superficie de oxihidróxidos de hierro. También calcularon el tiempo que tardaría en llegar la pluma contaminante de arsénico desde San Antonio hasta Los Planes, con un coeficiente de distribución. Este tiempo está dentro de un rango de 700 a 5000 años. Asimismo, Carrillo-Chávez, Drever & Martínez (2000) midieron las concentraciones de As en muestras de pozos distribuidas en 11 zonas (incluidas San Antonio y Los Planes) en la Cuenca de San Juan de Los Planes (Acuífero Los Planes) y El Triunfo de la Cuenca del Carrizal (Acuífero El Carrizal). Encontraron concentraciones de As relativamente altas (0.01 a 0.08 mg/L), disminuyendo conforme aumentaba la distancia desde la zona minera. Además encontraron fluctuaciones estacionales en las concentraciones. Sugirieron, entonces, una influencia significativa de la actividad antropogénica (residuos mineros históricos) sobre la calidad del agua subterránea, específicamente a partir de la disolución de la arsenolita en los hornos de fundición, al sur de la CSJP.

Posada-Ayala (2011) estudió los sedimentos de los arroyos de la CSJP y los sedimentos de playa, duna y plataforma continental de la Bahía La Ventana, encontrando altas concentraciones de As, Pb y Zn (en promedio 3099, 145, 43 mg/kg, respectivamente). Concluyó que los elementos potencialmente tóxicos que pueden estar afectando la biota en los sedimentos fluviales son el As en un 63%, el

Hg (24 µg/kg) al 42% y el Cd (hasta 23 mg/kg) en un 37%; en los sedimentos de plataforma continental sólo el Hg es un riesgo potencial a la biota con un 23%.

Magdaleno-Rico (2014) estudió la peligrosidad de los residuos mineros históricos en la zona de San Antonio. En los estudios de Difracción de Rayos-X y de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS) en muestras de terreros, se encontraron fases minerales primarias de sulfuros como pirita o arsenopirita. También se encontró yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), y plumbojarosita ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$), minerales que pueden tener su origen en la oxidación-disolución de pirita, arsenopirita y carbonatos y que pueden estar controlando la movilidad del As. El estudio indica que el As está preferentemente asociado a la jarosita, que es un mineral secundario relativamente estable en el intervalo de pH entre 2 y 7 (Romero, et al., 2007). Asimismo, en sus experimentos de geodisponibilidad en estos terreros, no se encontraron concentraciones de As (de acuerdo a los criterios de la Normatividad Ambiental Mexicana, NOM-141-SEMARNAT-2003), a pesar de las altas concentraciones en las fases sólidas. Concluyó así, que el nivel de oxidación de estos residuos es tal que contienen pocos sulfuros que puedan dar origen al As en el acuífero; pero que el As contenido en la jarosita, puede liberar pequeñas cantidades de As (V) y alcanzar el nivel del acuífero somero local de la zona. En este estudio también se documentó que en un tipo de residuos de bajo volumen, el cual existe solamente en las dos chimeneas antiguas donde se llevaba a cabo el proceso metalúrgico, el As está relacionado con el mineral denominado arsenolita. Este mineral es inestable y además de indicar la presencia predominante de la especie As (III), permite explicar los altos valores de geodisponibilidad determinados por Magdaleno-Rico (2014), lo que podría ser un riesgo inminente para la calidad de las aguas subterráneas someras de la zona por la liberación de As (III).

Espino-Ortega (2014) estudió los suelos, sedimentos superficiales y subsuperficiales en la CSJP para valorar la afectación por dispersión de los residuos mineros. Determinó las concentraciones geodisponibles y bioaccesibles de los elementos potencialmente tóxicos. Encontró que la afectación en suelos y

sedimentos alcanza 12 km aguas debajo de la zona donde se encuentran los residuos, principalmente por As y Pb, preferentemente en superficie. Concluyó que existe un riesgo ambiental en cuenca debido a las concentraciones geodisponibles de As (1.308 mg/L) y Pb (1.371 mg/L) y riesgos a la salud en San Antonio y El Triunfo debido a las altas concentraciones bioaccesibles de los mismos contaminantes.

3. Aspectos teóricos

3.1 Arsénico

3.1.1 Naturaleza del arsénico

Durante la formación de la Tierra, el arsénico se concentró preferencialmente en el núcleo. Durante los últimos 4.5 mil millones de años, el manto primitivo de la Tierra se ha diferenciado dando lugar a una corteza rica en silicatos. Durante este proceso las pequeñas concentraciones de arsénico en el manto primitivo, se concentraron en la corteza en desarrollo: probablemente gran parte del arsénico en el manto se volatilizó. Los magmas y fluidos hidrotermales pudieron haber transportado el arsénico volatilizado a la corteza (Henke, 2009).

Los fluidos hidrotermales que contienen arsénico tienen varios orígenes: en aguas de formación; en la deshidratación de serpentinitas en zonas de subducción (volatilizando el arsénico) donde el arsenito es la especie química dominante de As (As(III); H_3AsO_3^0 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-}); en la deshidratación de magmas al cristalizar, donde el arsénico ocurre casi exclusivamente como As(III); en ventilas hidrotermales; o en aguas meteóricas que se calientan por la cercanía con cuerpos magmáticos y disuelven el arsénico circundante. Dado que los fluidos hidrotermales se forman en ambientes reductores, y a pH de 1 a 8, el ácido arsenioso (H_3AsO_3^0) es la especie dominante en ellos (Henke, 2009).

3.1.2 Ocurrencia del arsénico

Las ocurrencias naturales más comunes del arsénico están asociadas a depósitos hidrotermales de oro, expuestas a la intemperie por procesos de minería y su procesamiento. Sin embargo, también existe una liberación del As durante el intemperismo e interacción del agua subterránea con rocas ricas en arsénico, contribuyendo a una elevación natural en las concentraciones. La arsenopirita (FeAsS) es el mineral de arsénico más común en las ocurrencias naturales (Craw, et al., 2003).

Asimismo, la presencia de As en el agua subterránea puede originarse de fuentes antropogénicas o naturales: 1) mal uso y disposición de productos que contienen arsénico, 2) uso de pesticidas y fertilizantes que contienen arsénico, 3) drenaje de actividad minera y emisiones de hornos de fundición, 4) percolación al subsuelo de salmueras evaporadas, escorrentía de afloramientos intemperizados e irrigación, 5) oxidación de sulfuros en zonas no saturadas, 6) aguas geotermales y descargas de plantas eléctricas, 7) disolución reductiva de oxihidróxidos de hierro, y 8) degradación bacteriana de materiales orgánicos naturales o artificiales.

3.2 Procesos geoquímicos que controlan la calidad del agua subterránea

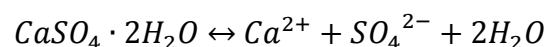
3.2.1 Disolución-Precipitación

El proceso de intemperismo químico libera elementos al agua al disolver total o parcialmente los minerales de una roca. Sucede cuando el agua de lluvia o nieve no está en equilibrio (de solubilidad) con los minerales y sólidos amorfos. Dado que la formación de muchos de estos minerales se llevó a cabo bajo condiciones de presión y temperatura muy diferentes a las de un acuífero, nunca estarán en equilibrio con el agua y seguirán disolviéndose.

Los índices de saturación son indicadores del estado de saturación de un mineral con respecto a una composición de agua dada. El índice de saturación se define como:

$$SI = \log_{10} \frac{IAP}{K_{sp}}$$

Donde SI es el índice de saturación, IAP es el producto de actividad iónica, y K_{sp} es la constante de equilibrio de la reacción de solubilidad o producto de solubilidad del mineral (Parkhurst & Plummer, 1993). El IAP es el producto de las actividades de los productos en una reacción de disolución. Por ejemplo, En la reacción:



El producto de actividad iónica se define como:

$$IAP = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Los términos en corchetes son las actividades de los iones. La actividad de los iones se define como:

$$[i] = \gamma_i m_i$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad y está en función de la fuerza iónica de la solución; m_i es la molalidad del ion.

Cuando el $SI > 0$, la solución está sobresaturada con respecto a ese mineral e indica que puede precipitar (para aproximarse al equilibrio). Si el $SI < 0$, la solución está subsaturada con respecto al mineral e indica que puede disolverse. Cuando $SI = 0$, la solución está en equilibrio con el mineral y no precipita ni se disuelve (Šrůček & Zeman, 2004). La exactitud del cálculo de los índices de saturación en un modelo depende de la precisión de los análisis químicos. Es probable que si un índice de saturación es cercano a cero, el mineral puede no estar reaccionando o puede estar haciéndolo en sentido inverso a lo que indica en signo del índice

La Tabla 3.1 muestra los iones principales en aguas subterráneas y su fuente.

Tabla 3.1 Rangos de concentraciones en agua subterránea y la fuente de los elementos (Appelo & Postma, 2005).

Elemento	Concentraciones (mmol/L)	Fuente
Na⁺	0.1-2	Feldespatos, halita, zeolita, atmósfera, intercambio iónico
K⁺	0.01-0.2	Feldespatos, mica
Mg²⁺	0.05-2	Dolomita, serpentina, piroxeno, anfíbol, olivino, mica
Ca²⁺	0.05-5	Carbonatos, yeso, feldespatos, piroxeno, anfíbol
Cl⁻	0.05-2	Halita, atmósfera
HCO₃⁻	0-5	Carbonatos, materia orgánica

SO₄²⁻	0.01-5	Atmósfera, yeso, sulfuros
NO₃⁻	0.001-0.2	Atmósfera, materia orgánica
Si	0.02-1	Silicatos
Fe²⁺	0-0.5	Silicatos, siderita, hidróxidos, sulfuros
PO₄	0-0.02	Materia orgánica, fosfatos

En un proceso inverso de la disolución de minerales, éstos también pueden precipitar a partir de los iones disueltos en la solución, cuando existen las condiciones físico-químicas necesarias. El intemperismo de los minerales de silicatos generalmente lleva a la precipitación de minerales arcillosos (silicoaluminatos). Conforme el intemperismo progresa, los cationes son removidos de las arcillas primero y después el silicio, dejando los hidróxidos de aluminio (Appelo & Postma, 2005).

La precipitación puede deberse a la evaporación, oxidación, reducción, cambios en pH, o la mezcla de especies químicas en una solución acuosa. Por ejemplo, los oxianiones de As(V) en drenajes ácidos pueden fluir y reaccionar con calcio (Ca²⁺) y precipitar arsenatos de calcio (en ambientes alcalinos). Los minerales resultantes pueden permanecer suspendidos en la solución, separarse del líquido o formar coloides.

Muchas de las propiedades químicas, como la solubilidad, son sensibles a la temperatura, por lo tanto, es necesaria una medición precisa de la temperatura de un acuífero para interpretar los datos químicos en términos de interacciones entre las fases. Con el aumento de la temperatura las solubilidades de compuestos como los sulfatos incrementan (Armienta, et al., 2001). Asimismo, otros factores que afectan la solubilidad de los sólidos son el pH y la salinidad. Con el aumento de la salinidad o fuerza iónica, las solubilidades aumentan. Esto se observa en la ecuación del índice de saturación antes mencionada.

Otro aspecto a considerar es el pH. La concentración total del hidrógeno de una solución generalmente no se determina, sin embargo, se mide la actividad de iones de hidrógeno libres. Debido a la reactividad del ion hidrógeno, su actividad o concentración efectiva en el agua subterránea es un parámetro especialmente

importante. La actividad del hidrógeno se mide como el pH del agua, que se define como:

$$\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}^+})$$

donde a_{H^+} es la actividad del ion hidrógeno en moles/kg.

La actividad del ion hidrógeno es una variable importante del sistema acuífero porque este ion participa en la mayoría de las reacciones químicas que afectan la composición del agua (disolución/precipitación, complejación acuosa, adsorción/desorción).

En el caso del pH, la relación con la solubilidad con la mayoría de los minerales es inversa, es decir, a menor pH o mayor acidez, mayor solubilidad.

3.2.2 Procesos de óxido-reducción

Estos procesos involucran la transferencia de electrones desde un elemento a otro, con el consecuente cambio en su estado de oxidación (valencia). Muchos de los elementos en un sistema de agua subterránea son sensibles a reacciones de óxido-reducción (redox). Las solubilidades de los minerales formados (primarios o secundarios) dependen del potencial redox (Eh). En consecuencia, este parámetro afecta directamente la movilidad de los elementos. Además, la toxicidad de ciertos elementos es dependiente del estado redox. Por ejemplo, el As(III) es más tóxico que el As(V) (Deutsch, 1997).

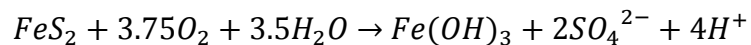
El potencial de óxido-reducción o potencial de oxidación se llama Eh. Debido a que la transferencia de electrones implica una corriente eléctrica, la ecuación redox tiene un potencial eléctrico. A 25°C y 1 atm el potencial estándar, E° , se ha medido para diferentes reacciones. El signo del potencial es positivo si la reacción se da en un ambiente oxidante y negativo si se lleva a cabo en un ambiente reductor.

El Eh expresa la actividad de los electrones en solución en voltios. También se puede expresar el nivel de óxido-reducción en términos de la actividad electrónica o pe. A una temperatura de 25°C el Eh y el pe se relacionan con la ecuación:

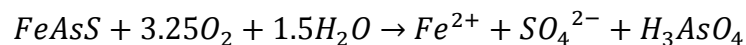
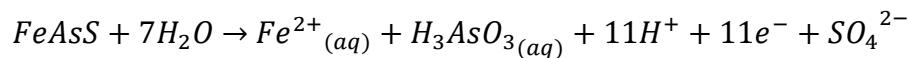
$$\text{Eh} = 0.059pe$$

Los sulfuros metálicos se pueden oxidar al estar expuestos a la intemperie (interacción con oxígeno y agua) y de esta manera liberar metales como el arsénico (metaloide). Las siguientes ecuaciones representan la oxidación de los sulfuros metálicos que contienen o pueden contener arsénico, que fueron identificados en los residuos mineros históricos de San Antonio-El Triunfo (Magdaleno-Rico, 2014) y en las rocas profundas de la zona (Ziegler-Rivera, 2014).

Pirita:



Arsenopirita:



Bajo condiciones oxidantes, la concentración de arsénico puede estar limitada por el mineral escorodita ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$), y en condiciones reductoras, en presencia de sulfuros, los minerales insolubles oropimente (As_2S_3) y rejalgá (AsS) pueden limitar las concentraciones de arsénico en solución.

3.2.3 Sorción-Desorción

Gran parte de las reacciones químicas que ocurren en el agua subterránea, lo hacen en la interface sólido-agua. Los átomos, moléculas e iones ejercen fuerzas entre sí (Stumm & Morgan, 1996). La sorción es un proceso de separación en el que las moléculas de un fluido se unen a un sólido llamado sorbente. Esta separación se debe a una transferencia de masa de la fase líquida a la sólida (Crini & Badot, 2010).

3.2.3.1 Intercambio iónico

Entre los procesos de sorción destaca el denominado intercambio iónico. Bajo ciertas condiciones, los iones atraídos a la superficie de los sólidos pueden intercambiarse por otros iones. El intercambio iónico se puede conceptualizar como la adsorción preferencial de iones selectos asociada a la pérdida de otros iones. Este proceso se lleva a cabo principalmente en arcillas y suelos con materia

orgánica. El orden general de la intercambiabilidad de cationes por otros iones en el agua subterránea es $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ (Fetter, 2001; Appelo & Postma, 2005). Este proceso aplica principalmente a materiales con una carga fija. En las arcillas, esta carga se debe a la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} en las rejillas de tetraedros y Fe^{2+} y Mg^{2+} por Al^{3+} en arreglos octaédricos. La presencia del ion menos cargado (positivamente) en la estructura hace que la carga neta de la superficie sea negativa. Los cationes disueltos, entonces, son atraídos para balancear la carga (Deutsch, 1997).

El ion arsenato puede sustituir al sulfato y fosfato en varios minerales y demás sólidos. La jarosita es un ejemplo de un mineral de sulfato que puede adquirir una cantidad considerable de arsenato mediante la sustitución en su estructura cristalina. La jarosita comúnmente precipita en drenaje ácido y tienen una gran importancia en el control de la movilidad del arsenato en las aguas. La fórmula ideal de la jarosita es $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Sin embargo, muchas muestras naturales son deficientes en hierro, teniendo una composición del tipo $\text{KFe}_{2.5}(\text{HSO}_4)_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{OH})_6$. Se ha encontrado que hasta un 30% de los espacios usualmente ocupados por los sulfatos, pueden ser ocupados por arsenatos protonados (HAsO_4^{2-}). Esta sustitución también ocurre en jarositas que contienen plomo (Henke, 2009; Magdaleno-Rico, 2014).

3.2.3.2 Adsorción y absorción

La adsorción es la remoción de una especie disuelta de la solución, fijándola a la superficie de un sólido. Si el sólido está inmóvil, e. g. el suelo o las rocas de un acuífero, la adsorción remueve parte del soluto de la solución móvil y disminuye el movimiento de masa de la especie adsorbida en relación al flujo del agua subterránea (Deutsch, 1997).

El punto de carga cero (PCC) de un sólido es el pH de una solución acuosa en contacto con el sólido en el que la carga neta de la superficie es cero. El PCC depende de la composición del sólido y la concentración y química de los electrolitos en la solución acuosa. A valores de pH bajo el PCC, las químicas del sólido y del agua resultan en una superficie de carga positiva. Esta superficie atrae y adsorbe

los oxianiones de As(V) (e.g. H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}). En valores de pH por arriba del PCC, carga neta de la superficie del sólido es negativa y la adsorción de los oxianiones de arsénico disminuye.

Los complejos de adsorción se pueden clasificar en complejos de esfera externa o interna. Un complejo de esfera externa tiene al menos una molécula de agua entre la especie adsorbida y el adsorbente (las especies adsorbidas están solvatadas). Los complejos de esfera interna no tienen moléculas de agua interpuestas entre la especie adsorbida y la superficie adsorbente (Sposito, 2004). En la Figura 3.1 se

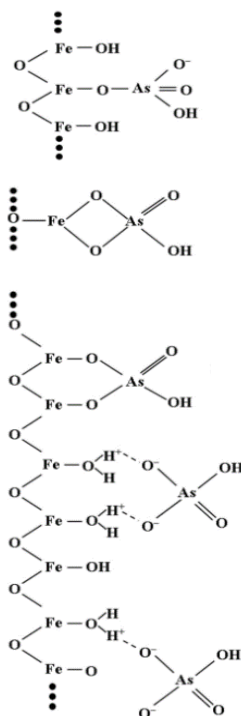


Figura 3.1. Complejos de adsorción asociados con las superficies de óxidos de hierro. Tomado de Henke (2009).

muestran algunos ejemplos de complejos de adsorción de especies arsenicales en óxidos de hierro.

Los oxihidróxidos de hierro, aluminio y manganeso son buenos sustratos adsorbentes de As (Carrillo & Drever, 1998; Henke, 2009). Bajo el PCC de los oxihidróxidos, la presencia de OH es responsable de la carga neta positiva y su superficie atrae los oxianiones de As(V), formando capas de esfera interna. En condiciones más básicas, por arriba del PCC de los oxihidróxidos (9.2), las superficies atraen preferentemente a los oxianiones de As(III), aunque esta adsorción es mucho menos efectiva que la de los oxianiones de As(V).

Como se observa en la Figura 3.2, el oxianión de As(III) (H_3AsO_3^0) no puede ser retenido (o es retenido a muy bajas tasas en comparación con los demás oxianiones) en un amplio intervalo de pH (hasta ~ 9.2), por lo que en estas condiciones, el tratamiento de aguas para remover el As no es simple; se requiere la oxidación de esta especie en las plantas de tratamiento.

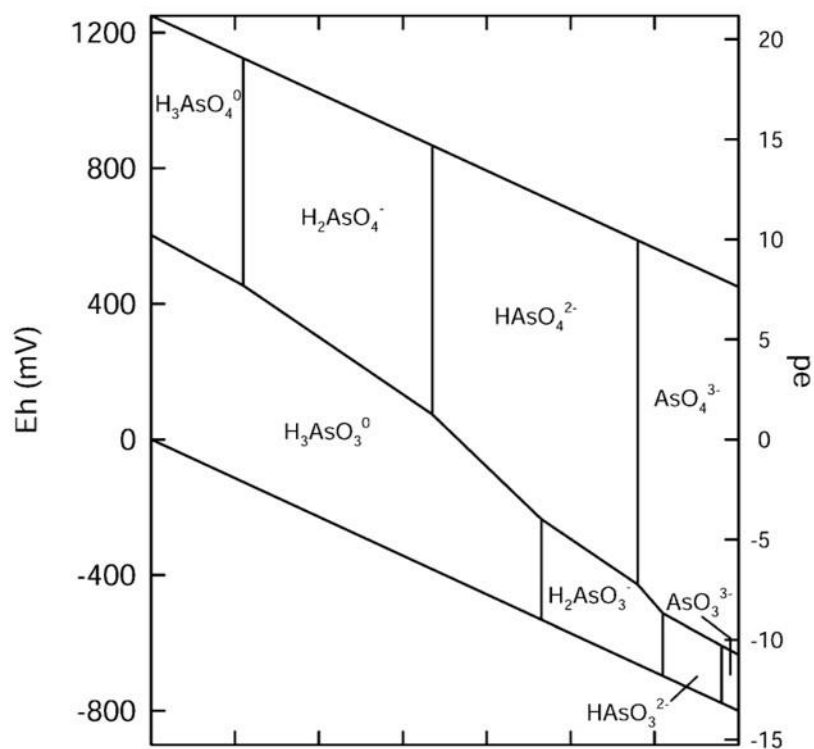


Figura 3.2. Diagrama de estabilidad de Eh vs pH del arsénico en condiciones normales. (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005)

3.2.3.3 Coprecipitación

En la coprecipitación, el arsénico es adsorbido a los minerales recién precipitados de otras especies químicas. Un ejemplo de esto es la coprecipitación del arsénico con los oxihidróxidos de hierro. También el arsénico puede coprecipitar sustituyendo iones en la estructura cristalina de los precipitados; por ejemplo, el As(V) sustituye parcialmente al sulfato en las estructuras cristalinas de la jarosita en crecimiento (Henke, 2009).

3.3 Procesos físicos que controlan la calidad del agua subterránea

3.3.1 Dilución o mezcla de aguas

En zonas costeras, este proceso ocurre entre agua salina y agua dulce; también ocurre en zonas de infiltración y manantiales. Un lugar con diferentes características geológicas, de vegetación, etc., puede tener descargas con diferentes calidades de agua en un mismo manantial (o pozo) (Appelo & Postma, 2005)

3.4 Elementos de Tierras Raras en aguas subterráneas como indicadores de procedencia del agua subterránea

Los Elementos de Tierras Raras (ETR) son herramientas valiosas en la interpretación de procesos geoquímicos. La utilidad de los ETR se basa en sus propiedades químicas similares debido a su carácter predominantemente trivalente y radio iónico similar. Dicho radio iónico disminuye conforme el número atómico aumenta; a esta característica se le llama la contracción lantánida. Debido a esta contracción, los procesos que fraccionan los ETR diferencian sus abundancias relativas en la naturaleza (Johannesson, 2005). Por ejemplo, los ETR pesados (ETRP) forman complejos más fuertes y permanecen en solución. Por el contrario, los ETR ligeros (ETRL) son más fácilmente apartados de la solución, comúnmente por adsorción (Duncan & Shaw, 2003). De esta manera, las mediciones de los ETR se pueden usar para comprender los procesos químicos que han ocurrido en las rocas, como en diversos materiales geológicos.

El origen de Los ETR en aguas naturales se debe al intemperismo de las rocas con las que tienen contacto. Esto puede conducir a tener patrones de ETR en el agua similares a los de la roca fuente; sin embargo, las condiciones fisicoquímicas del medio durante el intemperismo químico pueden conllevar un enriquecimiento o empobrecimiento de los ETR, los cuales se manifiestan como anomalías en los patrones de esta serie de elementos químicos. Algunos factores como la formación

de complejos en disolución y la afinidad con las partículas suspendidas se hace evidentes cuando las concentraciones de ETR en el agua se dividen entre las concentraciones de ETR en la roca fuente (normalización), e.g. la lutita norteamericana o *North American Shale Composite* (NASC, Tabla 3.2) (Gromet, et al., 1984; Duncan & Shaw, 2003). Para su interpretación, también se debe tener en cuenta que las concentraciones y el fraccionamiento dependen en gran medida de una combinación compleja de los procesos mencionados y de cambios en el pH, fuerza iónica, y procesos de óxido-reducción (Tang & Johannesson, 2006; Johannesson & Zhou, 1999).

Tabla 3.2. Valores de normalización de la lutita norteamericana (NASC). Las concentraciones están en mg/kg.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
NASC	32	73	7.9	33	5.7	1.2	5.2	0.9	5.8	1.0	3.4	0.5	3.1	0.5

Dos de los ETR, el cerio (Ce) y el europio (Eu) experimentan cambios en su estado de oxidación en ambientes determinados. El Ce(III) se oxida a Ce(IV), el cual es altamente reactivo con las partículas y apartado de la solución. Por otro lado, el Eu(III) se reduce a Eu(II) en ambientes reductores como las ventilas hidrotermales y regiones volcánicas. El europio es el único lantánido que bajo condiciones naturales tiene una valencia de II, lo cual explica su segregación de otros lantánidos en condiciones reductoras, al permanecer adsorbido o formar complejos en estructuras en las que los demás lantánidos no lo hacen por su estado de oxidación (y radio iónico).

Otra herramienta para analizar los patrones de ETR son los valores de enriquecimiento de ETRP con respecto a las ETRL (ETRP/ETRL), así como de elementos de tierras raras medias (ETRM) con respecto a las ligeras y pesadas (ETRM/ETRL y ETRM/ETRP, respectivamente). Si $ETRP/ETRL > 1$ entonces existe un enriquecimiento de las ETRP con respecto a las ETRL; si $ETRP/ETRL < 1$, las ETRL están enriquecidas con respecto a las ETRP (Briceño-Prieto, 2011). Lo mismo sucede con cálculos de las de ETRM/ETRL y ETRM/ETRP. Estas relaciones se calculan con los valores normalizados (NASC o condrita):

$$ETRP/ETRM = \frac{Er + Tm + Yb + Lu}{Sm + Gd + Tb + Dy}$$

$$ETRP/ETRL = \frac{Er + Tm + Yb + Lu}{Ce + 2Pr + Nd}$$

$$ETRM/ETRL = \frac{Sm + Gd + Tb + Dy}{Ce + 2Pr + Nd}$$

Las anomalías de Ce y Eu se definen cuantitativamente como:

$$Ce_{ANOM} = \frac{Ce}{\sqrt{La \cdot Pr}}$$

$$Eu_{ANOM} = \frac{Eu}{\sqrt{Sm \cdot Gd}}$$

Los denominadores en las ecuaciones anteriores son las medias geométricas del elemento en la curva y representan las concentraciones hipotéticas que tendrían el Ce y el Eu trivalentes (Kato, et al., 2006).

3.5 Modelación geoquímica

Un modelo es una aproximación a la realidad de las características de un sistema. En el caso de la modelación geoquímica, se intenta explicar las características químicas como la composición, el pH y el Eh, en términos de las interacciones entre los elementos (agua-roca-gas) (Nordstrom, 2004).

Los modelos de especiación calculan propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas, incluyendo molalidades y actividades de especies acuosas e índices de saturación de minerales, los cuales son uno de los objetivos principales de este tipo de modelación.

3.6 Relación de adsorción de sodio (RAS)

Debido a los efectos de expansión del Na⁺ (especialmente en las arcillas), la cantidad relativa de este ion en el agua, en especial la que se usa para irrigación, es una medida importante. La disminución de la permeabilidad que provoca el efecto

del Na⁺ puede interferir con el drenaje requerido para el control de la salinidad y con la aireación requerida para el cultivo de plantas (Stumm & Morgan, 1996). Los iones divalentes Ca²⁺ y Mg²⁺ reemplazan al ion monovalente Na⁺ en los medios de intercambio. El Na⁺ reemplaza al Ca²⁺ y al Mg²⁺ en los sitios de intercambio. Si el agua utilizada en la irrigación tiene altas concentraciones de Na⁺ y bajas en Ca²⁺, el complejo de intercambio catiónico puede estar saturado con respecto al sodio (Fetter, 2001). La relación de adsorción de sodio (RAS, o SAR por sus siglas en inglés) proporciona un estimado del peligro que la cantidad del sodio representa en las aguas de irrigación (Wilcox, 1955). La relación se define por la siguiente ecuación:

$$RAS = \frac{[Na^+]}{\sqrt{\frac{[Ca^{2+}][Mg^{2+}]}{2}}}$$

En donde las concentraciones están en miliequivalentes.

En la Tabla 3.3 se muestra el nivel de peligro de acuerdo al valor del RAS en las aguas de riego.

	RAS	Notas
Ninguno	< 3.0	Sin restricciones en el uso de agua reciclada para regadío
Ligero a moderado	3.0 – 9.0	De 3-6 ciertos cuidados a tener en cuenta en cultivos vulnerables. De 6-8 se debe usar yeso. No utilizar cultivos sensibles. Los suelos deben ser sometidos a muestreo y análisis cada uno o dos años para determinar si el agua es causante de un incremento de sodio
Agudo	> 9.0	Daño severo. No conforme.

Tabla 3.3. Peligro de RAS en aguas de riego.

A un nivel de RAS determinado, la infiltración aumenta con relación a la salinidad. Por lo tanto, la RAS y la conductividad eléctrica (CE) se deben interpretar

conjuntamente para determinar los peligros en las aguas de irrigación. Para esto se puede utilizar un diagrama de RAS vs CE (Diagrama de Wilcox), para evaluar el peligro del agua para su uso en la irrigación.

.

4. Metodología

4.1 Muestreo y medición de parámetros de campo

Se muestreó agua subterránea y superficial en 29 sitios en la cuenca de Los Planes en marzo de 2013 (Figura 4.1). De éstos, 18 son pozos de explotación, 4 son pozos de monitoreo, 2 son arroyos, 3 en tiros de mina, 1 es una noria de explotación y 1 es un manantial. Las claves de las muestras con su respectiva coordenada UTM (WGS84) se muestran en la Tabla 4.1. En los pozos y norias, se purgó el agua para obtener una muestra representativa. En el caso de los tiros de mina, se sólo se purgó sacando el agua con una cubeta del fondo, hasta que no se viera turbia. En algunos pozos de monitoreo, donde no había bomba instalada, se muestreó con un bailer de 250 mL de plástico, lavado con agua.

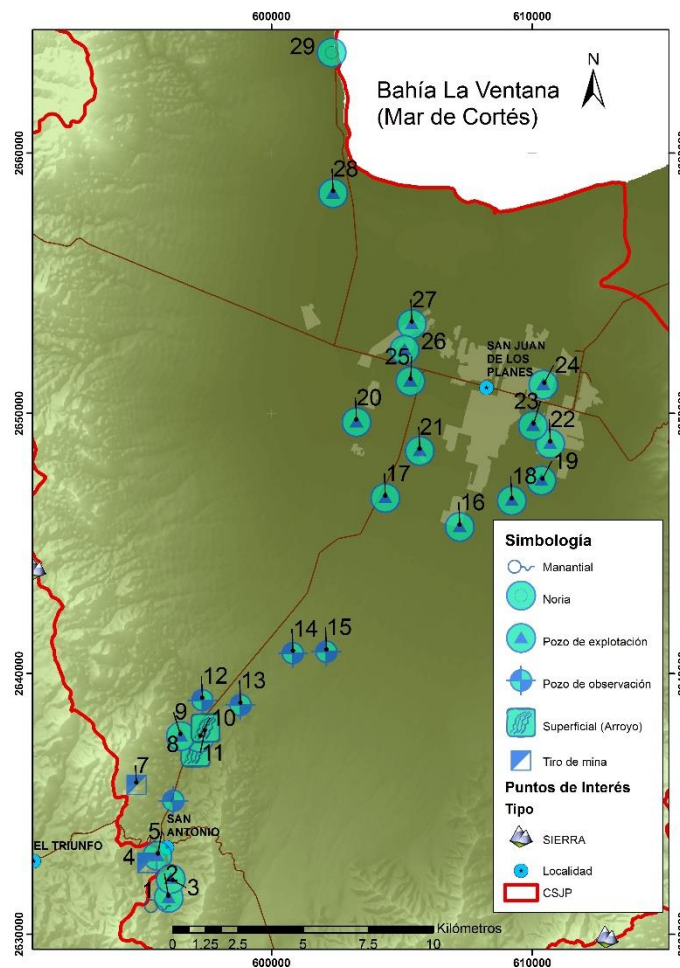


Figura 4.1. Mapa de localización de los sitios de muestreo.

En cada sitio, se tomaron dos muestras en botellas de polipropileno de baja densidad de medio litro; una filtrada a 0.45 μm y preservada con ácido nítrico (HNO_3) para análisis de metales totales y otra sin preservar para análisis de iones mayores. Se tomó una tercera muestra en una botella de polipropileno de 250 mL para analizar el contenido de arsénico y hacer especiación. Las muestras se conservaron en hieleras con empaques de gel congelado durante el transporte al laboratorio de Geoquímica Ambiental en el Instituto de Geología de la UNAM en la Ciudad de México.

Tabla 4.1. Claves, coordenadas UTM y tipo de aprovechamiento de las muestras.

Muestra				Coordenadas UTM	
Mapa	Campo	Tipo de Aprovechamiento	Método de muestreo	X	Y
San Antonio	1 EL PARRALITO	Manantial (M)	Directo a botella	595643	2631074
	2 BICHARRERA SAN ANTONIO	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	596061	2631394
	3 LA LIBERTAD	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	596135	2632121
	4 TIRO SAN JOSE	Tiro de mina (T)	Cubeta	595230	2632739
	5 TIRO SANTA CRUZ	Tiro de mina (T)	Bomba instalada	595629	2633013
	6 EJIDO SAN ANTONIO	Pozo de observación (PO)	Bailer	596245	2635123
	7 TIRO OCOTE SUR	Tiro de mina (T)	Cubeta	594826	2635741
	8 EL ALAMO SUPERFICIAL	Arroyo (A)	Directo a botella	597084	2636976
	9 AGUAJITO DE MORENO	Pozo de explotación (PE)	Bailer	596527	2637608
	10 ADOLOFO DE LA PEÑA	Noria (N)	Cubeta	597237	2637543
	11 DAM OLD SUPERFICIAL	Arroyo (A)	Directo a botella	597463	2637919
	12 10-MWRC-313	Pozo de observación (PO)	Bomba portátil	597353	2638993
	13 11-LCRC-330	Pozo de observación (PO)	Bailer	598819	2638801
Los Planes	14 11-MWMR-326A	Pozo de observación (PO)	Bomba portátil	600826	2640801
	15 11-MWMR-344	Pozo de observación (PO)	Bomba portátil	602114	2640853
	16 EJIDO SAN LUIS	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	607227	2645640
	17 RANCHO EL RETIRO	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	604372	2646758
	18 RANCHO SAN LUIS	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	609221	2646650
	19 RANCHO DE RODOLFO COTA ARAUJO	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	610361	2647421
	20 RANCHO EL BAJIO	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	603264	2649671
	21 SAN MARCOS LA YUQUITA	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	605689	2648561
	22 EJIDO SAN VICENTE GRUPO 4	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	610697	2648844
	23 EJIDO SAN VICENTE DE LOS PLANES G2	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	610032	2649535
	24 RANCHO DE NATALY	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	610429	2651109
	25 SAN JUAN DE LOS PLANES	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	605330	2651240
	26 EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 2	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	605113	2652453
	27 EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 1	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	605389	2653439
	28 LA VENTANA	Pozo de explotación (PE)	Bomba instalada	602368	2658455
	29 EL SARGENTO	Noria (N)	Cubeta	602313	2663866

Los parámetros medidos en campo fueron: nivel estático, temperatura, oxígeno disuelto, conductividad eléctrica, pH, sólidos disueltos totales, salinidad y de manera cualitativa: turbidez, apariencia, presencia de espuma, color, olor, sedimentación y desprendimiento de gases. El nivel estático se midió en los pozos con una sonda de 200m. Los demás parámetros cuantitativos se midieron con un medidor

multiparamétrico HANNA. Los sensores se limpiaron con agua destilada entre muestras.

En la Figura 4.2 se observa el muestreo y medición de parámetros en algunos sitios.



Figura 4.2. Muestreo y medición de parámetros en campo.

4.2 Caracterización química

Con el fin de conocer las condiciones físico-químicas del acuífero, se realizaron análisis en laboratorios del Instituto de Geología y en el Instituto de Geografía de la UNAM.

4.2.1 Iones mayores

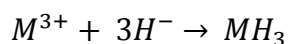
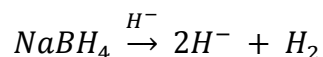
Para obtener la concentración de los iones presentes en las muestras, se utilizó el método de cromatografía de iones. Antes del análisis, se hicieron pasar las muestras por filtros de $0.45 \mu\text{m}$. Se utilizó un cromatógrafo de iones marca Metrohm, modelo 883 Basic IC plus. Para medir la concentración de CO_3^{2-} y HCO_3^- , se realizó una titulación ácido-base. Se midieron los siguientes iones: sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) y bicarbonato (HCO_3^-).

4.2.2 Especiación de Arsénico

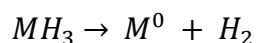
Basándose en las diferentes velocidades de reacción de reducción que presentan las especies inorgánicas As(III) y As(V) con el NaBH₄ para la formación de arsina, se realiza el análisis de especiación de As(III) y As(V). Se instaló un generador de hidruros marca VARIAN modelo VGA-77 acoplado a un espectrofotómetro de absorción atómica AA spectra 110A.

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de grado analítico. Para la curva de calibración de As(III) se prepararon disoluciones a partir de un estándar de As₂O₃. Para la curva de calibración de As(total) se prepararon disoluciones a partir de un estándar de Na₂HAsO₄, con un tratamiento de pre-reducción consistente en KI al 1.7% y ácido ascórbico al 1.7%.

La generación del hidruro, en el presente trabajo se consigue, tratando la muestra que contiene arsénico con una disolución de Borohidruro de sodio (NaBH₄), en medio ácido (HCl) para favorecer la reacción.



Donde M es el analito. Una vez formados los hidruros, extremadamente volátiles a temperatura ambiente, son arrastrados por el flujo de gas inerte (nitrógeno) hacia el haz de luz del espectrofotómetro de absorción atómica y fluye a través de la celda de cuarzo. La celda se calienta por la flama aire-acetileno para disociar los hidruros obteniéndose así el elemento libre y en estado basal.



Para tener un control de calidad se analizó cada diez muestras, un duplicado y un blanco de método. El límite de detección del método para el As(III) fue de 1 µL/kg y para el As total fue de 3 µL/kg.

4.2.3 Metales (Elementos potencialmente tóxicos)

Los iones de los elementos siguientes: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Ti, Tl, V y Zn, se midieron utilizando la técnica de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES, por sus siglas en inglés), en un equipo marca Thermo Scientific, modelo iCAP 6500 series. El límite de detección del método para todos los elementos fue de 0.1 mg/L.

4.2.4 Elementos de Tierras Raras

Se midieron las concentraciones de ETR de 25 muestras de agua. Once de estas muestras son naturales, es decir, fueron tomadas de la zona de estudio. Las 14 restantes son el resultado de experimentos de lixiviación con residuos mineros que están dispersos en la zona de estudio.

Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo de la siguiente forma:

- a) Se prepararon suspensiones de los residuos en una relación 1:20 con agua en equilibrio con dióxido de carbono (CO₂) con un pH de 5.5±0.2.
- b) Se agitaron durante 8 días (192 horas) con un agitador orbital.
- c) Se separó la fase sólida del lixiviado mediante centrifugación y filtración con membrana de 0.45 µm.

Debido a las bajas concentraciones (elementos del orden de “ultra-traza”) de los ETR en las aguas, éstos se midieron con un Espectrómetro de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS, por sus siglas en inglés), marca Agilent, modelo 7500ce en el Instituto de Geología, UNAM. Las mediciones se llevaron a cabo con una cámara de spray tipo Scott enfriado a 2°C, usando un nebulizador microconcéntrico, con una captación de muestra de 100 µL/min. El límite de detección del método para todos los elementos fue de 4 ng/L.

Adicionalmente, se analizaron 2 muestras de agua obtenidas de tiros de mina, 2 de pozos de monitoreo, y 2 de pozos de explotación en Activation Laboratories, en Ancaster, Ontario, Canadá. Asimismo, en estos laboratorios se midieron los ETR de tres muestras de residuos mineros (terreros).

4.3 Modelación geoquímica

Con el software de modelación geoquímica PRHEEQC 3 (Parkhurst & Appelo, 1999), se calcularon los índices de saturación de todas las muestras con la base de datos Wateq4f, modificada para que se analizara el índice de saturación de la arsenopirita, ya que este mineral no está considerado en la base de datos original.

5. Resultados y discusión

5.1 Parámetros medidos en campo

Con la finalidad de conocer las condiciones hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del acuífero, se describen los parámetros medidos en campo. La elevación del nivel estático en el acuífero varía de -5 msnm en la zona central de la planicie (muestra

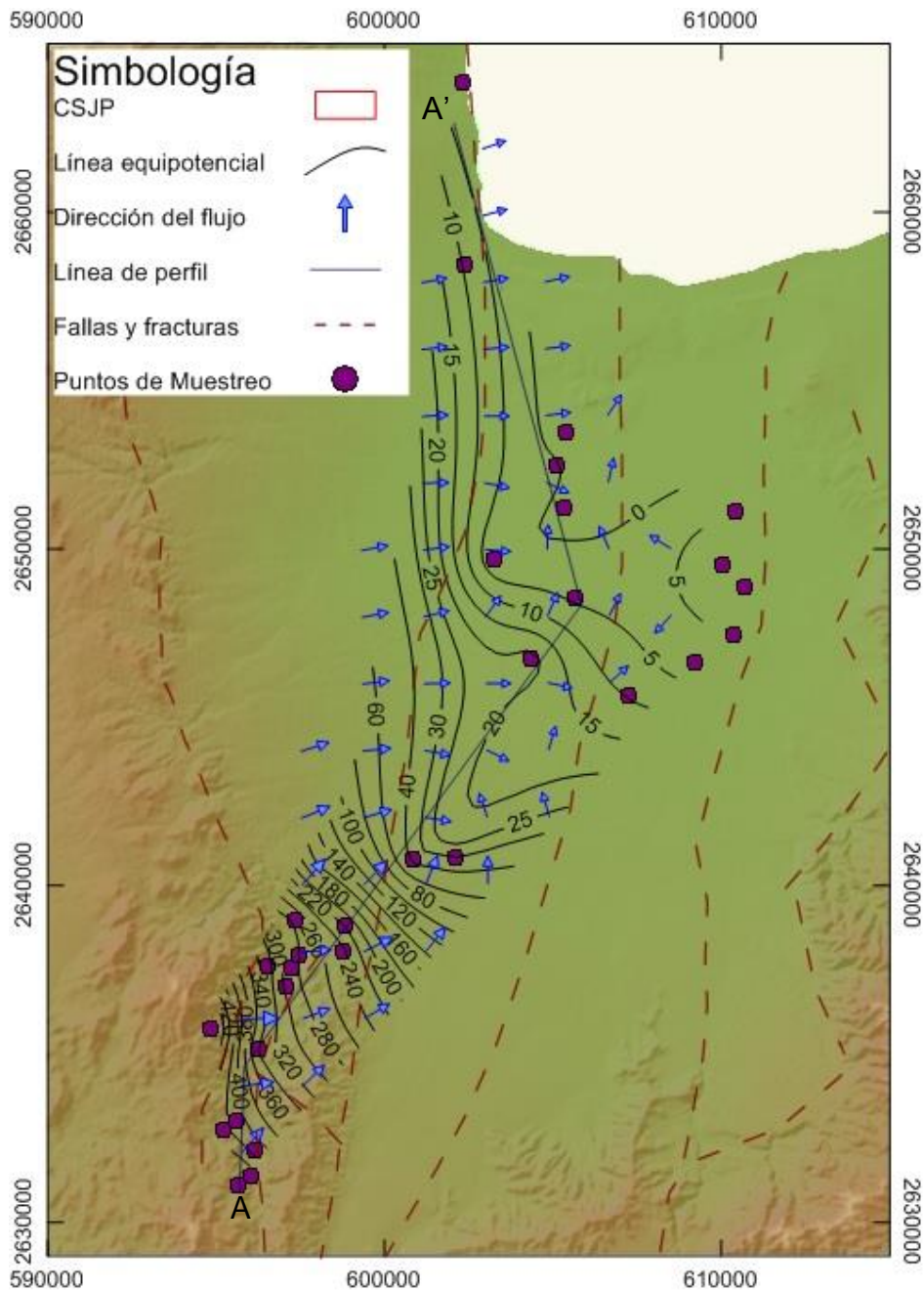


Figura 5.1. Configuración de la elevación del nivel estático en el acuífero.

28) a 510 msnm en la zona de residuos mineros (muestra 7). En la Figura 5.1 se muestra un mapa de líneas equipotenciales obtenido con las mediciones de nivel estático y una interpolación tipo Kriging. Aproximadamente debajo de la zona donde aflora el contacto entre los depósitos aluviales y la unidad de esquistos de la sierra de San Antonio, se observa una depresión en el nivel estático. Esta discontinuidad se interpreta como la Falla El Sargento o una falla conjugada con orientación E-O que corta las unidades litológicas y le da una depresión al nivel freático del acuífero. Otra posible explicación del cambio de nivel freático es la presencia de dos cuerpos de agua subterránea. En la Figura 5.2 se muestran estos posibles escenarios y el cono de abatimiento en la zona de Los Planes. En este trabajo se considera al escenario dos cuerpos de agua como el más probable, por lo que para facilitar la interpretación de los datos, se dividieron las muestras en dos grupos. Al primer grupo se le denomina San Antonio (SA) por su cercanía al poblado de San Antonio, y al segundo grupo Los Planes (LP), el cual se encuentra al norte de la Cuenca, en la población de San Juan de Los Planes. En la Tabla 5.1 se muestran los resultados de los parámetros medidos en campo.

Tabla 5.1. Valores de los parámetros medidos en campo.

Muestra		Temperatura del agua	Profundidad	Oxígeno disuelto	Conductividad eléctrica	pH	STD	
Mapa	Campo	(°C)	(m)	(mg/L)	(μS/cm)		(ppm)	
San Antonio	1	EL PARRALITO	20.7	0	6.7	908	8.17	453
	2	BICHARRERA SAN ANTONIO	17.6	2.5	1	1379	6.8	690
	3	LA LIBERTAD	25.36	10.9	2.6	1238	7.1	620
	4	TIRO SAN JOSE	26.99	27.38	2.3	973	7.8	487
	5	TIRO SANTA CRUZ	29.53	-	6	1107	7.54	554
	6	EJIDO SAN ANTONIO	25.3	5	1.84	1068	8.2	535
	7	TIRO OCOTE SUR	25	16.8	3.37	3796	6.6	1899
	8	EL ALAMO SUPERFICIAL	19	0	5.52	13.72	8.6	722
	9	AGUAJITO DE MORENO	26.4	0.6	2.5	1240	7.26	970
	10	ADOLOFO DE LA PEÑA	24	2.63	1.02	1663	7.44	832
	11	DAM OLD SUPERFICIAL	22.5	0	7.74	1880	7.77	942
	12	10-MWRC-313	28.19	13.12	6.55	1069	6.29	540
	13	11-LCRC-330	28.98	31.86	1.15	2825	6.74	1413
Los Planes	14	11-MWMR-326A	30.06	150.9	8.02	1165	7.87	583
	15	11-MWMR-344	33.64	136	4.76	746	8.03	372
	16	EJIDO SAN LUIS	26.8	-	5.75	530	7.6	265
	17	RANCHO EL RETIRO	29.89	53	6.44	578	7.62	289
	18	RANCHO SAN LUIS	30.91	45.9	5.2	500	7.75	250
	19	RANCHO DE RODOLFO COTA ARAUJO	32.36	-	5.78	1048	7.34	524
	20	RANCHO EL BAJIO	38	32.3	4.55	1072	7.7	536
	21	SAN MARCOS LA YUQUITA	28.66	44	5.74	462	7.86	231
	22	EJIDO SAN VICENTE GRUPO 4	29	-	6	18.6	7.17	933
	23	EJIDO SAN VICENTE DE LOS PLANES G2	31	40	4.37	1003	7.67	501
	24	RANCHO DE NATALY	30	-	4.92	2925	7.32	1465
	25	SAN JUAN DE LOS PLANES	28	-	7.1	494	8.02	248
	26	EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 2	23.2	16.5	8.1	2270	7.36	1131
	27	EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 1	28	14	6.9	8755	7.32	4378
	28	LA VENTANA	31.23	-	5.24	6000	7.49	3001
	29	EL SARGENTO	22.6	10	6.28	3700	7.98	1851
NOM-127-SSA1-1994						65.-8.5	1000	
####		Fuera del rango permitido por la NOM-127						

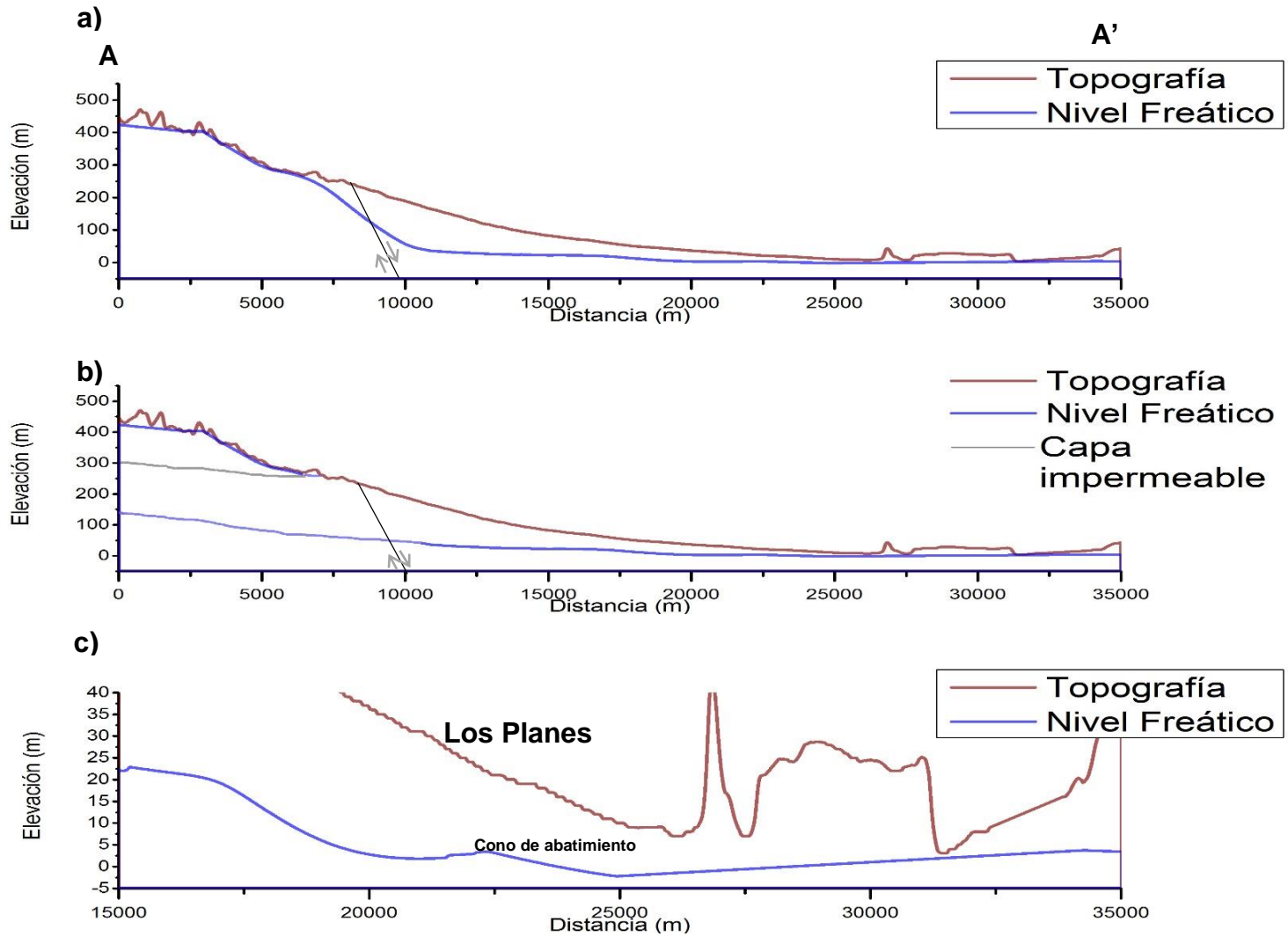


Figura 5.2. a) Perfil hidrogeológico. El nivel freático se ve afectado por la falla El Sargento. b) Perfil hidrogeológico en el que existen dos cuerpos de agua subterránea. c) Perfil hidrogeológico en el que se aprecia el cono de abatimiento en la zona de Los Planes.

5.1.1 Temperatura

La Figura 5.3 presenta la distribución de temperatura y profundidad de las muestras. Las temperaturas están dentro del rango de 17.6 a 38 °C. En algunos casos, existe una correlación directa entre la temperatura y la profundidad; sin embargo, muchos de los pozos, como el 19, 20 y 24 no siguen esta tendencia, lo que sugiere que el origen de las temperaturas anómalas pueda ser hidrotermal, dado que estos pozos se encuentran cerca de fallas, como lo sugiere Del Rosal-Pardo (2003). Para tener una evidencia de esta correlación, se calcularon coeficientes de correlación de Pearson (correlación lineal de dos parámetros). En la Tabla 5.4 y la Tabla 5.3 se muestran los coeficientes de correlación de Pearson de todos los parámetros medidos en las muestras de San Antonio y Los Planes, respectivamente. El coeficiente de correlación de la temperatura con la profundidad en las muestras en

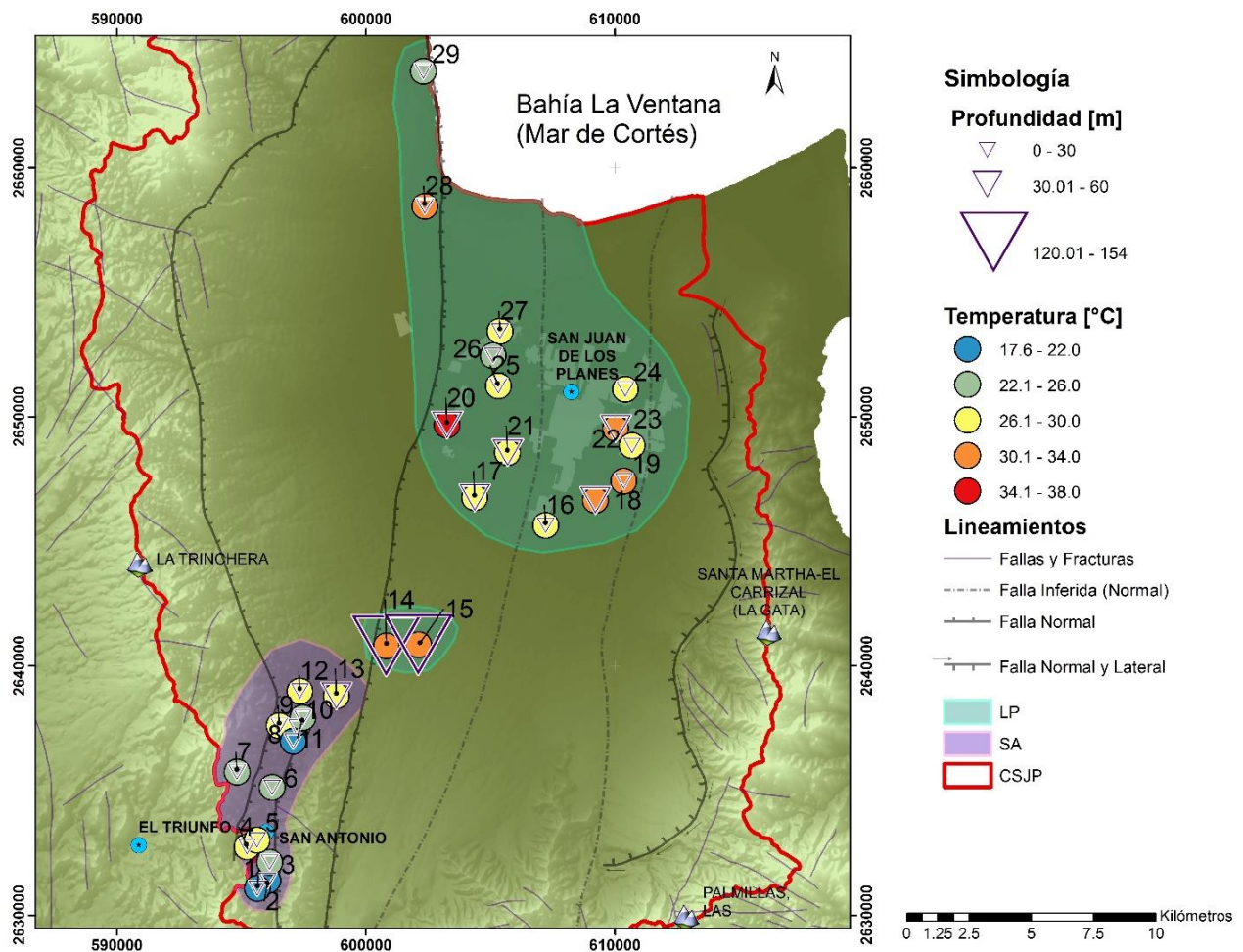


Figura 5.3. Distribución de temperaturas y profundidades.

el área de SA es de $r=0.70$, mientras que en el área de LP, el coeficiente es de $r=0.35$. La buena correlación de estos parámetros en SA confirma su relación por gradiente geotérmico. Por el contrario, la baja correlación en LP sugiere que las temperaturas relativamente altas tengan otro origen, como es el hidrotermal.

5.1.2 pH

Los valores de pH varían de 6.24 a 8.6, siendo estos dos valores los únicos que están fuera del rango permitido por la norma (NOM-127-SSA1-1994). El promedio del pH de las muestras es de 7.5 con una desviación estándar de 0.5. En la Figura

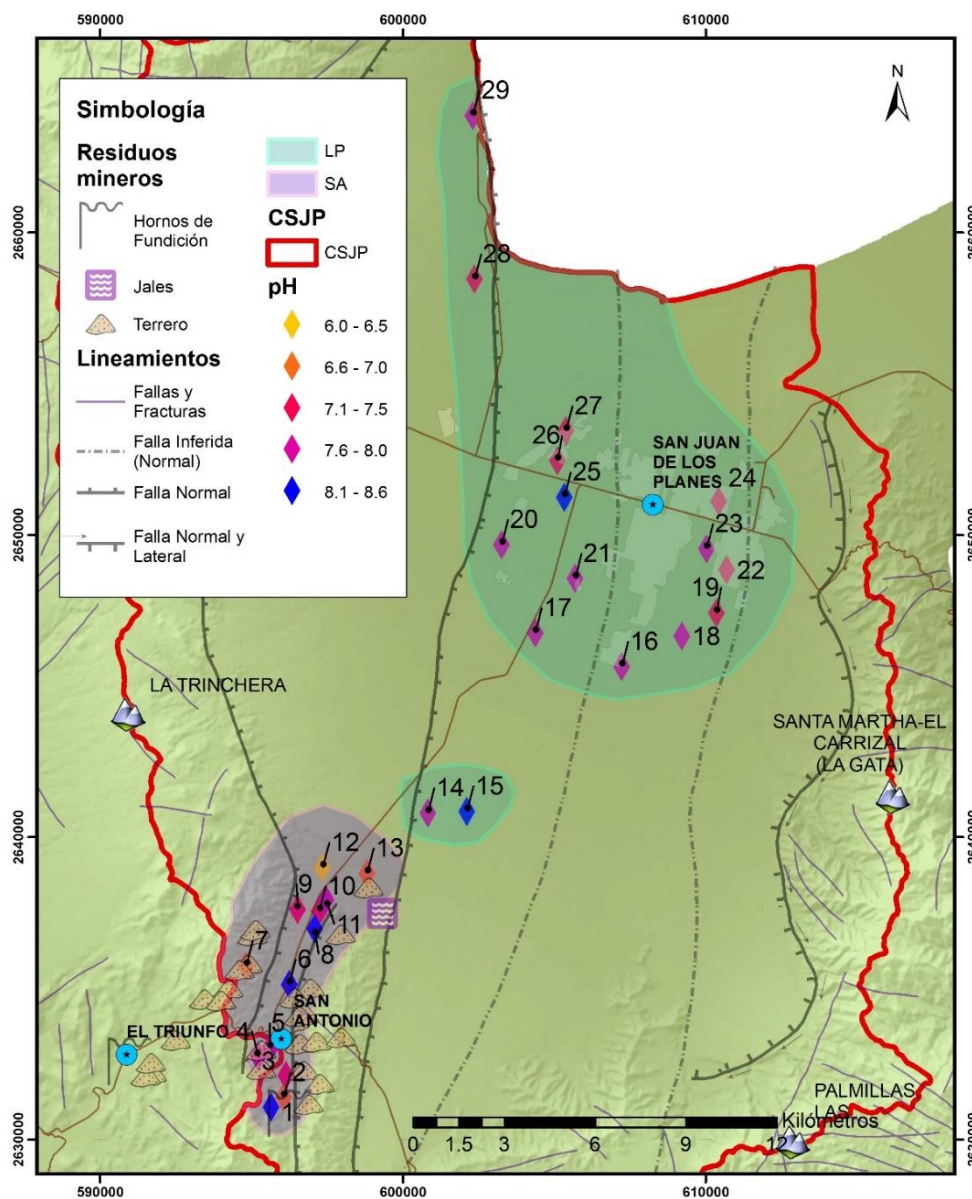


Figura 5.4. Distribución de pH.

5.4 se observa la distribución de pH en la cuenca. En LP los pH son neutros a ligeramente alcalinos, variando de 7.17 hasta 8.03. Como es de esperarse, en SA se encuentran los pH más bajos, muy probablemente debido a un drenaje ácido provocado por los residuos mineros históricos. Las muestras con pH más bajos (2, 3, 7, 9, 10, 12 y 13) se encuentran cercanas y aguas debajo de residuos mineros. Sin embargo, en SA también se encuentran las muestras con pH más básicos (muestras 1, 6 y 8). Esto puede deberse a una neutralización por parte de los carbonatos disueltos en el material del acuífero. En la siguiente sección se discutirán las concentraciones de estos iones.

5.1.3 Sólidos totales disueltos, conductividad eléctrica y salinidad

Los sólidos totales disueltos (STD), la conductividad eléctrica (CE) y la salinidad están directamente relacionados dado que estos parámetros son resultado del contenido de sales disueltas (iones). Sin embargo, la CE también depende del contenido de otros metales o arcillas, entre otras cosas. La CE varía de 13.72 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 8755 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En general, los STD medidos son altos; varían de 231 en el centro de la planicie de Los Planes a 4378 ppm al norte de la misma zona, debido a la intrusión salina. Ocho de las muestras sobrepasan al valor límite de la norma (Tabla 5.1). En la Figura 5.5 se observa que estos tres parámetros se comportan de la misma manera. Como es de esperarse, debido a la intrusión salina que se ha

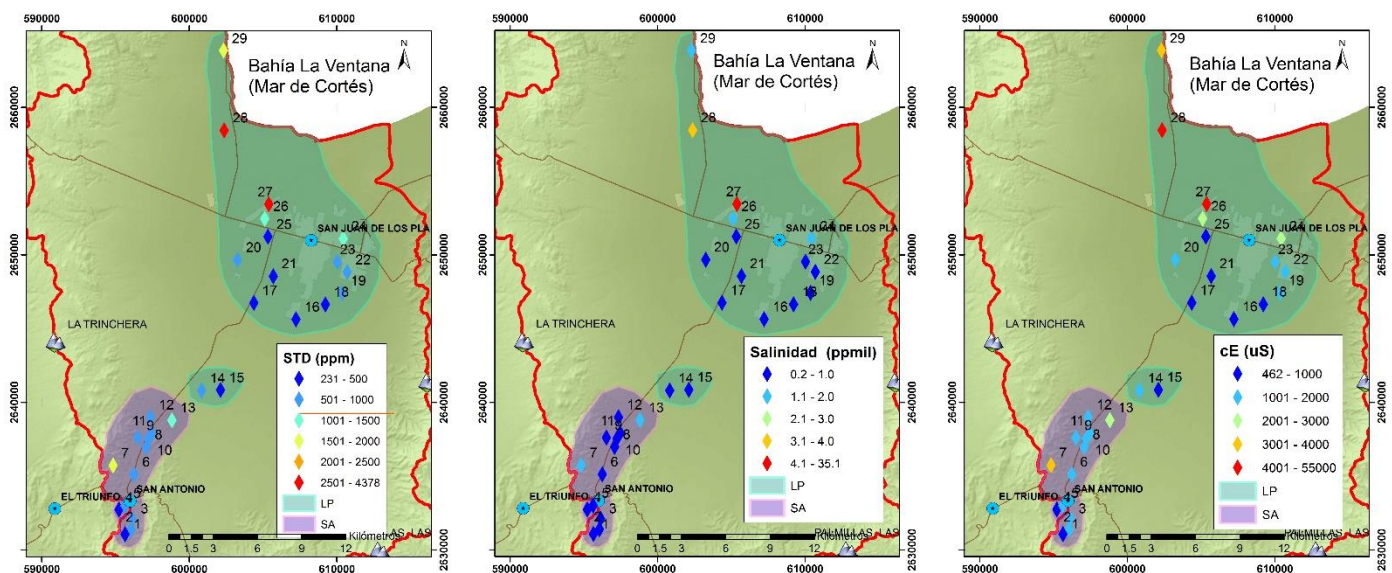


Figura 5.5. Mapa de distribución de la concentración de STD, salinidad y CE. La línea en la simbología representa el límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994.

identificado en trabajos previos, como se discutió en la sección de Antecedentes, los valores más altos de CE, salinidad y STD incrementan hacia la costa en la zona de LP. Además, en dos de las muestras de SA (7 y 13) estos parámetros son altos debido a las altas concentraciones de iones como el Mg^{2+} , los cuales se discutirán en la siguiente sección.

5.2 Iones mayores

En la Tabla 5.2 se presentan las concentraciones de iones mayores. Los balances se calcularon considerando las concentraciones de hierro (Fe) y zinc (Zn) que se presentan más adelante en la Tabla 5.6. El consenso general en la literatura científica es que los errores aceptables en los balances de cargas son <5%; sin embargo, en aguas con altos contenidos de carbono orgánico (no medido en este estudio), en reportes del Departamento de Agricultura de Estados Unidos, se ha ampliado el error aceptable a 15% (Webb, et al., 2004). Puesto que la gran mayoría de los balances en este estudio (93% de las muestras) superan el límite de 5%, se tomará como error máximo aceptable el de 15%. Los errores relativamente altos en

Tabla 5.2. Resultados de iones mayores.

Muestra		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Fuerza iónica	Balance	RAS	
Mapa	Campo	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm		%		
San Antonio	1 EL PARRALITO	65.28	1.94	48.74	54.12	0.27	107.11	0.70	149.92	331.49	0.0141	-8.47	0.48	
	2 BICHARRERA SAN ANTONIO	61.44	2.69	120.51	78.12	0.35	116.07	6.17	394.07	232.96	0.0211	-0.66	0.34	
	3 LA LIBERTAD	60.74	1.84	96.27	61.54	0.40	92.72	13.72	330.87	216.25	0.0180	-2.51	0.38	
	4 TIRO SAN JOSE	76.05	3.07	59.94	48.82	0.34	103.58	0.22	227.14	302.22	0.0152	-9.07	0.56	
	5 TIRO SANTA CRUZ	270.18	3.63	53.34	69.31	0.34	105.52	0.22	327.19	334.25	0.0220	13.86	1.82	
	6 EJIDO SAN ANTONIO	94.19	2.02	40.63	54.58	0.36	94.37	1.57	300.58	262.30	0.0159	-10.53	0.72	
	7 TIRO OCOTE SUR	123.69	7.43	202.36	273.16	0.00	147.17	15.66	1626.47	695.40	0.0528	-12.90	0.42	
	8 EL ALAMO SUPERFICIAL													
	9 AGUAJITO DE MORENO	134.88	6.88	105.87	78.79	0.85	269.20	2.93	657.60	317.20	0.0285	-19.49	0.76	
	10 ADOLOFO DE LA PEÑA	95.72	2.19	43.71	75.83	0.40	103.58	10.04	524.89	154.91	0.0202	-12.98	0.64	
	11 DAM OLD SUPERFICIAL	143.64	3.08	74.76	108.68	0.45	239.44	0.38	542.31	402.60	0.0280	-12.76	0.78	
	12 10-MWRC-313	104.29	3.99	43.85	71.03	0.65	118.94	33.69	162.09	413.84	0.0166	-4.86	0.72	
	13 11-LCRC-330	209.68	7.67	157.92	179.48	0.50	874.57	73.72	367.62	317.20	0.0462	-9.49	0.86	
Los Planes	14 11-MWMR-326A	110.11	2.60	50.73	65.03	0.31	163.54	21.16	267.00	244.00	0.0182	-6.39	0.76	
	15 11-MWMR-344	123.67	1.62	11.22	6.13	0.54	121.33	2.91	117.19	128.10	0.0088	-10.31	2.33	
	16 EJIDO SAN LUIS	61.66	1.28	22.21	12.59	0.33	50.35	6.44	26.06	232.96	0.0066	-9.20	0.82	
	17 RANCHO EL RETIRO	64.15	1.18	23.30	15.22	0.43	88.54	8.44	32.47	197.55	0.0074	-10.76	0.80	
	18 RANCHO SAN LUIS	63.01	0.98	19.06	11.25	0.45	57.98	14.13	27.44	216.25	0.0067	-12.75	0.89	
	19 RANCHO DE RODOLFO COTA ARAUJO	124.30	1.45	32.56	23.92	0.71	192.44	26.94	98.55	170.80	0.0127	-8.24	1.27	
	20 RANCHO EL BAJIO	133.05	1.90	27.86	26.38	0.35	308.42	2.62	47.14	146.40	0.0127	-12.70	1.37	
	21 SAN MARCOS LA YUQUITA	33.19	0.53	6.85	4.32	0.41	54.55	3.73	26.07	146.40	0.0040	-34.67	0.77	
	22 EJIDO SAN VICENTE GRUPO 4	188.15	1.77	66.94	59.56	0.48	430.48	54.74	234.72	195.20	0.0245	-12.33	1.27	
	23 EJIDO SAN VICENTE DE LOS PLANES G2	117.19	1.56	28.99	21.74	0.55	232.76	19.67	77.00	122.00	0.0119	-11.30	1.27	
	24 RANCHO DE NATALY	302.07	2.47	104.85	113.43	0.49	885.03	76.35	382.62	176.90	0.0412	-14.32	1.54	
	25 SAN JUAN DE LOS PLANES	74.65	0.86	9.37	8.45	0.43	56.75	2.74	29.99	194.16	0.0058	-10.11	1.35	
	26 EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 2	276.56	1.56	61.52	48.36	0.67	363.77	7.17	469.22	146.40	0.0262	-8.06	2.02	
	27 EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 1	274.58	1.63	60.97	48.03	0.42	765.66	3.54	105.02	195.20	0.0266	-17.50	2.02	
	28 LA VENTANA	890.12	16.81	99.19	135.93	0.31	2592.45	2.98	386.42	195.20	0.0780	-20.77	4.31	
	29 EL SARGENTO	554.62	5.51	60.08	52.26	0.43	429.03	53.80	231.09	395.49	0.0335	13.17	3.99	
NOM-127-SSA1-1994		200.00				1.50	250.00	10.00	400.00					

Fuera del límite permitido por la NOM-127

15 Error mayor a 15%

los balances muy probablemente se deben a errores analíticos o la omisión de cationes (casi todos los balances son negativos). No obstante, las interpretaciones que se basen en los iones de muestras con balances superiores a ambos límites se harán con prudencia. La Figura 5.6 muestra la distribución de los iones en la CSJP que a continuación se describen.

El ion sodio (Na^+) está en concentraciones desde 60.74 ppm en la zona de infiltración (aguas arriba) hasta 890.12 ppm a una distancia de ~1 km del mar. En general, la concentración del Na^+ incrementa aguas abajo, conforme se acercan a la costa. En la zona de la planicie (Los Planes), los pozos 16, 17, 18, 21 y 25 están rodeados por pozos (19, 20, 22, 23, 24, 26 y 27) con concentraciones de Na^+ considerablemente más altas (un orden de magnitud mayores). Las dos muestras más cercanas a la costa (28 y 29) están altamente influenciadas por la intrusión salina proveniente de la costa, teniendo concentraciones de 555 y 890 ppm.

El ion potasio (K^+) está en concentraciones menores a 8 ppm, con excepción de la muestra 28 que tiene 16 ppm. El K^+ no es un ion con una gran influencia en la química del acuífero. Su origen puede encontrarse en los feldespatos potásicos, pero sobre todo en la entrada del agua marina al acuífero, ya que tiene altas correlaciones en LP con los iones sodio, magnesio y cloruro ($r= 0.92, 0.74$ y 0.93 respectivamente), los cuales tienen altas concentraciones en el agua de mar.

Las concentraciones del ion calcio (Ca^{2+}) varían de 6.85 a 240.41 ppm. Las dos muestras con concentraciones >200 ppm (7 y 20) tienen índices de saturación de anhidrita y yeso de alrededor de -3 (Apéndices), lo cual sugiere que estos minerales estén siendo disueltos, dando lugar a estas concentraciones. En todas las muestras, los índices de saturación calculados para la calcita, dolomita, fluorita, yeso y anhidrita están entre -1 y 0; por lo tanto, la disolución de estos minerales podría explicar las concentraciones de Ca^{2+} en el acuífero. Magdaleno-Rico (2014), mediante análisis de difracción de Rayos-X, encontró yeso en las muestras de terreros en la zona de SA, lo cual confirma esta teoría. Además, este ion tiene una correlación negativa moderada con el pH ($r=-0.60$), debido al control de la acidez en la disolución de los minerales mencionados.

El ion magnesio (Mg^{2+}) varía de 4.32 a 273.41 ppm, comportándose similarmente al Ca^{2+} (anomalías en las muestras 7, 13 y 20, Figura 5.6), con una correlación de $r=0.91$ entre estos iones en SA. Esto puede indicar que ambos iones tienen un mismo origen. Éste puede ser la disolución de anfíboles, piroxeno, micas o incluso dolomita que haya sido precipitada en una etapa anterior. Sin embargo, es más probable que también provenga del agua de mar, ya que tiene altas correlaciones con los STD, la salinidad, y con los iones que están en altas concentraciones en el agua marina (sodio, potasio, cloruro y sulfato).

El ion cloruro (Cl^-) está dentro del rango de 50.35 a 2592.45 ppm. Ocho de las 16 muestras de la zona de LP están por arriba del límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994 y en SA 3 muestras sobrepasan este límite. Las concentraciones de este anión son relativamente constantes a lo largo del acuífero, con excepción de las muestras afectadas por la intrusión salina (Figura 5.6). Como se discutió previamente, este ion tiene altas correlaciones con los iones sodio, potasio, magnesio, calcio y sulfato, debido a su origen marino.

El NO_3^- está en concentraciones de 0.22 a 76.35 ppm. En la zona de LP, ocho de las diecisiete muestras sobrepasan el límite permitido por la NOM-127-SSA1-1994 y en SA cinco de las trece muestras analizadas rebasan el límite. Este anión tiene su origen en la materia orgánica en el agua, proveniente de los suelos y/o fertilizantes utilizados en zonas agrícolas. El uso de fertilizantes en el poblado de San Juan de Los Planes se ha documentado y se encontró que las concentraciones de este ion están directamente relacionadas con él (Comisión Nacional del Agua, 2003).

El ion sulfato (SO_4^{2-}) varía de 4.12 a 1626.47 ppm. Este ion es más abundante en la zona de SA (Figura 5.6) debido a la disolución de sulfuros de la zona mineralizada y de los residuos mineros, además de un aporte por disolución de sulfato de calcio encontrado en los terreros. Magdaleno-Rico (2014) encontró altas concentraciones geodisponibles (>400 ppm) en sus muestras “Tiro 96-6”, “La Mendoseña”, “Santa Rosa”, “1ª Casa de Chi. los Sn Juan”, “La Soledad”, “San Isaías” y “Tiro de Chi. La Ramona”, las cuales se encuentran cercanas a las muestras de agua 7, 9, 10 y 11,

que son las que tienen concentraciones más altas de este ion. En el agua de mar, su concentración es de 3204.71, estando dentro de un rango común para esta agua (Appelo & Postma, 2005).

El ion bicarbonato (HCO_3^-) varía de 122 a 695.4 ppm. En el caso de este anión, en la zona de San Antonio es en donde se encuentran las concentraciones más altas. Su origen está en la disolución de carbonatos presentes en metacalizas y en los residuos mineros.

Tabla 5.4. Matriz de correlación de parámetros en San Antonio.

	Prof	T	Eh	Ox Dis	CE	Ph	TDS	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	As (III)	As (V)	As total	B	Co	Fe	Mn	Ni	Si	Zn			
Prof	1.0																												
T	0.7	1.0																											
Eh	0.4	0.5	1.0																										
Ox Dis	-0.3	-0.1	-0.1	1.0																									
CE	0.5	0.3	0.7	-0.3	1.0																								
Ph	-0.4	-0.4	-1.0	0.2	-0.6	1.0																							
TDS	0.3	0.1	0.6	-0.2	0.9	-0.5	1.0																						
Na ⁺	0.4	0.6	0.2	0.2	0.3	-0.1	0.3	1.0																					
K ⁺	0.5	0.4	0.6	-0.2	0.7	-0.6	0.8	0.5	1.0																				
Ca ²⁺	0.4	0.0	0.6	-0.3	0.9	-0.6	0.9	0.1	0.8	1.0																			
Mg ²⁺	0.4	0.1	0.6	-0.1	1.0	-0.5	1.0	0.3	0.8	0.9	1.0																		
F ⁻	-0.2	0.3	0.1	0.0	-0.4	-0.1	-0.3	0.1	0.1	-0.3	-0.4	1.0																	
Cl ⁻	0.5	0.3	0.3	-0.2	0.5	-0.3	0.5	0.5	0.7	0.5	0.4	0.3	1.0																
NO ₃ ⁻	0.7	0.4	0.6	-0.2	0.5	-0.6	0.4	0.3	0.6	0.4	0.5	0.2	0.8	1.0															
SO ₄ ²⁻	0.0	0.0	0.5	-0.1	0.8	-0.3	0.9	0.1	0.6	0.7	0.8	-0.4	0.0	0.0	1.0														
HCO ₃ ⁻	0.2	0.2	0.5	0.4	0.7	-0.3	0.7	0.2	0.6	0.6	0.8	-0.4	0.0	0.1	0.7	1.0													
As (III)	0.6	0.1	0.0	-0.2	0.3	0.0	0.2	-0.2	0.1	0.3	0.2	-0.4	-0.1	-0.1	0.3	0.3	1.0												
As (V)	0.1	-0.2	0.4	0.0	0.7	-0.3	0.8	-0.1	0.6	0.7	0.8	-0.8	-0.1	-0.1	1.0	0.9	0.4	1.0											
As total	0.3	0.0	0.3	-0.1	0.7	-0.3	0.7	-0.1	0.4	0.7	0.7	-0.7	-0.1	-0.1	0.8	0.8	0.7	0.9	1.0										
B	0.1	0.3	-0.2	-0.2	0.0	0.3	-0.1	0.1	-0.1	-0.2	-0.1	0.2	0.4	0.4	-0.4	-0.3	-0.4	-0.5	-0.5	1.0									
Co	-0.1	0.0	0.4	0.3	0.3	-0.4	0.2	-0.3	-0.1	0.2	0.2	-0.4	-0.6	-0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-0.8	1.0								
Fe	0.4	0.2	0.4	0.1	0.7	-0.3	0.7	0.2	0.5	0.6	0.7	-0.5	-0.1	-0.1	0.8	0.9	0.6	0.9	0.9	-0.3	0.5	1.0							
Mn	0.8	0.6	0.8	-0.1	0.7	-0.9	0.7	0.8	0.9	0.8	0.7	0.0	0.8	0.8	0.3	0.4	0.0	0.3	0.2	-0.3	0.0	0.1	1.0						
Ni	0.0	-0.3	0.5	0.1	0.4	-0.5	0.2	-0.2	0.2	0.4	0.3	-0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.1	0.5	0.4	-0.4	0.2	0.3	0.7	1.0					
Si	-0.1	0.1	0.0	0.1	-0.6	-0.1	-0.7	-0.1	-0.4	-0.6	-0.7	0.5	-0.2	0.0	-0.7	-0.6	-0.2	-0.7	-0.6	-0.2	-0.1	-0.8	-0.1	-0.2	1.0				
Zn	0.2	0.1	0.4	0.2	0.2	-0.5	0.1	0.1	0.1	-0.1	0.1	0.0	-0.1	0.5	0.0	0.1	0.2	0.0	0.2	-0.6	0.0	0.0	0.9	0.3	0.5	1.0			

Buena correlación positiva
 ##### Buena correlación negativa
 1.0 Correlación r=1

Tabla 5.3. Matriz de correlación de parámetros en Los Planes.

	Prof	T	Eh	Ox Dis	CE	Ph	TDS	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	As (III)	As (V)	As total	B	Co	Cr	Fe	Zn	Ni	Si			
Prof	1.0																												
T	0.4	1.0																											
Eh	-0.6	-0.2	1.0																										
Ox d	0.0	-0.6	0.1	1.0																									
CE	-0.4	-0.2	0.5	0.1	1.0																								
Ph	0.5	0.0	-0.9	0.0	-0.3	1.0																							
STD	-0.4	-0.2	0.5	0.1	1.0	-0.4	1.0																						
Na+	-0.4	-0.2	0.1	0.0	0.7	-0.2	0.7	1.0																					
K+	-0.1	0.0	-0.3	-0.1	0.5	-0.1	0.5	0.9	1.0																				
Ca2+	-0.3	-0.2	0.5	0.1	0.6	-0.6	0.7	0.8	0.6	1.0																			
Mg2+	0.0	-0.1	0.3	0.0	0.6	-0.5	0.6	0.8	0.7	1.0	1.0																		
F ⁻	-0.2	-0.1	0.1	0.0	-0.2	-0.3	-0.2	-0.2	-0.4	-0.1	-0.2	1.0																	
Cl ⁻	-0.5	0.0	0.6	-0.2	0.7	-0.4	0.7	0.9	0.9	0.8	0.9	-0.3	1.0																
NO3-	-0.1	-0.2	0.0	-0.1	0.0	-0.3	0.1	0.2	0.0	0.6	0.5	0.2	0.1	1.0															
SO42-	0.0	-0.3	0.2	0.3	0.4	-0.4	0.4	0.7	0.5	0.8	0.8	0.2	0.6	0.4	1.0														
HCO3-	-0.1	-0.5	-0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	-0.4	0.0	0.4	0.1	1.0													
As (III)	0.2	-0.1	0.2	0.5	-0.1	-0.3	-0.1	0.0	-0.2	0.3	0.3	0.6	0.1	-0.3	0.8	-0.4	1.0												
As (V)	0.0	-0.2	0.1	0.2	0.6	-0.1	0.6	0.4	-0.1	0.0	-0.1	0.6	0.2	-0.4	0.1	-0.4	0.4	1.0											
As total	0.1	-0.1	0.2	0.3	0.4	-0.2	0.4	0.0	-0.2	0.0	-0.1	0.5	0.1	-0.4	0.2	-0.3	0.6	1.0	1.0										
B	-0.4	-0.6	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.3	0.2	0.3	0.0	0.0	0.6	0.2	0.6	0.2	0.2	1.0									
Co	0.0	0.1	-0.3	0.5	0.1	-0.3	0.1	-0.3	-0.3	-0.1	-0.2	0.4	-0.3	0.0	-0.2	0.1	0.2	0.6	0.5	-0.1	1.0								
Cr	0.8	0.0	1.0	-0.4	0.5	0.2	0.5	0.5	0.7	0.4	0.5	-0.5	0.6	0.3	0.0	0.9	#DIV/0!	1.0	1.0	-0.5	#DIV/0!	1.0							
Fe	0.6	0.1	0.4	0.9	-0.1	0.2	-0.5	-0.5	-0.5	-0.3	-0.1	-0.1	-0.6	-0.9	0.3	-0.5	0.7	0.0	0.6	0.2	-0.3	#DIV/0!	1.0						
Zn	-0.7	-0.1	0.1	0.0	0.1	-0.4	0.1	0.4	0.3	0.3	0.3	0.6	0.3	0.3	0.4	0.0	0.3	-0.1	-0.2	0.4	0.2	-0.3	-0.2	1.0					
Ni	-0.3	-0.6	-0.3	0.2	0.4	0.2	0.4	0.7	0.4	0.4	0.3	0.1	0.3	0.3	0.4	0.7	0.0	0.7	0.0	0.5	0.1	0.4	-0.5	0.4	1.0				
Si	-0.6	-0.3	-0.2	-0.4	0.1	0.4	0.1	0.2	0.0	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1	0.5	-0.4	0.5	-0.7	-0.2	-0.5	0.0	-0.5	1.0	-1.0	0.1	0.6	1.0			

Buena correlación positiva
 ##### Buena correlación negativa
 1.0 Correlación r=1

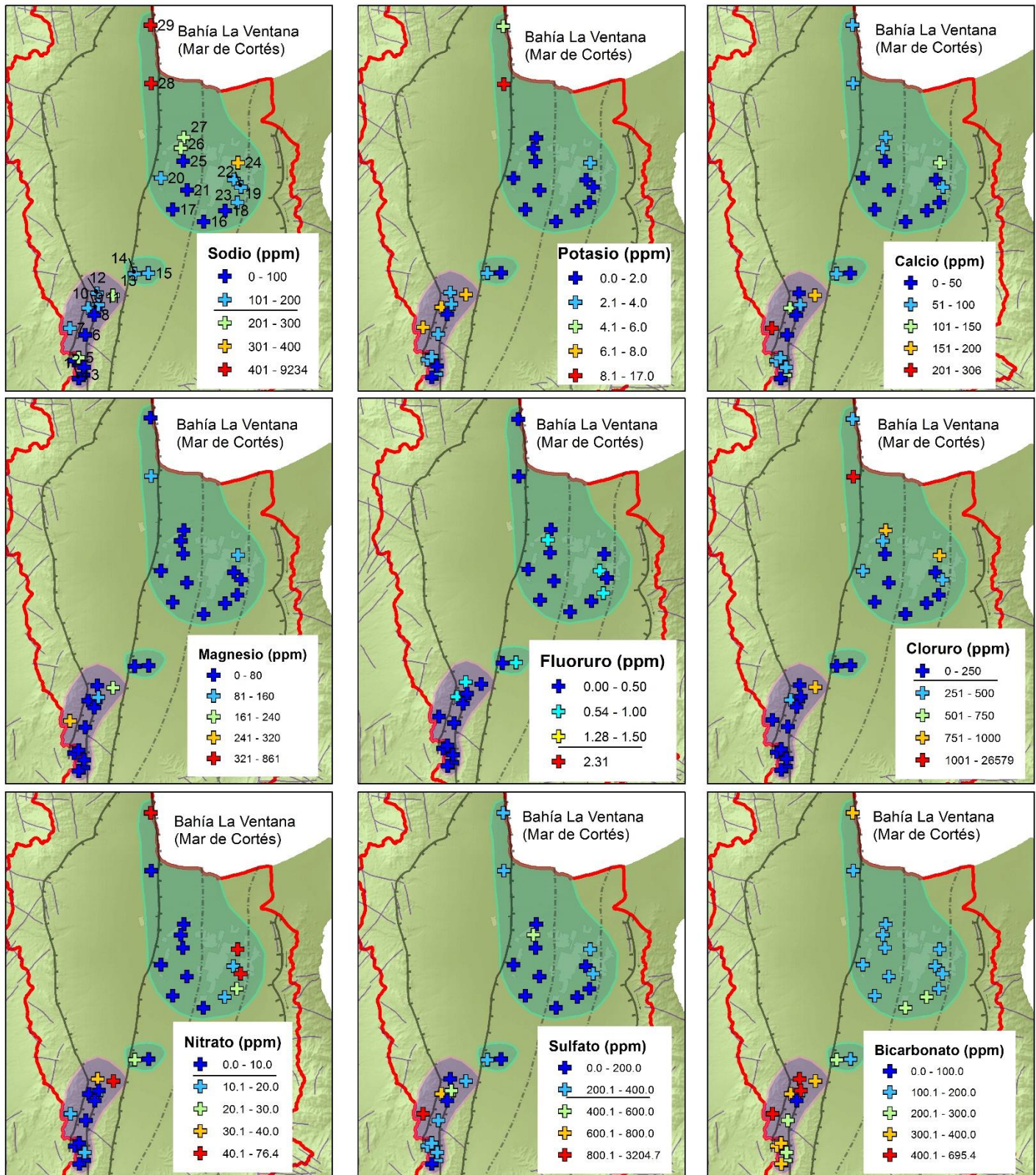


Figura 5.6. Distribución de concentraciones de iones mayores. Las líneas horizontales en los recuadros de simbología representan el límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994.

5.1.3.1 Clasificación del agua subterránea

Con el fin de identificar familias de aguas, se realizaron diagramas de Piper y de Stiff. De acuerdo a la forma de los diagramas de Stiff y su localización geográfica, se clasificaron seis familias de aguas.

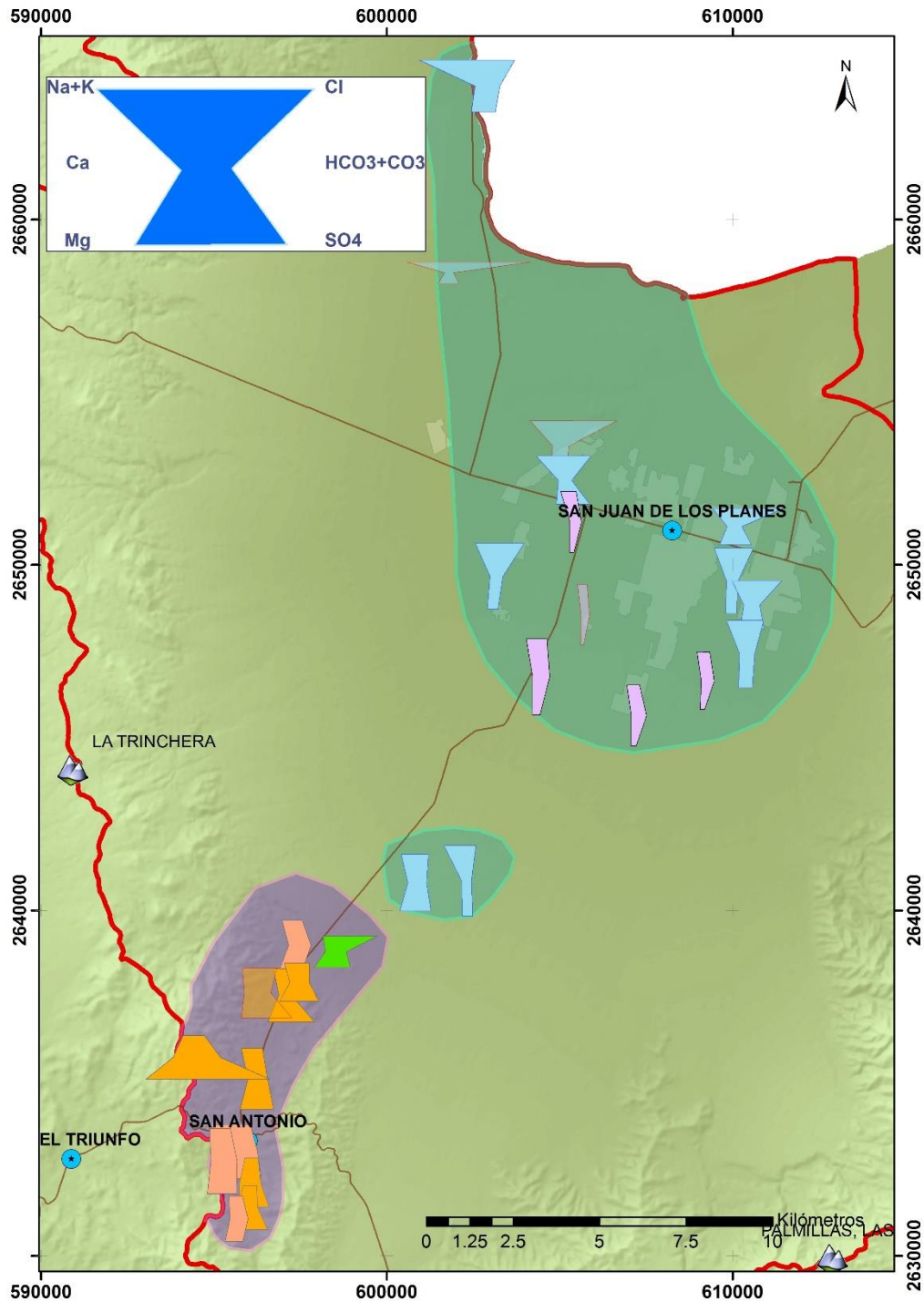


Figura 5.7. Mapa de patrones de Stiff. Los diagramas traslúcidos y con bordes rojos tienen un error en el balance de iones de más de 15%.

La primera corresponde a muestras con composición mixta (color rosa, Figura 5.7). La segunda familia (color anaranjado) corresponde a aguas de tipo $Mg^{2+}-SO_4^{2-}$, lo cual hace pensar que está altamente influenciada por la oxidación (y disolución) de sulfuros. Estas muestras se encuentran cercanas y/o aguas debajo de residuos mineros, principalmente de terreros. La tercera familia (color verde) se trata de aguas con composición $Mg^{2+}-Cl^-$. El alto contenido (relativo) de Cl probablemente se deba a que la profundidad de muestreo (nivel estático) en este pozo está relacionada con un flujo más regional, el cual ha tenido el tiempo de residencia suficiente para diluir este ion de minerales como arcillas en el acuífero. En el área no se han reportado secuencias evaporíticas que pudieran dar origen a estos patrones. La cuarta familia (color azul) tiene una composición Na^+-Cl^- debida a la intrusión salina presente en LP. Es poco probable que las dos muestras de pozos que se encuentran al sur de LP (14 y 15) tengan una relación directa con la intrusión salina dada la gran distancia que hay desde la costa (~20 km). En trabajos previos, se encontró que la inversión del gradiente hidráulico que provoca la intrusión salina, se presenta sólo hasta el poblado de LP, debido a una sobreexplotación (Comisión Nacional del Agua, 2009; Comisión Nacional del Agua, 2003). La intrusión salina se confirma en los patrones de esta última familia en las correlaciones de CE con los iones Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Cl^- con valores de 0.81, 0.96, 0.66 y 0.92, respectivamente (Tabla 5.3).

De acuerdo a esta clasificación y por sus características químicas, los grupos de muestras que se dividieron anteriormente para su interpretación concuerdan con dos cuerpos de agua subterránea en la zona de estudio. En la sección hidrogeológica (Figura 5.2) se observa que los dos cuerpos podrían estar separados por la Falla El Sargento o alguna falla conjugada con orientación E-W que no se ha caracterizado.

El diagrama de Piper (Figura 5.8) muestra una distribución composicional muy variable; sin embargo, se pueden distinguir las familias de aguas que se clasificaron en el mapa de patrones de Stiff. Además, se observa una tendencia de procesos de disolución/precipitación y/o de intercambio iónico a lo largo de una línea que va

5.1.4 Comparación de resultados con el estudio anterior

Haciendo una comparación de patrones de Stiff presentados por CONAGUA (2003) con el obtenido en este trabajo, como se muestra en la Figura 5.9, se aprecia un avance en la intrusión salina en LP, hacia aguas arriba. Por ejemplo, en las muestras 22, 23 y 24 existe una influencia de la intrusión, en las que antes no existía. Las muestras del centro LP no han cambiado. Todos los patrones de Stiff en SA son diferentes a los presentados en el estudio previo. Las concentraciones relativas (*i.e.* concentraciones comparadas con las de los demás iones) de Na^+ , Cl^- y SO_4^{2-} incrementaron con respecto al estudio de CONAGUA (2003), es decir, la forma de

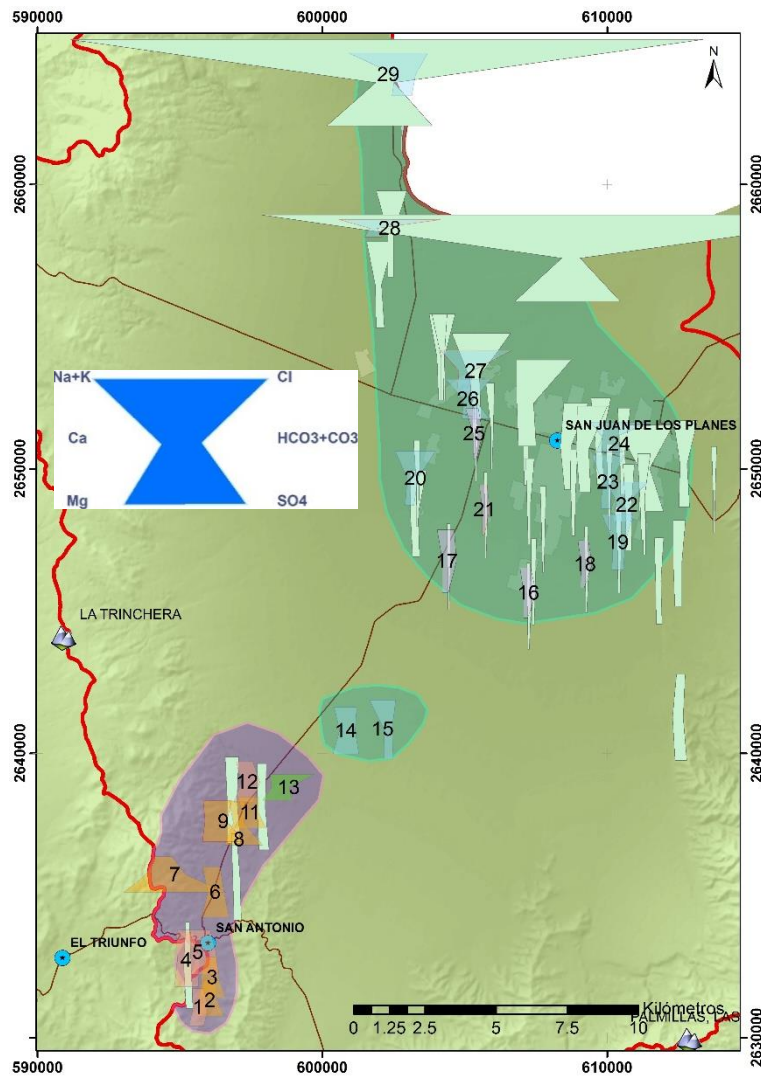


Figura 5.9. Comparación de patrones de Stiff de este trabajo (colores numerados) con los obtenidos por CONAGUA (2003) (verdes).

la “cabeza” del diagrama de stiff creció. Es probable que esto se deba a la temporada en que se realizaron los estudios; CONAGUA (2003) realizó su muestreo en época de lluvias (septiembre) y este estudio se realizó en marzo.

Comparando los valores mínimos, máximos y promedio de las concentraciones de iones mayores en los pozos muestreados en ambos estudios (Tabla 5.5), se observa que el único ion que tiene una variación significativa es el Cl⁻. El valor máximo de su concentración en el presente trabajo es de 2592.45 ppm (en la muestra 28, cerca de la costa), 706.85 unidades más alta que la concentración máxima del otro estudio (misma ubicación de la muestra 27, cercano a la costa).

Tabla 5.5. Valores mínimos máximos y promedio de las concentraciones (en ppm) de iones de pozos muestreados en ambos estudios.

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
Este estudio	Mín	61.66	0.86	9.37	8.45	0.31	50.35	0.22	26.06	122.00
	Máx	890.12	16.81	104.85	135.93	0.71	2592.45	76.35	469.22	395.49
	Media	228.58	3.00	48.34	44.71	0.46	468.37	19.98	169.64	206.19
CONAGUA (2003)	Mín	66.00	2.30	13.30	4.90	-	50.30	6.40	23.00	100.00
	Máx	980	38	312.4	105.89	-	1885.6	75.14	375	271.4
	Media	226.2571	7.309524	92.91429	33.47333	-	376.3333	19.96238	135.3619	168.6238

La Figura 5.10 muestra la distribución de los iones Na⁺, Cl⁻, y NO₃⁻ de este estudio y del anterior para su comparación. El sodio sólo aumentó su concentración en la muestra 17, al noreste de LP y en la muestra 20 en SA. El cloruro incrementó en 4 pozos en LP (17, 24 y 28) y en la muestra de pozo 13 en SA, con un incremento de 150 ppm. En LP este cambio se debe a un incremento en la concentración de agua salina, proveniente del mar; en SA se debe a una mayor influencia de la lixiviación de residuos mineros, como se mencionó anteriormente (Magdaleno-Rico, 2014). En cuanto a los nitratos, no hay una variación significativa en las concentraciones, con excepción de las muestras de pozo al este de LP (muestras 16, 17, 18, 22 y 23), las cuales rebasan el límite permitido por la norma para consumo humano (NOM-127-SSA1-1994). De estas 5 muestras, las 3 que se encuentran al sur disminuyeron su concentración, mientras que las 3 que se encuentran al norte, aumentaron

significativamente su concentración (hasta ~60 ppm). Esta observación sugiere que la contaminación por NO_3^- haya migrado hacia el norte en esta zona.

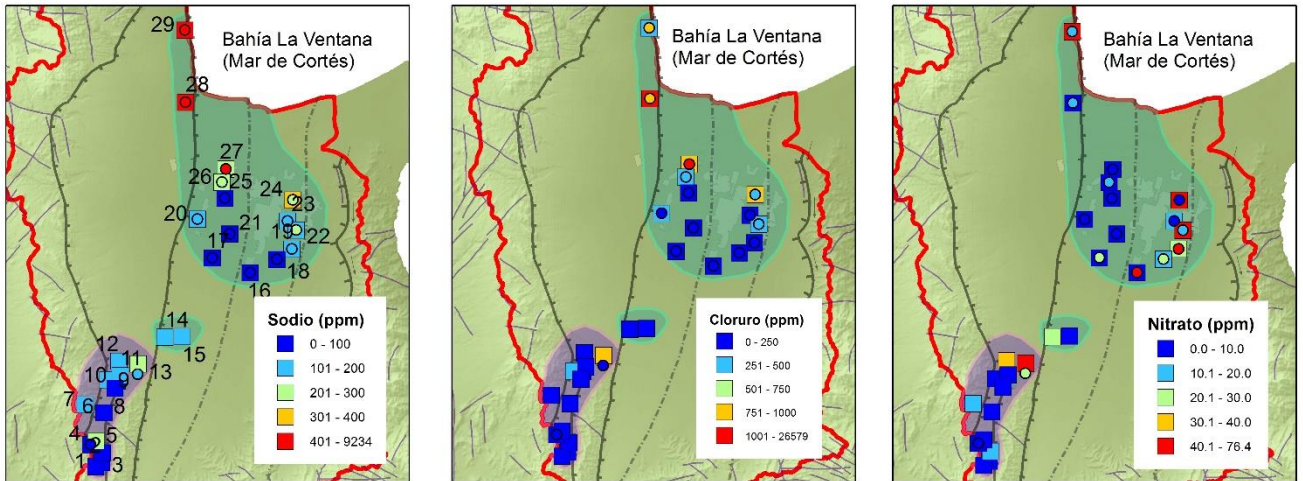


Figura 5.10. Comparación de la distribución de algunos iones de este estudio con el anterior. Círculos: CONAGUA (2003), Cuadrados: Presente estudio.

Con el fin de evaluar la calidad del agua para su uso en irrigación en la zona de LP (zona agrícola) y su evolución con respecto al estudio anterior, se calcularon los valores de la Relación de adsorción del sodio (RAS). En la Tabla 5.2 se presentan los resultados y en la Figura 5.11 se muestra un diagrama de peligro por RAS vs. peligro por salinidad. La mayoría de las muestras tiene un peligro por sodio bajo y sólo tres de ellas (muestras 27, 28 y 29) caen dentro del campo de peligro medio. Algunas de las muestras de SA tienen un peligro alto a muy alto por salinidad, probablemente debido a la lixiviación de iones proveniente de residuos mineros y del contacto con el material del acuífero. En general, los resultados de este trabajo son concordantes con los de CONAGUA (2003) con respecto a la salinidad; sin embargo, con respecto a los valores de RAS y al peligro por sodio, los resultados de este trabajo muestran valores más pequeños.

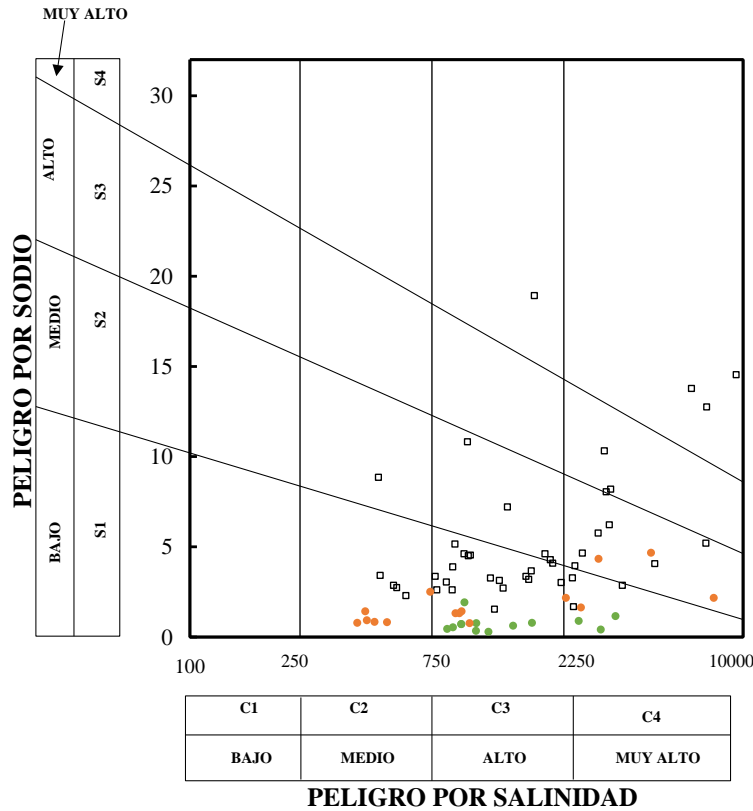


Figura 5.11. Diagrama de Wilcox (CE vs. RAS). Los cuadrados son los resultados presentados por CONAGUA (2003), los círculos representan los resultados de este trabajo: naranja - LP, verde - SA.

5.2 Metales totales (Elementos potencialmente tóxicos)

Aunque se midió la concentración de 27 elementos (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Si, Ti, Tl, V y Zn) con el ICP-OES, sólo se encontraron concentraciones por arriba del límite de detección del método en al menos una muestra de 14 de ellos (As, B, Ca, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, S, Si y Zn). En este apartado sólo se describirán los resultados de B, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Si y Zn ya que los demás se consideraron en otros métodos y se discutieron o se discutirán en otros apartados. En la Tabla 5.6 se muestran los resultados del análisis.

Tabla 5.6. Resultados de elementos traza (Los demás elementos están debajo del límite de detección en todas las muestras o ya están considerados en la Tabla 5.2 de iones mayores).

Muestra		B	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Si	Zn
Mapa	Campo	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
San Antonio	1 EL PARRALITO	<L.D.	0.7111	<L.D.	0.1762	<L.D.	1.258	11.56	<L.D.
	2 BICHARRERA SAN ANTONIO	0.2034	<L.D.	<L.D.	0.3307	<L.D.	1.817	12.48	<L.D.
	3 LA LIBERTAD	<L.D.	1.046	<L.D.	0.2438	<L.D.	0.3955	12.8	2.02
	4 TIRO SAN JOSE	0.261	<L.D.	<L.D.	0.6758	0.4338	0.782	12.82	2.90
	5 TIRO SANTA CRUZ	0.271	0.7984	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.642	12.71	<L.D.
	6 EJIDO SAN ANTONIO	0.5733	0.5939	0.6852	0.5146	0.0656	0.6732	9.75	1.25
	7 TIRO OCOTE SUR	0.213	1.057	<L.D.	1.332	0.6611	1.38	7.507	2.78
	8 EL ALAMO SUPERFICIAL	0.3287	0.5928	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.5062	12.23	
	9 AGUAJITO DE MORENO	0.2679	<L.D.	<L.D.	0.4144	<L.D.	0.8522	11.81	2.07
	10 ADOLOFO DE LA PEÑA	0.346	0.6476	<L.D.	0.1606	<L.D.	0.5098	13.44	3.68
	11 DAM OLD SUPERFICIAL	0.3269	0.8629	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1.094	10.03	2.61
	12 10-MWRC-313	0.3237	0.8198	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1.391	15.13	3.50
	13 11-LCRC-330	0.4959	0.4314	1.213	0.325	0.9133	1.004	10.79	<L.D.
Los Planes	14 11-MWMR-326A	0.5122	0.841	<L.D.	0.9025	<L.D.	0.468	10.47	1.27
	15 11-MWMR-344	0.3565	0.6579	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.2498	11.04	1.60
	16 EJIDO SAN LUIS	0.3823	0.5611	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.2628	5.935	1.53
	17 RANCHO EL RETIRO	0.9387	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.6222	8.273	1.77
	18 RANCHO SAN LUIS	0.272	<L.D.	1.689	<L.D.	<L.D.	0.4566	9.903	<L.D.
	19 RANCHO DE RODOLFO COTA ARAUJO	0.2698	0.9603	<L.D.	0.43	<L.D.	1.91	9.85	1.60
	20 RANCHO EL BAJIO	0.5039	<L.D.	0.739	<L.D.	<L.D.	0.831	6.964	<L.D.
	21 SAN MARCOS LA YUQUITA	0.3263	0.4641	<L.D.	<L.D.	0.0005	0.7794	8.894	1.89
	22 EJIDO SAN VICENTE GRUPO 4	0.5769	0.8517	<L.D.	0.1939	<L.D.	0.7766	10.96	<L.D.
	23 EJIDO SAN VICENTE DE LOS PLANES G2	0.2655	0.7433	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1.062	10.85	<L.D.
	24 RANCHO DE NATALY	0.3629	0.4312	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.9382	9.206	<L.D.
	25 SAN JUAN DE LOS PLANES	0.2953	<L.D.	<L.D.	0.6729	<L.D.	<L.D.	8.956	<L.D.
	26 EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 2	2.355	<L.D.	0.7918	0.8306	<L.D.	1.393	14.93	1.33
	27 EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 1	0.2968	0.9062	<L.D.	<L.D.	0.0614	0.5034	11.72	<L.D.
	28 LA VENTANA	0.6031	0.5182	1.899	<L.D.	<L.D.	1.203	15.69	1.56
	29 EL SARGENTO	1.386	<L.D.	<L.D.	0.1606	<L.D.	1.203	30.39	2.20
NOM-127-SSA1-1994				0.05	0.3	0.15			5.00

Fuera del límite permitido por la NOM-127

<L.D. Debajo del límite de detección del método

El boro (B) normalmente ocurre como ácido bórico (H_3BO_3) (Senior & Sloto, 2006) y de acuerdo al modelo de especiación hecho de PHREEQC 3, esta especie representa en todas las muestras más del 90% del boro. Se presenta en concentraciones por debajo del límite de detección (0.1 ppm) hasta 2.36 ppm. La media es de 0.49 ppm con una desviación estándar de 0.43 ppm. En las muestras de LP se observan las concentraciones más altas de este elemento (Tabla 5.6). Dadas las pobres correlaciones con los demás iones y su distribución geográfica, es posible que este elemento provenga en gran medida del contacto con el material del acuífero, y del uso de pesticidas y fertilizantes en LP. El B tiene una correlación de $r=0.65$ con el As(III) en LP, lo que sugiere que puedan tener un mismo origen. Por ejemplo, la desorción por cambios en las condiciones de Eh de oxihidróxidos de hierro (World Health Organization, 1998; Senior & Sloto, 2006). En cuanto a la

calidad del agua para uso agrícola, con respecto al boro, las concentraciones menores de 1 ppm son esenciales para el desarrollo de la planta, pero la mayoría de las plantas tienen problemas de toxicidad cuando la concentración de boro excede los 2 ppm. Sólo la muestra 10 excede esta concentración y debe darse seguimiento, ya que es un valor aislado, que probablemente provenga del uso de pesticidas y fertilizantes.

Las concentraciones de cobalto (Co) varían de <L.D. a 1.06 ppm. El promedio es de 0.72 ppm y la desviación estándar es 0.19 ppm. Tiene correlaciones significativas con el Fe y el As ($r=0.51$ y $r=0.63$, respectivamente) en la CSJP, debido a su asociación en mineralizaciones de sulfuros metálicos. En SA tiene, además, una correlación de $r=0.55$ con el ion sulfato; en LP no presenta correlaciones significativas. Debido a su baja toxicidad, no es un elemento normado, sin embargo puede ser útil, junto con el Fe, para rastrear el origen del As.

El cromo (Cr) está en concentraciones por abajo del límite de detección hasta 1.9 ppm. El promedio de las concentraciones es de 1.17 ppm con una desviación estándar de 0.50 ppm. Seis muestras rebasan el límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994 (4 en LP, 2 en SA). Debido a las pocas observaciones de este elemento, no se pudieron establecer correlaciones confiables.

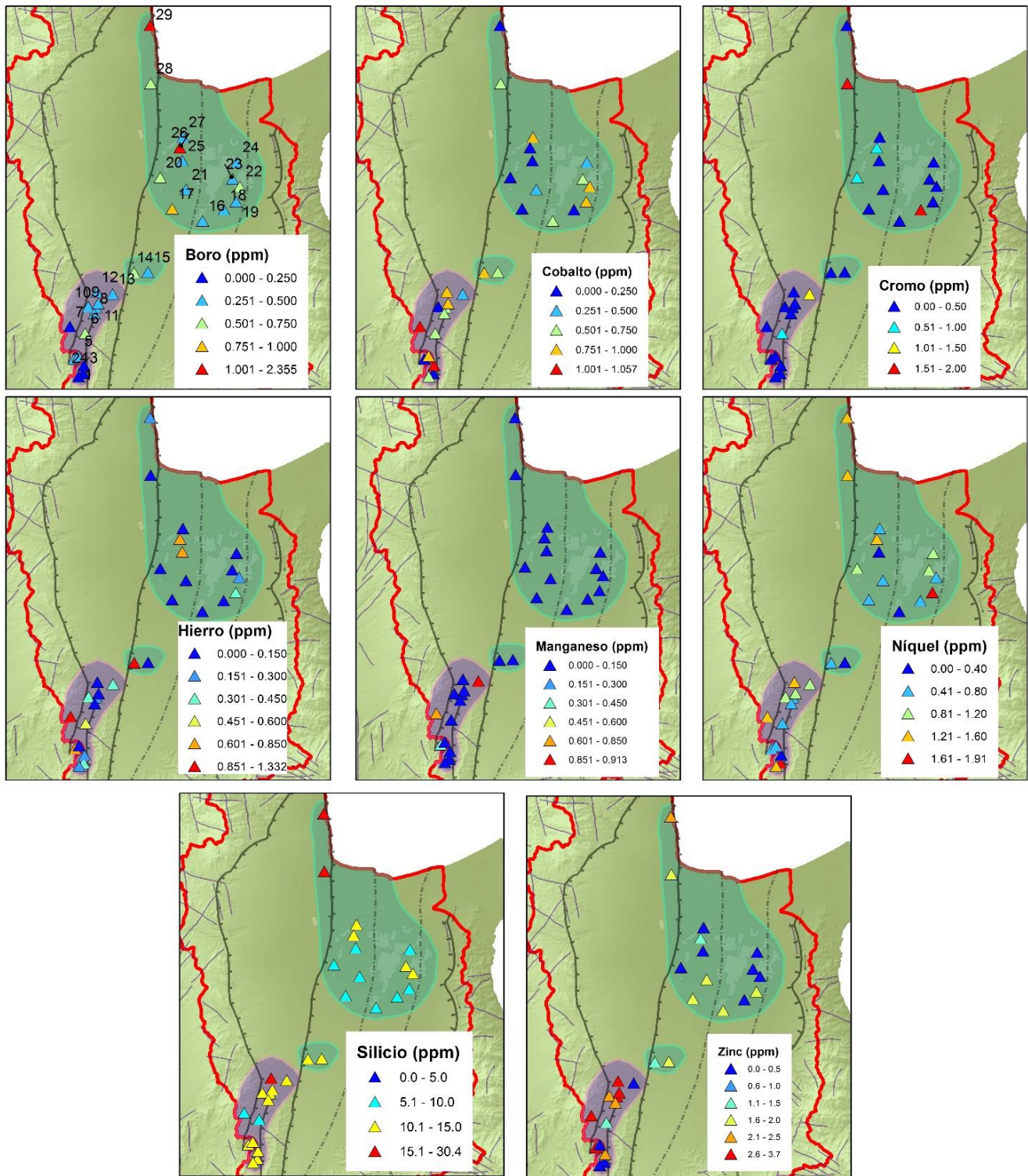


Figura 5.12. Distribución de metales totales en la CJSP.

El manganeso (Mn) está en concentraciones por debajo del límite de detección hasta 0.91 ppm. La concentración promedio es 0.35 ppm con una desviación estándar de 0.34 ppm. Así como el Cr, las pocas observaciones no permiten tener un buen grado de confiabilidad en las correlaciones con otros parámetros. Sin embargo, dada su importancia en los procesos de óxido-reducción en el agua subterránea, y la capacidad de sorción de especies de As de oxihidróxidos de manganeso, sería recomendable analizar las muestras con métodos que tengan menores límites de detección.

El níquel (Ni) está presente en concentraciones por debajo del límite de detección hasta 1.91, con un promedio de 0.90 ppm y una desviación estándar de 0.43 ppm. En general, las concentraciones de este metal son altas en el agua subterránea de la CSJP, comparado con otros sitios rurales en otros países (World Health Organization, 2005). Este metal puede ser un contaminante, en el caso del consumo humano.

El silicio (Si) se encuentra en concentraciones de 5.94 a 30.39 ppm. El valor promedio es de 11.62 ppm, con una desviación estándar de 4.16 ppm. Este elemento es disuelto de silicatos en el acuífero, como feldespatos, arcillas, entre otros.

5.3 Contenido de arsénico en el agua subterránea y su origen

El contenido de As en la mayoría de las muestras es de alto a muy alto. De las 29 muestras analizadas, 16 están por arriba de lo establecido por la NOM-127-SSA1-1994 (0.025 ppm) y 19 sobrepasan lo recomendado por la Organización Mundial de la Salud (0.010 ppm) (Organización Mundial de la Salud, 2006), como se muestra en la Tabla 5.7 y la Figura 5.13.

Tabla 5.7. Concentraciones de As (III), As (V) y As total. Los valores de la columna Eh (PHREEQC) fueron calculados a partir de las especies de arsénico.

Muestra		As (III)	As (V)	As total	Eh (PHREEQC)
Mapa	Campo	mg/L	mg/L	mg/L	(mV)
San Antonio	1 EL PARRALITO	0.0014	<L.D.	0.0014	-108.3
	2 BICHARRERA SAN ANTONIO	<L.D.	<L.D.	<L.D.	
	3 LA LIBERTAD	0.1195	0.1105	0.2300	-3.7
	4 TIRO SAN JOSE	1.3512	0.2888	1.6400	-102.9
	5 TIRO SANTA CRUZ	0.0153	0.0297	0.0450	-51.7
	6 EJIDO SAN ANTONIO	0.0289	0.0951	0.1240	-109.2
	7 TIRO OCOTE SUR	0.7513	3.0887	3.8400	65
	8 EL ALAMO SUPERFICIAL	0.0899	0.2401	0.3300	-135.3
	9 AGUAJITO DE MORENO	0.0014	<L.D.	0.0014	-22.2
	10 ADOLOFO DE LA PEÑA	0.0776	0.1324	0.2100	-29.8
	11 DAM OLD SUPERFICIAL	0.2865	0.6735	0.9600	-59.8
	12 10-MWRC-313	0.0113	0.0037	0.0150	57.9
	13 11-LCRC-330	0.1253	0.0757	0.2010	18.8
Los Planes	14 11-MWMR-326A	0.0193	0.0257	0.0450	-94.9
	15 11-MWMR-344	0.0226	0.2104	0.2330	-94.5
	16 EJIDO SAN LUIS	0.0026	0.0224	0.0250	-30.3
	17 RANCHO EL RETIRO	0.0067	0.0453	0.0520	-42.7
	18 RANCHO SAN LUIS	<L.D.	<L.D.	<L.D.	
	19 RANCHO DE RODOLFO COTA ARAUJO	<L.D.	<L.D.	<L.D.	
	20 RANCHO EL BAJIO	<L.D.	0.0120	0.0120	-54
	21 SAN MARCOS LA YUQUITA	<L.D.	0.0320	0.0320	-37.1
	22 EJIDO SAN VICENTE GRUPO 4	<L.D.	<L.D.	<L.D.	
	23 EJIDO SAN VICENTE DE LOS PLANES G2	0.0052	<L.D.	0.0052	-93.2
	24 RANCHO DE NATALY	<L.D.	0.0080	0.0080	-2.2
	25 SAN JUAN DE LOS PLANES	0.0099	0.0552	0.0650	-86.1
	26 EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 2	0.0446	0.1454	0.1900	-11.7
	27 EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 1	0.0090	0.2110	0.2200	8
	28 LA VENTANA	<L.D.	<L.D.	<L.D.	
	29 EL SARGENTO	0.0016	<L.D.	0.0016	-95.6
NOM-127-SSA1-1994				0.025	
0.025 Fuera del límite permitido por la NOM-127		NEGRITA		Eh calculado tomando una especie de	
0.01 Fuera del límite recomendado por la OMS		As como la mitad del límite de			
<L.D. Debajo del límite de detección del método		detección del método por ser <L.D.			

En la parte sur, aguas arriba, la mayoría de las muestras de aguas tienen una concentración de arsénico total mayor a 0.05 ppm, muy probablemente debido a la lixiviación de arsenopirita y disolución de arsenolita en residuos mineros (terreros y chimeneas de fundición, respectivamente). En la zona de LP, las concentraciones disminuyen, sobre todo en las muestras de pozos al oriente del valle. Asimismo, el porcentaje de As(III) es considerablemente menor. El estado de oxidación puede estar indicando un proceso redox diferente al de SA o un origen diferente.

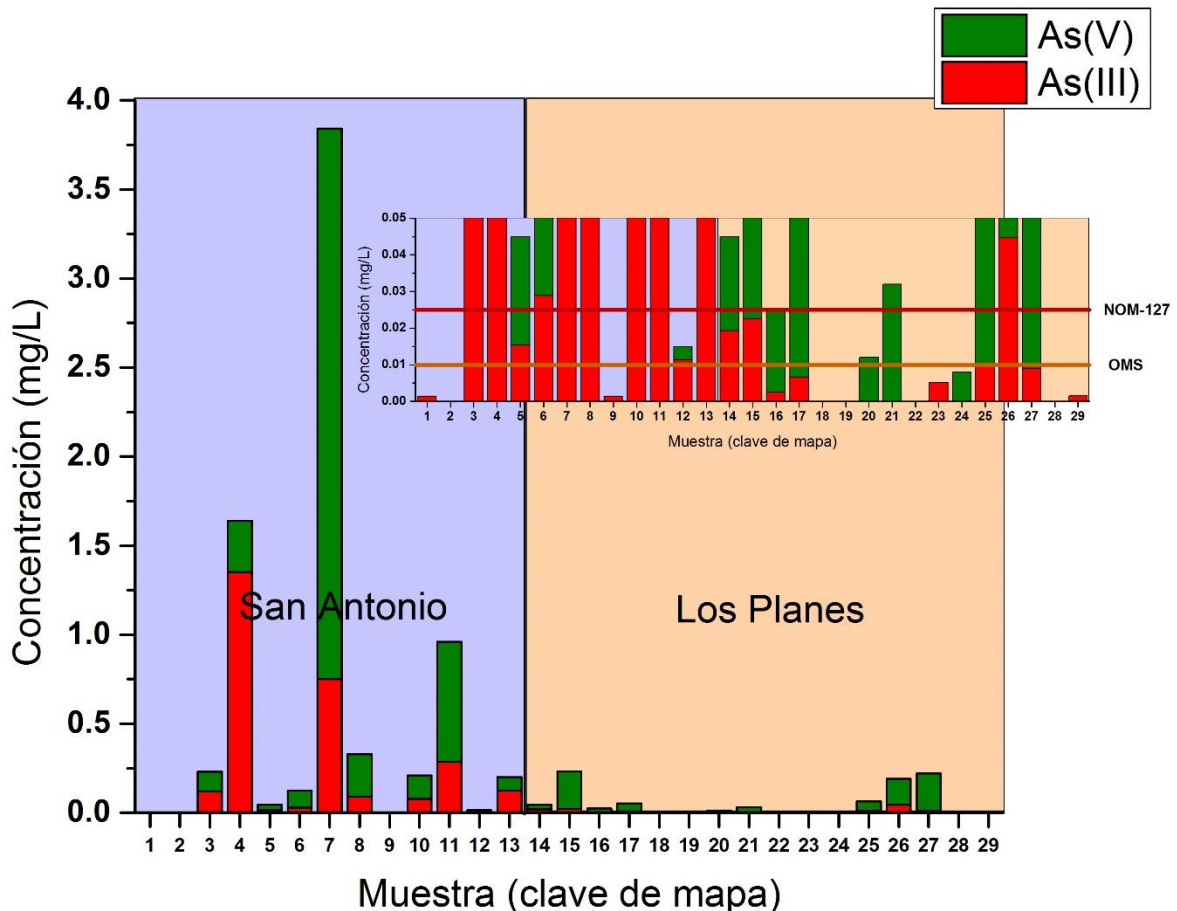


Figura 5.13. Concentraciones de las especies de As en las muestras analizadas comparadas con los límites permisibles por la NOM-127-SSA1-1994 y la OMS.

Debido a las dificultades en las mediciones en campo del Eh (Esparza-Hernández & Morales-Casique, 1999; Christensen, et al., 2000), y su baja confiabilidad, se calcularon valores de Eh a partir de la especie de As (Tabla 5.7, Figura 5.14) con el programa de modelación geoquímica PHREEQC 3. Gracias a los avances en métodos analíticos, existe una alta confiabilidad en la medición de las especies de As. Aunado a esto, su tasa de oxidación y reducción es suficientemente baja para permitir el muestreo, transporte y medición antes de tener un cambio excesivo en la distribución de especies (1 semana aprox.) y suficientemente rápida para que las especies se ajusten a la condición redox dominante (Cherry, et al., 1979).

Para las muestras en las que una especie de As es <L.D., por convención de este trabajo, se tomó la mitad del valor del límite de detección (0.5 µg/L para el As(III) y 1.5 µg/L para el As(V)) como dato de entrada para realizar el cálculo.

Los valores de Eh de las muestras con ambas especies <L.D. no se calcularon. Todas las muestras se alinean a lo largo del límite entre la especie H_3AsO_3^0 (As(III)) y HAsO_4^{2-} (As(V)) porque en todas las muestras coexisten las dos especies.

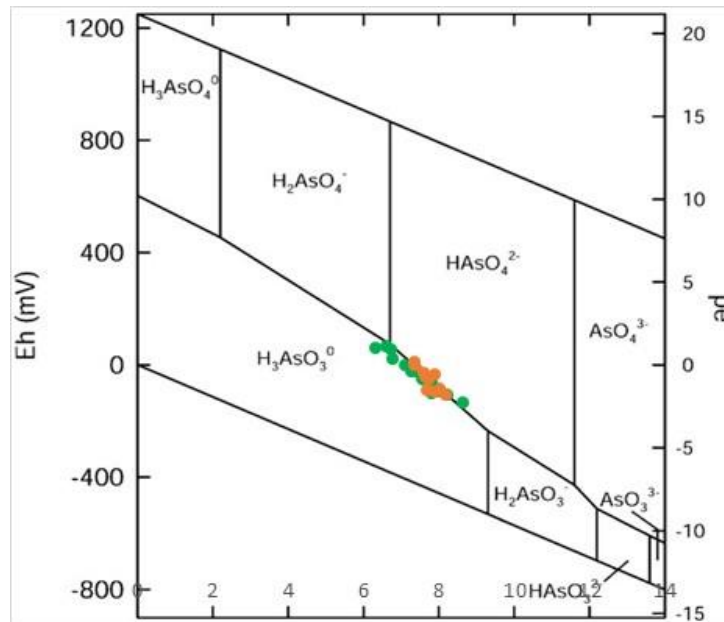


Figura 5.14. Diagrama de estabilidad Eh-pH del arsénico con las muestras analizadas. El Eh se calculó a partir de las concentraciones de As(III) y As(V). Los puntos naranja representan las muestras de LP y los verdes a las de SA.

De acuerdo a las condiciones de óxido-reducción, pH, entre otras, la arsenopirita puede liberar As(III) o As(V) durante su disolución (Craw, et al., 2003). El origen del arsénico por disolución de minerales sulfurosos, como la arsenopirita (FeAsS), puede verificarse a través del análisis de coeficientes de correlación lineal (Ortega-Guerrero, 2009). En la Figura 5.15 se aprecia la distribución de las concentraciones de As y su especie dominante. Si la correlación entre las especies de arsénico con el ion SO_4^{2-} y el Fe es fuerte y positiva, entonces existe una alta probabilidad de que su origen sea la disolución de dicho mineral. En la zona de SA, la correlación del As(III) con el Fe es de $r=0.67$ y con el SO_4^{2-} es de $r=0.32$. Por otro lado, en esta misma zona, la correlación del As(V) con el Fe es de $r=0.80$ y con el SO_4^{2-} es de $r=0.89$. Por lo tanto es probable que el As(V) en esta zona provenga de sulfuros de hierro. En contraste, esto implicaría que muy poco o nada del As(III) está siendo disuelto de sulfuros de hierro. Otra posible fuente de As(III) es la arsenolita de los hornos de fundición. Magdaleno-Rico (2014) encontró altas concentraciones geodisponibles en el material de estos residuos mineros.

En el área de LP, el As(III) tiene una correlación moderada a pobre con el Fe y con el SO_4^{2-} ($r=0.47$ y $r=0.43$, respectivamente), por lo que la disolución de sulfuros de hierro puede no ser un factor importante en el origen directo del As(III) en la zona. Sin embargo, las bajas correlaciones también pueden deberse a un empobrecimiento de arsénico por procesos de oxidación, sorción y coprecipitación de oxihidróxidos de hierro y/o una precipitación de sulfatos como yeso o anhidrita

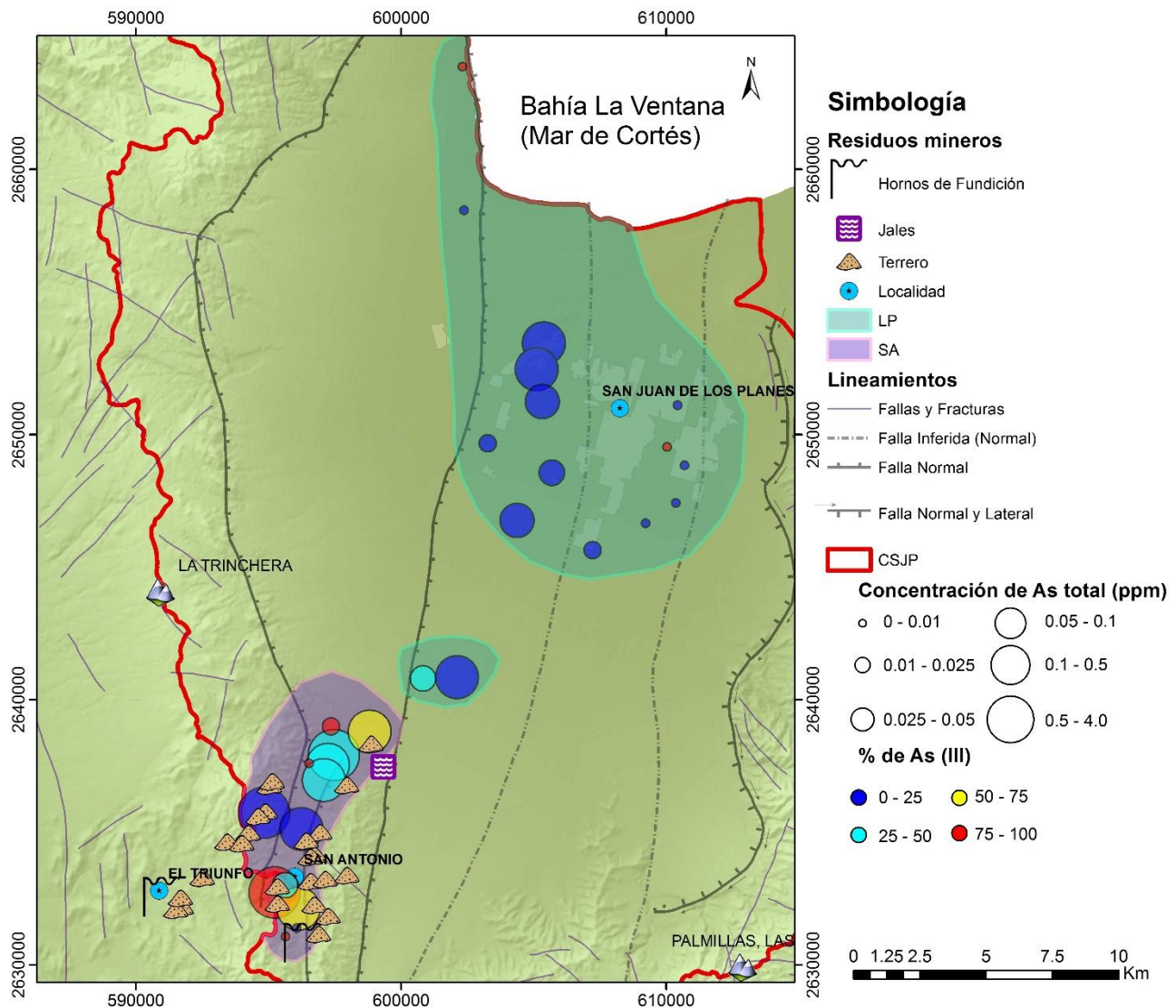


Figura 5.15. Distribución del contenido de arsénico en el acuífero.

dentro del acuífero, causando correlaciones diferentes del As(III) con respecto al SO_4^{2-} . Asimismo, el As puede no tener una buena correlación con el SO_4^{2-} porque la intrusión salina contiene concentraciones de sulfato que enmascaran dicha

correlación. Por otra parte, el As(V) tiene una alta correlación con el Fe y una muy baja con el SO_4^{2-} ($r=0.77$ y $r=0.0$, respectivamente). Estas correlaciones reflejan la baja probabilidad de que el arsénico en LP provenga de la disolución de sulfuros, como en SA. Los índices de saturación de oxihidróxidos de hierro como goethita obtenidos con PHREEQC 3, en LP varían de 3.11 a 6.18 (Apéndices). Esto sugiere que minerales como goethita estén precipitando, reteniendo así el Fe. Los oxihidróxidos de hierro se caracterizan, además, por tener la capacidad de adsorber el As(V), que es la especie que se presenta principalmente en LP. Por lo tanto, su alta correlación con el Fe puede explicarse con la presencia de estos minerales. Si los oxihidróxidos se disolvieran debido a una disminución en el potencial de oxidación, es decir, una disolución reductiva (en este trabajo se obtienen valores de Eh en su mayoría reductores), el As adsorbido sería liberado, aumentando su concentración en el agua subterránea. Sin embargo, esta teoría es válida únicamente si en realidad existen óxidos de hierro y oxihidróxidos; hasta el momento no se ha reportado la presencia de ellos en el material de acuífero (Magdaleno-Rico, 2014; Espino-Ortega, 2014; Ziegler-Rivera, 2014) .

Por otro lado, basado en que el tiempo en que tardaría la pluma de arsénico en llegar a Los Planes es de 700 a 5000 años (Carrillo & Drever, 1998), es poco probable que el arsénico en LP provenga de la pluma de SA, dado que la actividad minera en la zona no tiene más de 200 años y la pluma tiene su origen en parte en los residuos mineros. Sin embargo, se debe considerar que debido a un posible control estructural del flujo del agua subterránea, es posible que en realidad el tiempo de transporte sea menor, ya que se debería calcular considerando este factor y no sólo las permeabilidades y porosidades teóricas.

Otra explicación para la presencia de arsénico en LP, como se mencionó anteriormente, es la presencia de arsenopirita. Aguas arriba, se han reportado altas concentraciones de este mineral en el material del acuífero (Ziegler-Rivera, 2014). Si las mismas concentraciones se encontraran en las rocas del acuífero en LP, las altas concentraciones de arsénico en LP pueden estar explicada por una

aceleración en la disolución de minerales contenedores de arsénico, como lo son la arsenopirita y pirita arsenical, debido a las altas salinidades (alta fuerza iónica)

Como se discutió previamente, existe la posibilidad de la presencia de aguas termales en la zona (Del Rosal- Pardo, 2003). Esto es de importancia para la presencia de arsénico dado que se han reportado concentraciones de As en agua subterránea derivadas de fluidos termales, en otros sitios (Henke, 2009). En la Figura 5.15 se observa que en LP, las concentraciones más altas de As en esta zona se alinean con la Falla El Sargento, que es la falla donde se han reportado temperaturas anómalas ($>35^{\circ}\text{C}$). Esto sugiere un aporte de origen termal. Sin embargo, para comprobar esto, es necesario realizar otros estudios.

5.4 Elementos de Tierras Raras

Los ETR en las rocas se encuentran en concentraciones del orden de trazas. Las concentraciones totales (ΣETR) en las muestras sólidas (terreros y barrenos), varía de 94.37 a 140.67 mg/L, mientras que en las líquidas ΣETR varía de concentraciones por debajo del límite de detección (En el caso de las muestras analizadas en Activation Laboratories el límite de detección del método es de 1 ng/L y en el caso de las analizadas en el Instituto de Geología es de 4 ng/L) hasta 0.23 $\mu\text{g/L}$ en aguas naturales y 1.29 $\mu\text{g/L}$ en aguas de los experimentos de lixiviación.

Los resultados se resumen en la Tabla 5.8. Debido a las muy bajas concentraciones de estos elementos en las muestras de agua (la mayoría por debajo del límite de detección), fue muy difícil encontrar patrones al graficar los valores normalizados. Sin embargo, se pueden hacer algunas observaciones.

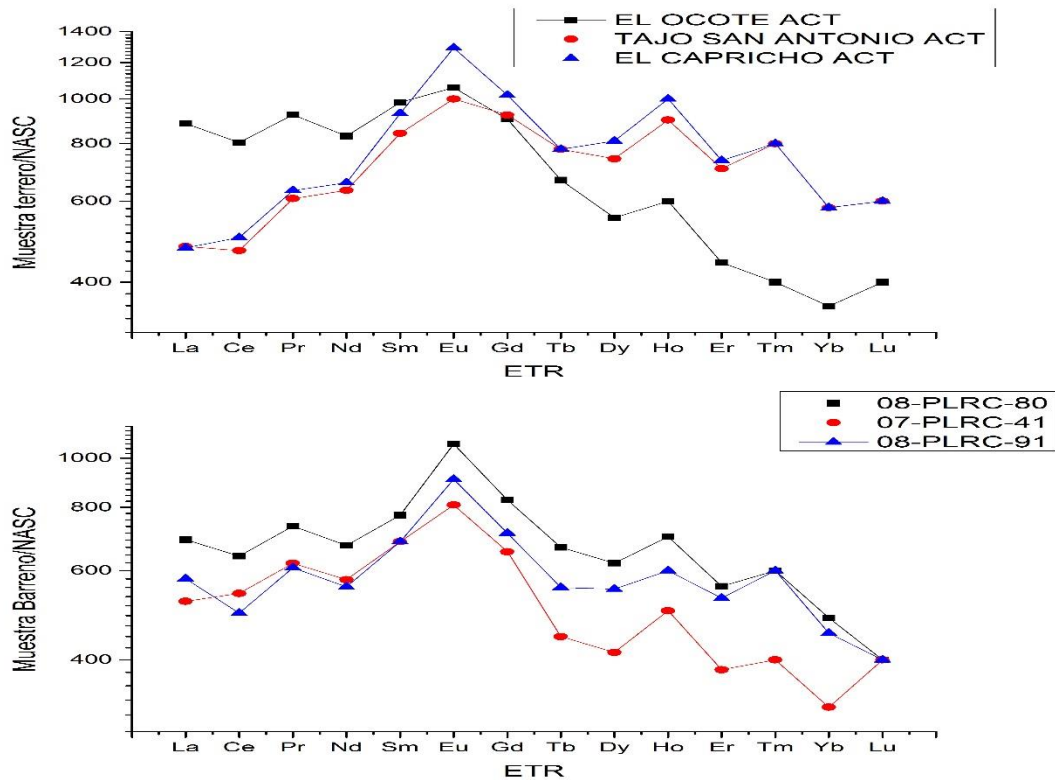


Figura 5.16. Patrones de ETR normalizados con NASC de muestras de terreros (arriba) y barrenos (abajo).

En las muestras sólidas de terreros se observan ligeras anomalías de europio (Eu) y cerio (Ce). Las anomalías del Eu son positivas con valores de EU_{ANOM} de 1.21 a 1.34, y las del Ce son negativas con valores de Ce_{ANOM} 0.83 a 0.95. Asimismo, presentan valores de enriquecimiento de ETR pesados (ETRP) con respecto a las ETR ligeros (ETRL) cercanas a la unidad (Tabla 5.8), es decir, no hay una diferenciación marcada. Los valores de ETRP/ETRL en las muestras de barrenos varían de 0.64 a 0.87, mostrando un enriquecimiento ligero de las ETRL. De las muestras de terreros, “El Ocote” presenta un valor de ETRP/ETRL de 0.46 (enriquecimiento en ETRL) y en las otras dos, este valor es de 1.12 y 1.16 (ligero enriquecimiento en ETRP). Se podría esperar que ambos grupos tuvieran los mismos patrones porque los residuos mineros provienen de rocas de la misma zona, sin embargo, se encuentran diferencias. El enriquecimiento de ETRP en terreros (excepto una muestra), el cual contrasta con los patrones de los barrenos, puede estar relacionado con la extracción de mineral, oxidación, disolución-precipitación y

demás procesos que han sufrido los residuos a diferencia de las rocas intactas. Las tendencias de las muestras sólidas se observan en la Figura 5.16.

En los patrones de ETR de las aguas muestreadas (Figura 5.17) se observa un enriquecimiento en los ETRP con respecto a los ETRL, con valores de ETRP/ETRL entre 1.06 y 14.78. También se observa una anomalía positiva de Eu en algunas muestras. La ausencia de Eu en las gráficas (<L.D.) se interpreta como una anomalía negativa. Esto puede deberse a que el Eu(III) está siendo adsorbido en la superficie de algún sólido en el acuífero. Asimismo, hay anomalías negativas de Ce en la mayoría de las muestras, variando de 1E-4 a 0.86 (Tabla 5.8).

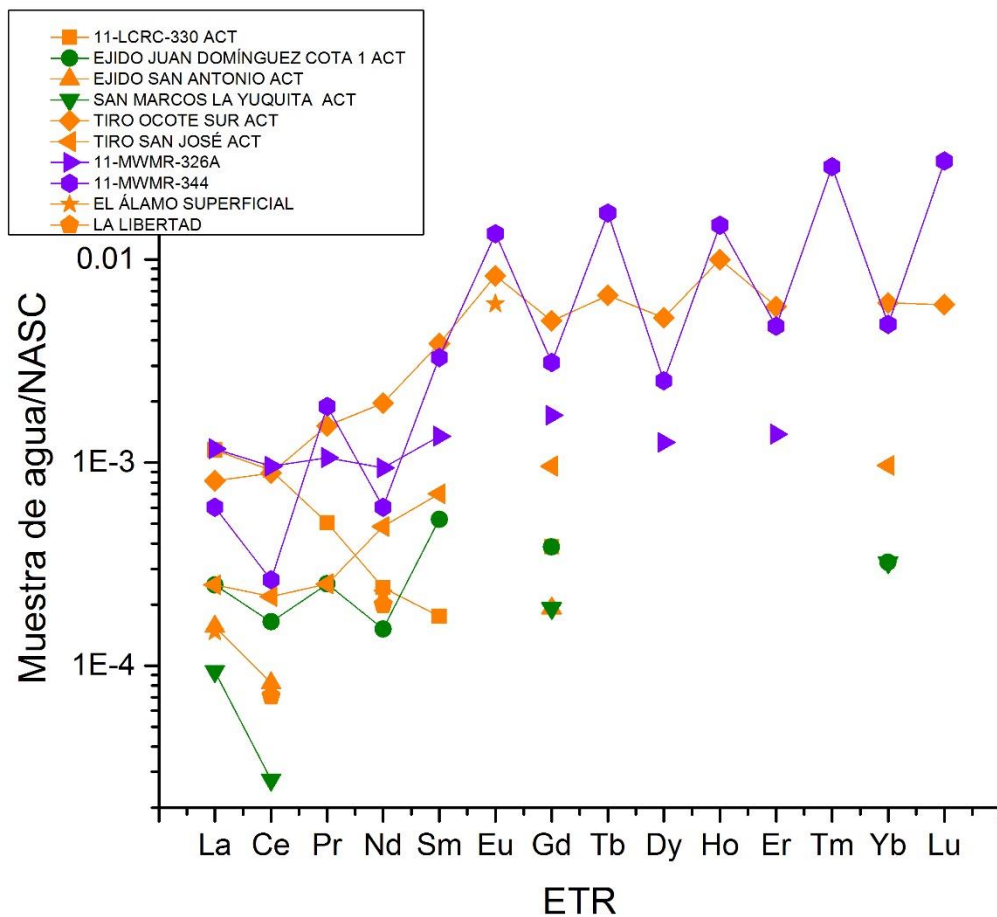


Figura 5.17. Patrones de ETR normalizadas con NASC en las muestras de agua subterránea. Líneas naranjas= zona SA, Líneas verdes=LP, Líneas violeta= zona sur de LP

Existe la posibilidad de que el agua no disuelva a todos los elementos de la serie lantánida de la misma manera. Por lo tanto, se realizaron experimentos de lixiviación con barrenos y residuos mineros (terreros y cenizas) en agua destilada. Posteriormente se analizaron los ETR en la fase soluble extraída. De esta manera, se pueden comparar los patrones de ETR de las aguas (naturales) con los de los sólidos, así como con los de los lixiviados. La mayoría de las concentraciones de ETR en lixiviados de barrenos están por debajo del límite de detección. Sólo se encontró una anomalía de Eu en estas muestras (Figura 5.18) con un valor de $E_{U\text{ANOM}}$ de 61.53 (anomalía positiva). Las anomalías de Ce son despreciables. No se encontraron enriquecimientos significativos de ETRL o de ETRP.

En las muestras de lixiviados de residuos mineros se encontraron mayores concentraciones que en las de lixiviados de barrenos. Los valores de ΣETR en los lixiviados de barrenos son de <L.D. a $0.29 \mu\text{g/L}$ y en los lixiviados de residuos son de 0 a $1.28 \mu\text{g/L}$. La mayoría de las anomalías de Ce son negativas (Ce_{ANOM} 0.21 a 0.82) y las de Eu son positivas ($E_{U\text{ANOM}}$ 1.54 a 1.59). Estas muestras presentan un enriquecimiento de los Elementos de Tierras Raras Medias (ETRM) con valores de

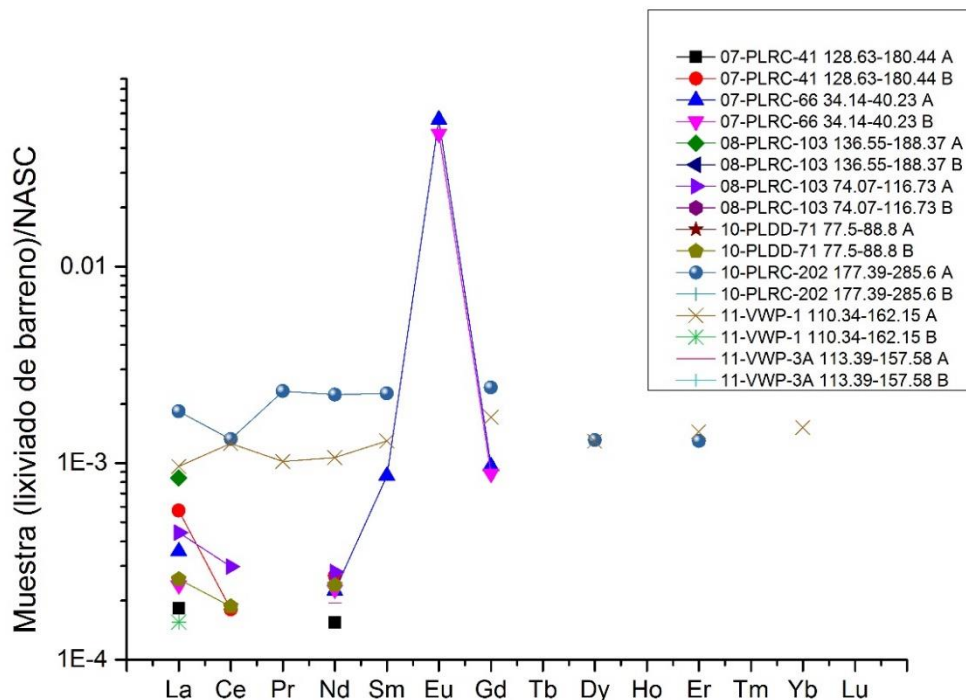


Figura 5.18. Patrones de ETR normalizados con NASC en las muestras de lixiviados de barrenos y sus duplicados.

ETRM/ETRL de 1 a 9.22 y de ETRM/ETRP de 1.57 a 1.98. También se aprecia un enriquecimiento de ETRP con respecto a las ETRL (ETRP/ETRL de 1 a 1.7).

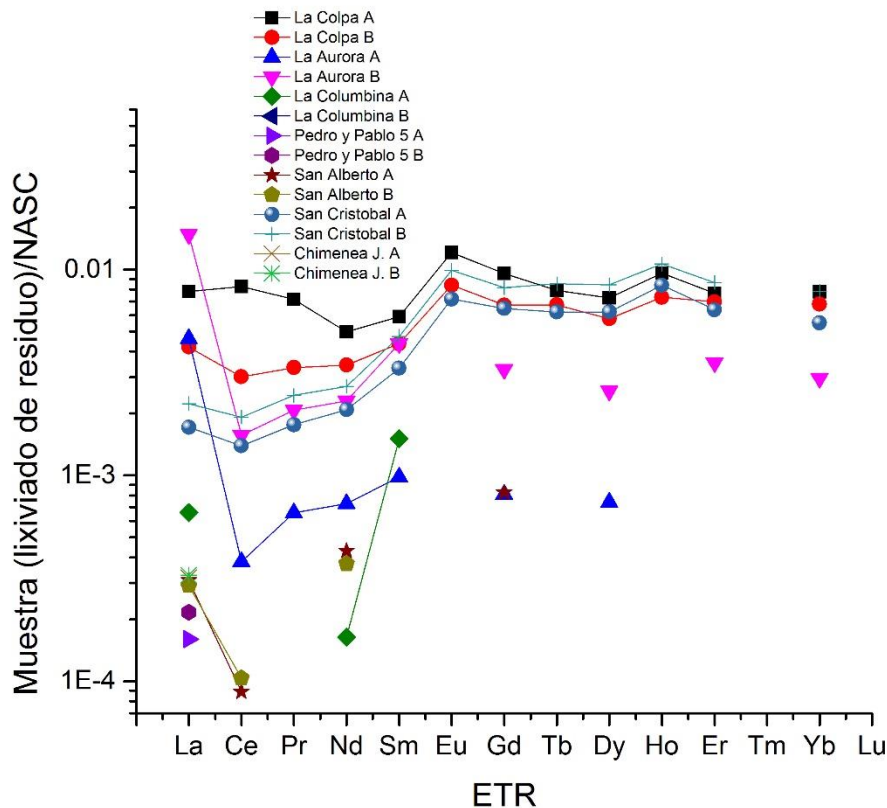


Figura 5.19. Patrones de ETR normalizados con NASC en las muestras de lixiviados de residuos mineros y sus duplicados.

Comparando los patrones de ETR de las aguas muestreadas con los patrones de rocas y residuos los de sus lixiviados, se puede concluir que las primeras se asocian con los lixiviados de residuos. Por ejemplo, las muestras de agua 7 y 15 (Tiro Ocote Sur y 11-MWMMR-344) tienen patrones similares a los de los terreros sólidos Tajo San Antonio y El Capricho y a los de lixiviados de terreros San Cristóbal y La Colpa. Esto se aprecia en la Figura 5.20. Todas estas muestras están enriquecidas en los ETRP, la mayoría tiene anomalía negativa de Ce y todas tienen una positiva de Eu. Sin embargo, no se puede aseverar que su origen sea este, ya que en realidad todas las muestras tienen diferentes patrones. Posiblemente no hay una correlación directa de patrones debido a que el agua es producto de una mezcla de agua que ha estado en contacto con roca mineralizada, así como con residuos mineros.

Tabla 5.8. Resultados de elementos de tierras raras en muestras de agua y sólidas.

Muestra		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣETR	Anom Ce	Anom Eu	ETRM/ETRL	ETRP/ETRL	
Mapa	Campo	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L					
IGL	3	LA LIBERTAD	<L.D.	0.0052	<L.D.	0.0066	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0118	NA	NA	NA	NA	
	6	EJIDO SAN ANTONIO	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0000	NA	NA	NA	NA	
	8	EL ÁLAMO SUPERFICIAL	0.0047	<L.D.	<L.D.	0.0075	<L.D.	0.0073	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0195	NA	NA	0.0000	0.0000
	10	ADOLFO DE LA PEÑA	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0000	NA	NA	NA	NA
	13	11-LCRC-330	0.0275	0.0426	<L.D.	0.0122	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0823	0.2476	4.1855	5.5647	14.7824
	14	11-MWMR-326A	0.0375	0.0700	0.0084	0.0311	0.0077	<L.D.	0.0089	<L.D.	0.0073	<L.D.	0.0047	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.1756	0.8610	0.0000	1.0748	0.3438
	15	11-MWMR-344	0.0193	0.0193	0.0150	0.0199	0.0188	0.0161	0.0162	0.0153	0.0147	0.0148	0.0160	0.0143	0.0149	0.0153	0.2299	NA	NA	0.0000	0.0000
	25	SAN JUAN DE LOS PLANES	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0000	NA	NA	0.0000	0.0000
	26	EJIDO JUAN DOMÍNGUEZ COTA 2	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0187	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0187	NA	NA	NA	NA
	27	EJIDO JUAN DOMÍNGUEZ COTA 1	0.0040	<L.D.	<L.D.	0.0053	<L.D.	0.0146	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0239	NA	NA	0.0000	0.0000
	Lixiviados de barrenos	07-PLRC-41 128.63-180.44 A	0.0058	<L.D.	<L.D.	0.0051	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0109	NA	NA	0.0000	0.0000
		07-PLRC-41 128.63-180.44 B	0.0183	0.0132	<L.D.	0.0088	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0403	NA	NA	0.0000	0.0000
		07-PLRC-66 34.14-40.23 A	0.0114	<L.D.	<L.D.	0.0074	0.0049	0.0671	0.0050	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0958	NA	61.5306	8.1215	0.0000
		07-PLRC-66 34.14-40.23 B	0.0076	<L.D.	<L.D.	0.0075	<L.D.	0.0569	0.0046	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0766	NA	NA	3.8923	0.0000
		08-PLRC-103 136.55-188.37 A	0.0269	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0269	NA	NA	NA	NA
		08-PLRC-103 136.55-188.37 B	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0000	NA	NA	NA	NA
		08-PLRC-103 74.07-116.73 A	0.0142	0.0217	<L.D.	0.0092	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0450	NA	NA	0.0000	0.0000
		08-PLRC-103 74.07-116.73 B	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0000	NA	NA	NA	NA
		10-PLDD-71 77.5-88.8 A	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0000	NA	NA	NA	NA
		10-PLDD-71 77.5-88.8 B	0.0082	0.0136	<L.D.	0.0079	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0297	NA	NA	0.0000	0.0000
		10-PLRC-202 177.39-285.6 A	0.0587	0.0966	0.0184	0.0737	0.0129	<L.D.	0.0126	<L.D.	0.0076	<L.D.	0.0044	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.2848	0.6410	0.0000	0.7309	0.1577
		10-PLRC-202 177.39-285.6 B	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0000	NA	NA	NA	NA
		11-VWP-1 110.34-162.15 A	0.0308	0.0917	0.0081	0.0352	0.0074	<L.D.	0.0089	<L.D.	0.0075	<L.D.	0.0049	<L.D.	0.0047	<L.D.	0.1991	1.2678	0.0000	0.9868	0.6782
		11-VWP-1 110.34-162.15 B	0.0050	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0050	NA	NA	NA	NA
	11-VWP-3A 113.39-157.58 A	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0064	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0064	NA	NA	0.0000	0.0000	
	11-VWP-3A 113.39-157.58 B	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0000	NA	NA	NA	NA	
	Lixiviados de terreros	La Aurora A	0.1476	0.0278	0.0052	0.0241	0.0056	<L.D.	0.0042	<L.D.	0.0043	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.2187	0.2183	0.0000	1.0431	0.0000
La Aurora B		0.4737	0.1143	0.0164	0.0760	0.0249	<L.D.	0.0170	<L.D.	0.0149	<L.D.	0.0120	<L.D.	0.0092	<L.D.	0.7584	0.2824	0.0000	1.2726	0.8101	
La Colpa A		0.2509	0.6050	0.0567	0.1646	0.0337	0.0145	0.0498	0.0071	0.0423	0.0096	0.0261	<L.D.	0.0242	<L.D.	1.2845	1.1044	NA	1.1105	0.5602	
La Colpa B		0.1347	0.2201	0.0264	0.1133	0.0249	0.0101	0.0350	0.0061	0.0335	0.0073	0.0237	<L.D.	0.0211	<L.D.	0.6561	0.8040	1.5491	1.7990	1.0493	
La Columbina A		0.0211	<L.D.	<L.D.	0.0054	0.0086	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0351	NA	NA	9.2203	0.0000	
La Columbina B		<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0000	NA	NA	NA	NA	
Pedro y Pablo 5 A		0.0051	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0051	NA	NA	NA	NA	
Pedro y Pablo 5 B		0.0069	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0069	NA	NA	NA	NA	
San Alberto A		0.0099	0.0065	<L.D.	0.0142	<L.D.	<L.D.	0.0043	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0349	NA	NA	1.5927	0.0000	
San Alberto B		0.0093	0.0076	<L.D.	0.0123	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0292	NA	NA	0.0000	0.0000	
San Cristobal A		0.0549	0.1017	0.0139	0.0689	0.0189	0.0086	0.0337	0.0056	0.0361	0.0084	0.0217	<L.D.	0.0171	<L.D.	0.3895	0.8009	1.5519	3.1754	1.6987	
San Cristobal B	0.0715	0.1402	0.0194	0.0894	0.0270	0.0119	0.0425	0.0077	0.0489	0.0107	0.0294	<L.D.	0.0243	<L.D.	0.5227	0.8210	1.5951	3.1343	1.7303		
1a C. chimenea los Juanes A	0.0102	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0102	NA	NA	NA	NA		
1a C. chimenea los Juanes B	0.0105	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0105	NA	NA	NA	NA		
ActLabs	4	TIRO SAN JOSÉ	0.0080	0.0160	0.0020	0.0160	0.0040	<L.D.	0.0050	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0575	0.0003	0.5072	1.9044	2.5735	
	7	TIRO OCOTE SUR	0.0260	0.0650	0.0120	0.0650	0.0220	0.0100	0.0260	0.0060	0.0300	0.0100	0.0200	<L.D.	0.0190	0.0030	0.3145	0.0008	1.8970	3.5094	3.2233
	13	11-LCRC-330	0.0370	0.0670	0.0040	0.0080	0.0010	<L.D.	0.0020	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.1230	0.0012	1.6040	0.5531	1.0623	
	21	SAN MARCOS LA YUQUITA	0.0030	0.0020	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0010	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0010	<L.D.	0.0120	0.0001	3.2081	5.4501	14.6019	
	26	EJIDO SAN ANTONIO	0.0050	0.0060	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0010	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0175	0.0002	3.2081	4.1165	10.3086	
	27	EJIDO JUAN DOMÍNGUEZ COTA 1	0.0080	0.0120	0.0020	0.0050	0.0030	<L.D.	0.0020	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0010	<L.D.	0.0365	0.0003	0.9261	1.8884	3.0036
	Barrenos	08-PLRC-80	22100	46800	5800	22200	4400	1280	4300	600	3600	700	1900	300	1500	200	115680	0.9003	1.3351	1.0374	0.7342
		07-PLRC-41	16700	39500	4900	19000	3900	970	3400	400	2400	500	1300	200	1000	200	94370	0.9511	1.2085	0.9317	0.6384
		08-PLRC-91	18500	36100	4800	18400	3900	1090	3700	500	3200	600	1800	300	1400	200	94490	0.8344	1.3018	1.1040	0.8737
	Terreros	EL OCOTE	28300	58700	7300	27400	5600	1270	4700	600	3200	600	1500	200	1100	200	140670	0.8895	1.1231	0.8915	0.4583
TAJO SAN ANTONIO		15300	34200	4800	20900	4800	1200	4800	700	4300	900	2400	400	1800	300	96800	0.8692	1.1342	1.4175	1.1595	
EL CAPRICHICO		15200	36500	5000	21700	5300	1550	5300	700	4700	1000	2500	400	1800	300	101950	0.9119	1.3268	1.4596	1.1207	

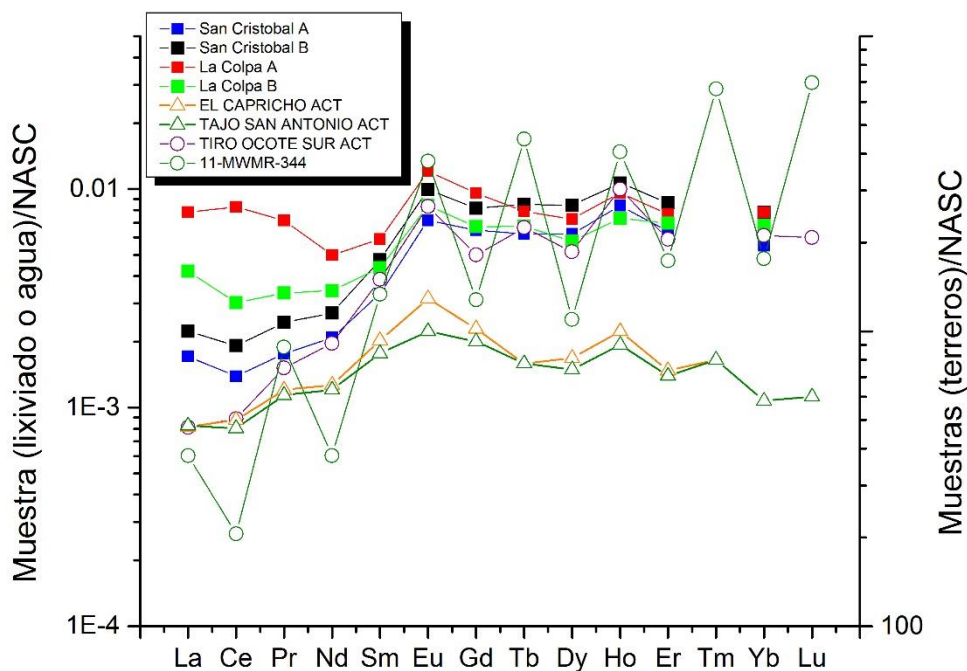


Figura 5.20. Comparación de patrones de ETR entre muestras de agua (círculos), terreros (triángulos) y lixiviados de terreros (cuadrados).

Dado que bajo las condiciones redox del agua subterránea el Eu sólo se encuentra en su estado Eu(III), las anomalías positivas de este elemento en algunas muestras de agua se deben a los patrones heredados de las rocas y/o residuos mineros con los que han tenido contacto, como es el caso de los lixiviados de residuos mineros (La Colpa, La Aurora y San Cristobal), el lixiviado de barreno 07-PLRC-66 o las muestras de agua naturales 4, 7, 11, 15 y 28. Esta anomalía se observa también en sedimentos muestreados a lo largo de los arroyos y ríos principales en toda la cuenca (Posada-Ayala, 2011). Por otro lado, las anomalías negativas (presentes en todas las demás muestras de agua), pueden deberse a un empobrecimiento controlado por la sorción del Eu(III) en arcillas como la caolinita (Olin, et al., 2007) o en oxihidróxidos de hierro como la goethita o hematita (Johannesson & Xiaoping, 1997). Las anomalías de cerio (negativas), presentes notoriamente únicamente en algunas muestras de lixiviados de residuos mineros probablemente están controladas por un incremento en el pH en los experimentos de lixiviación, en donde

la especie dominante a $\text{pH} > 8$ es Ce(IV) , que es menos soluble que el Ce(III) , estando presente predominantemente en fases sólidas.

5.6 Alternativas de tratamiento del agua subterránea

5.6.1 Intrusión salina

Debido al continuo avance de la intrusión salina en el área de Los Planes, es necesario tomar medidas para frenarla y disminuirla. Una alternativa a este problema es la disminución en el régimen de explotación del acuífero en la zona. Una manera de lograr esto es con la sustitución de los derechos en los aprovechamientos subterráneos en Los Planes por unos localizados aguas arriba, en la zona donde se planea la puesta en marcha de un complejo minero con una mina a cielo abierto, en San Antonio. De esta manera, se reubicarían algunos aprovechamientos subterráneos, disminuyendo la extracción en Los Planes y respetando la veda. Además, esto ahorraría los costos de una planta desalinizadora.

5.6.2 Contaminación antropogénica

El agua subterránea contaminada con arsénico y otros elementos potencialmente tóxicos provenientes de la lixiviación de residuos mineros y de fuentes naturales debe ser tratada para su consumo, principalmente en San Antonio, donde la contaminación es más grande y el consumo de agua de pozo es mayor (Colín-Torres, 2013). Existen diversos métodos de tratamiento como el sistema de medio de adsorción, intercambio iónico, coagulación-filtración, oxidación-filtración, entre otros (Environmental Protection Agency, 2014). Algunos de estos métodos, como la adsorción o el intercambio iónico, se pueden lograr mediante el uso de materiales que se encuentran naturalmente en la zona. Para esto es necesario hacer un estudio geológico y geoquímico para determinar si existen en el área materiales con potencial para remover los contaminantes. Sin embargo, el primer paso que se debe tomar para la atenuación de la contaminación, es detenerla desde su origen. De esta manera, es muy importante atender al tratamiento de los residuos históricos. Una alternativa para hacerlo es estabilizarlos. Esto se puede lograr cubriéndolos de la intemperie (e.g. con suelos impermeables), disminuyendo así la oxidación de los

sulfuros que liberan los contaminantes. De gran importancia, también, es el confinamiento de los residuos de los hornos de fundición, los cuales tienen una gran geodisponibilidad respecto al arsénico. Otra posibilidad es la re-explotación de los residuos que aún contienen mineral aprovechable, debiéndose estudiar entonces las leyes explotables y la factibilidad de esta opción.

En cuanto al agua contaminada con posible origen natural, es decir, que proviene de la disolución del material de acuífero o de fuentes hidrotermales, la única solución es su tratamiento con los métodos antes mencionados.

6. Conclusiones

Se identificaron seis familias de agua subterránea distribuidas en dos cuerpos de agua subterránea, separados por una falla. Se localizan en dos zonas de la Cuenca de San Juan de Los Planes, en San Antonio y en San Juan de Los Planes.

Se encontró un incremento de las concentraciones de cloruros y sodio en algunos pozos de Los Planes, distribuidos a lo largo de las fallas El Sargento y El Tecuán, por lo que se concluye que la intrusión salina ha avanzado aproximadamente 3.5 km por un flujo preferencial en las fallas. Con base en el índice RAS, existe un alto peligro por salinidad en las muestras de San Antonio por la alta concentración de sulfatos y magnesio, y en Los Planes por las altas concentraciones de cloruro y sodio, aunque el peligro por sodio es bajo. También se midieron altas concentraciones de nitrato y boro posiblemente provenientes del uso de fertilizantes en la zona agrícola. El boro también puede tener un origen hidrotermal.

Se identificaron posibles fuentes de contaminación por arsénico. En San Antonio, la lixiviación de los residuos mineros, en especial la arsenolita en los hornos de fundición y la arsenopirita en los terreros y en el material del acuífero es la principal causa de las altas concentraciones. En Los Planes, la disolución de arsenopirita intensificada por el incremento de la fuerza iónica, un aporte hidrotermal y una posible desorción de oxihidróxidos de hierro pueden dar origen a las concentraciones de arsénico en el agua subterránea. Los patrones de elementos de tierras raras indican que existió una interacción entre el agua subterránea y los residuos mineros.

6.1 Recomendaciones

Es necesario realizar un estudio hidrogeológico más detallado para verificar y comprender el comportamiento de los dos cuerpos de agua propuestos en este trabajo. El uso de isótopos estables y trazadores puede dar una idea del tiempo de residencia del agua en los acuíferos y así entender sus procesos. Asimismo, para comprobar la disolución y/o desorción del arsénico, es necesario realizar estudios con el material del acuífero en la zona de Los Planes (muestras de roca a

profundidad). Es de gran importancia gestionar los aprovechamientos en Los Planes para frenar el avance de la intrusión salina, ya que está afectando la calidad del agua para uso y consumo humano, así como para su uso para riego. Además, es importante tener un monitoreo regular para evaluar la calidad del agua.

Así mismo, se debe tratar el agua contaminada por métodos convencionales (adsorción, oxidación-adsorción, intercambio iónico, dilución, etc.) y estudiar la posibilidad de hacerlo con el material de la zona.

Por último, es de vital importancia frenar la contaminación antropogénica estabilizando los residuos mineros que se han identificado como el origen de este problema.

7. Fuentes de Información

Appelo, C. A. J. & Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Amsterdam: A. A. Balkema Publishers.

Aranda-Gómez, J. J. & Pérez-Venzor, J. A., 1988. Estudio geológico de Punta Coyotes, Baja California Sur. *Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Revista*, 7(1), pp. 1-21.

Armienta, M. A. & Segovia, N., 2008. Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, Volumen 30, pp. 345-352.

Armienta, M. A. y otros, 2001. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environmental Geology*, 40(4-5), pp. 571 - 581.

Briceño-Prieto, S. B., 2011. *Caracterización geoquímica de los megacrystales de yeso de Naica, Chihuahua y su relación con los procesos de interacción agua-roca*, México, D.F.: s.n.

Brookins, D. G., 1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements. En: B. R. Lipin & G. A. McKay, edits. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Chelsea(Michigan): Mineralogical Society of America, pp. 201-225.

Carrillo, A. & Drever, J. I., 1998. Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California, México. *Environmental Geology*, 35(4), pp. 251-257.

Carrillo-Chávez, A., Drever, J. J. & Martínez, M., 2000. Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio-El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, México. *Environmental Geology*, 39(11), pp. 1295-1303.

Cherry, J. A., Shaikh, A. U., Tallman, D. E. & Nicholson, R. V., 1979. Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *Developments in Water Science*, Volumen 12, pp. 373-392.

Christensen, T. H. y otros, 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, Volumen 45, pp. 165-241.

Colín-Torres, C. G., 2013. *Concentraciones urinarias de arsénico en habitantes de la cuenca hidrográfica de San Juan de Los Planes, BCS*, La Paz: UNAM.

Comisión Nacional del Agua, 2003. *Estudio de Caracterización de la Intrusión Salina en el Acuífero de Los Plaens, B.C.S.*, La Paz: s.n.

Comisión Nacional del Agua, 2009. *Actualización de la disponibilidad media anual de agua subterránea: Acuífero (0323) Los Planes, Estado de Baja California Sur*, La Paz: CONAGUA.

Comisión Nacional del Agua, 2012. *Disponibilidad natural media per cápita*. [En línea]

Available at: <http://www.conagua.gob.mx/atlas/ciclo12.html>

[Último acceso: Agosto 2013].

CONABIO, 2008. *Mapa de Climas*, s.l.: s.n.

Craw, D., Falconer, D. & Youngson, J. H., 2003. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. *Chemical Geology*, Issue 199, pp. 71-82.

Crini, G. & Badot, P.-M., 2010. Sorption processes and pollution: An introduction. En: G. Crini & P. Badot, edits. *Sorption processes and pollution*. Besançon: Université Franche-Comté.

Del Rosal- Pardo, A., 2003. *Recarga natural en la Cuenca de San Juan de Los Planes, Baja California Sur*, La Paz: Universidad Autónoma de Baja California Sur.

Deutsch, W. J., 1997. *Groundwater Geochemistry. Fundamentals and Applications to Contamination*. Boca Raton: Lewis Publishers.

Dixit, S. & Hering, J. G., 2003. Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environmental Science and Technology*, Volumen 37, pp. 4182-4189.

Duncan, T. & Shaw, T. J., 2003. The Mobility of Rare Earth Elements and Redox Sensitive Elements in the Groundwater/Seawater Mixing Zone of a Shallow Coastal Aquifer. *Aquatic Geochemistry*, 9(3), pp. 233-255.

Environmental Protection Agency, 2014. *Arsenic Trade Show*. [En línea] Available at: <http://cfpub.epa.gov/safewater/arsenic/arsenictradeshows/arsenic.cfm?action=Learn> [Último acceso: 27 03 2014].

Esparza-Hernández, L. D. & Morales-Casique, E., 1999. *Guía de muestreo de aguas subterráneas*, s.l.: CONAGUA - Subgerencia de Evaluación Modelación Hidrogeológica.

Espino-Ortega, V., 2014. *Afectación de suelos y sedimentos por la dispersión de los residuos mineros históricos del distrito minero San Antonio-El Triunfo, B.C.S.*, Ciudad de México: s.n.

Fetter, C. W., 2001. *Applied Hydrogeology*. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall.

Fletcher, J. M., Kohn, B. P., Foster, D. A. & Gleadow, A. J., 2000. Heterogeneous Neogene cooling and exhumation of the Los Cabos Block, southern Baja California: Evidence from fission-track thermochronology. *Geology*, 28(2), pp. 107-110.

Gromet, L. P., Dymek, R. F., Haskin, L. A. & Korotev, R. L., 1984. The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volumen 48, pp. 2469-2482.

Guo, C., Stetzenbach, K. J. & Hodge, V. F., 2005. Determination of 56 trace elements in three aquifer-type rocks by ICP-MS and approximation of the relative solubilities for these elements in a carbonate system by water-rock concentration ratios. En: K. H. Johannesson, ed. *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems*. Dordrecht: Springer, pp. 39-66.

Henke, K. R., 2009. Arsenic in Natural Environments. En: K. R. Henke, ed. *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, pp. 69-326.

INEGI, 2010. *Censo de Población y Vivienda 2010*. [En línea] Available at: http://www.inegi.org.mx/sistemas/consulta_resultados/iter2010.aspx?c=27329&s=est

[Último acceso: 8 Julio 2013].

INEGI, 2012. *Insumos digitales, Cartas temáticas 1:250000, geología*, s.l.: s.n.

INEGI, 2012. *Insumos digitales, Cartas topográficas 1:50000*, s.l.: s.n.

Johannesson, K. H., 2005. Preface. En: K. H. Johannesson, ed. *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems*. Dordrecht: Springer, pp. vii-viii.

Johannesson, K. H. & Xiaoping, Z., 1997. Geochemistry of the Rare Earth Elements in Natural Terrestrial Waters: A review of What is Currently Known. *Chinese Journal of Geochemistry*, 16(1), pp. 20-42.

Johannesson, K. H. & Zhou, X., 1999. Origin of middle rare earth element enrichment in acid waters of a Canadian High Arctic Lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1), pp. 153-165.

Kato, Y., Yamaguchi, K. E. & Ohmoto, H., 2006. Rare earth elements in Precambrian banded iron formations: Secular changes of Ce and Eu anomalies and evolution of atmospheric oxygen. En: S. E. Kesler & H. Ohmoto, edits. *Evolution of Early Earth's Atmosphere, Hydrosphere, and Biosphere--Constraints from Ore Deposits*. Boulder, Colorado: Geological Society of America, pp. 269-293.

López-Yee, L., 1995. *Condiciones geohidrológicas del Valle de los Planes, B.C.S., México*, La Paz, BCS: s.n.

Magdaleno-Rico, C. A., 2014. *Peligrosidad de los residuos mineros históricos del distrito minero San Antonio-El Triunfo en La Paz, Baja California Sur y Evaluación de generación de drenaje ácido a través de pruebas estáticas*, México, D.F.: s.n.

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005. *Atlas of Eh-pH diagrams*, s.l.: Geological Survey of Japan Open File Report No. 419.

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005. *Atlas of Eh-pH diagrams*, Tokio: Geological Survey of Japan.

Nava-Sánchez, E. H., 1994. *Sedimentología de la Cuenca San Juan de los Planes, Baja California Sur, México*, La Paz: s.n.

Niparajá y Guardianes del Agua, 2013. *Defendiendo La Sierra*. [En línea] Available at: http://www.defiendelasierra.org/MIN_PYTS/Caso_SAA_TF_L.pdf [Último acceso: Enero 2014].

Nordstrom, D. k., 2004. Modeling Low-temperature Geochemical Processes. En: J. I. Drever, ed. *Treatise on Geochemistry*. Oxford: Elsevier, pp. 37-72.

Olin, M. y otros, 2007. *Characterisation of Kaolinite and Adsorption*. [En línea] Available at: <http://www.posiva.fi/files/432/WR2007-82web.pdf>

Organización Mundial de la Salud, 2006. *Guías para la calidad del agua potable, Primer apéndice a la tercera edición, Volumen 1 Recomendaciones*, Ginebra: Organización Mundial de la Salud.

Ortega-Guerrero, M. A., 2009. Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 26(1), pp. 143-161.

Parkhurst, D. L. & Appelo, C. A., 1999. *User's guide to PHREEQC - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. s.l.:s.n.

Parkhurst, D. L. & Plummer, L. N., 1993. Geochemical Models. En: W. M. Alley, ed. *Regional Ground-Water Quality*. NY: Van Nostrand Reinhold, pp. 199-223.

Pérez-Briceño, A., 2009. *Elaboración de un modelo hidrogeológico de la cuenca San Juan de Los Planes, B.C.S., mediante el uso de un sistema de información geográfica (SIG) y un modelo digital de elevación (MDE)*, La Paz: Universidad Autónoma de Baja California Sur.

Posada-Ayala, I. H., 2011. *Geoquímica ambiental del distrito minero San Antonio, sedimentos de los arroyos de la cuenca de San Juan de Los Planes y plataforma continental de Bahía La Ventana, BCS, México*, La Paz: Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas.

Puy-Alquiza, M. J., 1992. *Caracterización Geológico-Estructural del Sistema de Falla San Juan de Los Planes y su Relación con las Unidades Litológicas Adyacentes, Baja California Sur, México*, La Paz: Universidad Autónoma de Baja California Sur.

Romero, F. M., Armienta, M. A. & González-Hernández, G., 2007. Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry*, 22(1), pp. 109-127.

Schaaf, P., Böhnelt, H. & Pérez-Venzor, J. A., 2000. Pre-Miocene palaeogeography of the Los Cabos Block, Baja California Sur: geochronological and paleomagnetic constraints. *Tectonophysics*, Volumen 318, pp. 53-69.

Schlumberger Water Services, 2010. *Fase 1- Delimitación y caracterización de recursos de agua, proyecto San Antonio, Baja California Sur, México*, Tucson: s.n.

Schlumberger Water Services, 2012. *Preliminary Results of Groundwater Modeling of Potential Impacts (Technical Memorandum)*, Tucson: s.n.

Secretaría de Salud, 1994. *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. s.l.:s.n.

Senior, L. A. & Sloto, R. A., 2006. *Arsenic, Boron, and Fluoride Concentrations in Groundwater in and Near Diabase Intrusions, Newark Basin, Southwestern Pennsylvania*, Reston, Virginia: USGS.

Servicio Geológico Mexicano, 1996. *Carta Geológico-Minera San Antonio F12-B13*, Pachuca: Secretaría de Economía.

Servicio Meteorológico Nacional, 2010. *Servicio Meteorológico Nacional*. [En línea] Available at:

http://smn.cna.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=42&Itemid=75

[Último acceso: 10 Agosto 2013].

Sposito, G., 2004. *The surface chemistry of natural particles*. Nueva York: Oxford University Press.

Šrámek, O. & Zeman, J., 2004. *Introduction to Environmental Hydrogeochemistry*. BRNO: Masaryk University.

Stumm, W. & Morgan, J. J., 1996. *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3era ed. Nueva York: John Wiley & Sons.

Tang, J. & Johannesson, K. H., 2006. Controls on the geochemistry of rare earth elements along a groundwater flow path in the Carrizo Sand Aquifer, Texas, USA. *Chemical Geology*, 225(1-2), pp. 156-171.

Webb, J. R., Sullivan, T. J. & Jackson, B., 2004. *Assesment of atmospheric deposition effects on national forests. Protocols for colletion of upplemental stream water and soil composition data for the MAGIC model*, Asheville: USDA Forest Service.

Wilcox, L. V., 1955. *Classification and Use of Irrigation Waters*. [En línea] Available at: http://www.ars.usda.gov/SP2UserFiles/Place/53102000/pdf_pubs/P0192.pdf [Último acceso: 2014].

World Health Organization, 1998. *Boron in Drinking-water*, Ginebra, Suiza: Organizaión Mundial de la Salud.

World Health Organization, 2005. *World Health Organization International*. [En línea] Available at: http://www.who.int/water_sanitation_health/gdwqrevision/nickel2005.pdf [Último acceso: Febrero 2014].

Xu, W. y otros, 2012. Arsenic desorption from ferric and manganese binary oxide by competitive anions: significance of pH. *Water Environment Research*, 84(6), pp. 521-528.

Ziegler-Rivera, F. R. A., 2014. *Ocurrencia natural del arsénico en el distrito minero San Antonio- El Triunfo*, Ciudad de México: s.n.

8. Apéndices

8.1 Matrices de correlación

Tabla 8.1. Matriz de correlación de parámetros en la CSJP

	Prof	T	Eh	Ox Dis	Ce	Ph	Presión	TDS	Sal	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	As (III)	As (V)	As total	B	Co	Cr	Mn	Ni	Si		
Prof	1.0																														
T	-0.1	1.0																													
Eh	-0.2	0.2	1.0																												
Ox Dis	0.3	-0.2	-0.2	1.0																											
Ce	0.0	0.0	0.4	-0.1	1.0																										
Ph	0.2	-0.2	-0.9	0.3	-0.3	1.0																									
Presión	0.0	-0.2	-0.2	-0.3	-0.1	0.0	1.0																								
TDS	-0.2	0.0	0.4	0.1	0.8	-0.2	-0.1	1.0																							
Sal	-0.2	0.1	0.5	0.0	0.8	-0.3	-0.2	0.8	1.0																						
Na ⁺	-0.2	0.2	0.0	0.2	0.1	0.0	-0.3	0.6	0.5	1.0																					
K ⁺	-0.2	0.2	0.4	-0.2	0.1	-0.3	0.0	0.0	0.5	0.1	1.0																				
Ca ²⁺	-0.2	0.2	0.2	-0.2	0.0	-0.3	0.3	-0.1	0.1	-0.2	0.5	1.0																			
Mg ²⁺	-0.2	0.0	0.7	-0.4	0.3	-0.7	0.2	0.4	0.5	0.1	0.6	0.3	1.0																		
Fe ³⁺	0.4	-0.1	0.3	0.2	0.5	-0.1	-0.3	0.3	0.2	-0.1	0.2	-0.3	0.5	1.0																	
Zn ²⁺	-0.5	0.1	0.4	-0.4	0.3	-0.5	0.3	0.0	0.0	-0.1	0.1	0.2	0.2	-0.2	1.0																
F ⁻	-0.1	0.2	0.5	-0.1	-0.1	-0.4	0.1	0.3	0.2	0.4	0.1	-0.1	0.6	0.1	0.0	1.0															
Cl ⁻	-0.1	0.1	0.5	0.0	0.4	-0.2	-0.1	0.3	0.7	0.2	0.8	0.3	0.5	-0.1	-0.2	0.4	1.0														
NO ₃ ⁻	0.1	-0.2	0.3	0.0	0.1	-0.3	-0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	-0.3	0.1	0.0	0.2	1.0													
SO ₄ ²⁻	-0.2	-0.1	0.4	-0.2	0.2	-0.4	0.0	0.2	0.2	0.0	0.4	0.1	0.6	0.6	0.4	-0.1	0.0	0.1	1.0												
HCO ₃ ⁻	-0.2	-0.1	0.5	-0.1	0.2	-0.4	0.0	0.2	0.2	0.1	0.3	-0.1	0.7	0.4	0.2	0.2	0.1	0.2	0.5	1.0											
As (III)	-0.1	0.1	0.0	-0.3	0.1	-0.1	0.2	0.1	0.0	-0.1	0.1	0.2	0.3	0.5	0.4	-0.1	-0.1	-0.1	0.4	0.0	1.0										
As (V)	-0.1	0.0	0.4	-0.1	0.3	-0.3	-0.1	0.3	0.2	0.0	0.2	0.0	0.6	0.7	0.3	0.1	-0.1	-0.1	0.8	0.6	0.5	1.0									
As total	-0.1	0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.2	0.0	0.3	0.2	0.0	0.2	0.0	0.5	0.7	0.3	0.0	-0.1	-0.1	0.8	0.4	0.8	0.9	1.0								
B	0.0	0.0	0.0	0.3	-0.2	0.1	-0.2	0.1	0.1	0.5	0.0	0.1	-0.1	0.0	-0.4	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	-0.2	-0.1	-0.2	1.0							
Co	-0.1	0.1	0.3	0.0	0.3	-0.3	-0.1	0.1	0.1	0.0	-0.1	0.0	0.2	0.5	0.3	-0.2	-0.3	-0.2	0.5	0.4	0.6	0.6	0.6	-0.5	1.0						
Cr	0.5	-0.4	0.8	0.1	0.2	-0.2	-0.4	-0.6	0.6	-0.5	0.7	0.3	0.3	-0.6	1.0	-0.1	0.7	0.1	0.2	0.1	-0.2	-0.7	-0.5	-0.4	-0.4	1.0					
Mn	-0.1	0.2	0.5	-0.4	0.2	-0.6	0.3	0.2	0.2	-0.1	0.7	0.7	0.6	-0.3	-0.4	0.6	0.7	0.9	0.2	0.5	-0.4	0.1	-0.1	0.5	-0.2	1.0	1.0				
Ni	-0.4	0.1	0.3	0.0	-0.1	-0.4	0.0	0.0	0.1	0.2	0.3	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.0	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.0	0.6	1.0			
Si	-0.3	0.0	0.2	-0.2	0.1	-0.1	0.2	-0.1	0.1	-0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	0.1	0.2	-0.4	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	-0.9	-0.1	1.0		

Buena correlación positiva
 ##### Buena correlación negativa
 1.0 Correlación r=1

Tabla 8.2. Matriz de correlación de parámetros vs. ETR en la CSJP. Sólo se presentan los elementos que tienen al menos cinco observaciones para correlacionar para tener un mejor grado de confiabilidad

	Prof	T	Eh	Ox Dis	CE	Ph	Presión	TDS	Sal	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻			
La	-0.5	-0.1	0.0	-0.2	0.5	0.0	0.3	0.5	0.5	0.4	-0.3	0.0	-0.2	-0.6	0.2	0.3	0.4	-0.4			
Ce	-0.4	-0.5	0.4	-0.7	-0.2	-0.5	0.3	-0.2	-0.2	0.0	0.7	0.7	0.7	0.2	-0.2	-0.3	0.1	0.5			
Pr	-0.2	0.4	0.1	-0.6	0.0	-0.3	0.2	0.0	0.0	0.4	0.4	0.2	0.1	-0.6	-0.8	0.7	0.8	0.8			
Nd	-0.6	-0.5	0.4	-0.4	0.1	-0.3	-0.1	0.2	0.1	0.3	0.6	0.7	0.6	-0.2	-0.5	0.1	0.5	0.6			
Sm	-0.3	-0.4	-0.4	0.1	0.1	0.5	-0.2	0.1	0.1	-0.3	-0.6	-0.5	-0.5	-0.1	0.7	-0.1	-0.4	-0.9			
Eu	-0.4	-0.8	-0.7	-0.1	-0.8	0.8	-0.1	-0.5	-0.5	0.7	-1.0	-0.9	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	0.8	-0.4			
Gd	-0.2	-0.2	-0.1	-0.3	0.0	-0.2	0.4	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.1	0.2	0.6	-0.2	-0.1	-0.1			
Yb	-0.1	-0.5	-0.4	-0.8	-0.4	0.0	0.4	-0.4	-0.4	-0.3	0.4	0.3	0.2	0.4	0.9	-0.3	-0.4	-0.2			
ΣETR	0.0	0.3	0.2	0.1	0.1	-0.1	-0.6	0.1	0.1	0.0	-0.2	0.1	0.0	0.2	0.6	0.4	0.2	-0.4			
	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	As (III)	As (V)	As total	B	Co	Cr	Mn	Ni	Si	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	ΣETR	
La	-0.4	-0.3	0.3	-0.3	-0.1	-0.2	-0.2	-1.0	-0.3	-0.2	0.7	1.0									
Ce	0.6	0.5	-0.1	0.4	0.3	0.3	0.2	1.0	0.6	0.6	-0.2	-0.4	1.0								
Pr	-0.4	-0.3	-0.3	-0.5	-0.5	0.5	-0.8	#DIV/0!	0.5	0.4	-0.3	0.1	0.4	1.0							
Nd	0.4	0.3	-0.4	0.2	0.0	0.0	-0.1	#DIV/0!	0.6	0.4	0.0	-0.2	0.8	0.5	1.0						
Sm	-0.2	-0.2	0.7	0.0	0.2	-0.7	0.6	#DIV/0!	-0.7	-0.5	0.9	0.8	-0.7	-0.5	-0.7	1.0					
Eu	-0.9	-1.0	-0.4	-0.4	-0.4	-0.2	-0.8	#DIV/0!	#DIV/0!	-0.5	0.4	0.9	-1.0	1.0	0.6	-1.0	1.0				
Gd	0.2	0.3	0.9	0.2	0.5	-0.6	0.8	1.0	0.4	0.2	0.4	0.5	-0.2	-0.1	-0.5	0.8	-1.0	1.0			
Yb	0.2	0.4	1.0	0.2	0.5	-0.3	0.8	#DIV/0!	0.7	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1	-0.5	0.6	-1.0	0.9	1.0		
ΣREE	-0.3	0.0	0.3	0.0	0.1	-0.3	-0.3	-0.3	-0.4	0.1	0.2	0.3	-0.6	-0.5	-0.7	1.0	-0.5	0.3	0.1	1.0	

Buena correlación positiva
 ##### Buena correlación negativa
 1.0 Correlación r=1

6.2 Índices de saturación

Tabla 8.3. Índices de saturación de algunos minerales obtenidos con PHREEQC 3 (Parkhurst & Appelo, 1999).

Muestra		Índices de saturación											
Mapa	Campo	Aragonita	Arsenolita	As2O5	As (nativo)	Arsenopirita	Calcita	Diópsida	Dolomita	Fluorita	Forsterita	Goethita	Yeso
San Antonio	1 EL PARRALITO	0.59	-14.1		-31.46		0.74	-1.1	1.82	-2.4	-5.69	8.09	-1.7
	2 BICHARRERA SAN ANTONIO	-0.76					-0.61	-6.3	-1.17	-1.82	-11.31	6.34	-1.01
	3 LA LIBERTAD	-0.39	-10.23	-30.32	-14.4	-204.39	-0.25	-4.64	-0.35	-1.88	-9.35	3.52	-1.15
	4 TIRO SAN JOSE	0.34	-8.18	-31.85	-10.58	-204.43	0.48	-1.98	1.24	-2.2	-6.52	4.44	-1.47
	5 TIRO SANTA CRUZ	0.05	-12.1	-32.88	-14.51		0.19	-2.82	0.88	-2.36	-7.05		-1.45
	6 EJIDO SAN ANTONIO		-10.53	-34.9	-11.86								
	7 TIRO OCOTE SUR	-0.41	-8.61	-26.12	-15.56	-207.1	-0.27	-6.57	-0.07		-10.75	3.68	-0.52
	8 EL ALAMO SUPERFICIAL	0.46	-11.55	-34.38	-13.02	-205.74	0.61	-0.93	1.69	-2.33	-5.19	5.24	-1.53
	9 AGUAJITO DE MORENO	-0.09	-14.11		-29.07		0.05	-4.02	0.32	-1.31	-8.6	7.94	-0.94
	10 ADOLOFO DE LA PEÑA	-0.58	-10.58	-31.34	-14.2	-203.82	-0.43	-3.69	-0.3	-2.26	-8.05	3.81	-1.33
	11 DAM OLD SUPERFICIAL	0.35	-9.44	-31.21	-12.98		0.5	-2.4	1.47	-1.97	-6.76		-1.16
	12 10-MWRC-313	-1.41	-12.31	-31.01	-16.27		-1.27	-7.71	-1.94	-1.81	-11.97		-1.76
	13 11-LCRC-330	-0.48	-10.23	-29.61	-14.66	-202.33	-0.34	-5.39	-0.23	-1.74	-9.63	3.08	-1.13
Los Planes	14 11-MWMR-326A	0.27	-11.94	-34.17	-13.3	-206.35	0.41	-1.63	1.32	-2.44	-5.76	5.1	-1.51
	15 11-MWMR-344	-0.35	-11.9	-32.76	-14.04		-0.22	-2.21	-0.27	-2.47	-6.6		-2.3
	16 EJIDO SAN LUIS	-0.28	-13.61	-33.23	-16.34		-0.14	-4.25	-0.15	-2.47	-8.61		-2.61
	17 RANCHO EL RETIRO	-0.28	-12.84	-32.63	-15.59		-0.14	-3.56	-0.05	-2.27	-7.88		-2.52
	18 RANCHO SAN LUIS	-0.17					-0.03	-3.02	0.13	-2.32	-7.42		-2.66
	19 RANCHO DE RODOLFO COTA ARAUJO	-0.52					-0.38	-4.11	-0.48	-1.81	-8.37	8.09	-2
	20 RANCHO EL BAJIO	-0.18		-33.97			-0.05	-2.55	0.35	-2.54	-6.34		-2.38
	21 SAN MARCOS LA YUQUITA	-0.66		-33.77			-0.52	-3.64	-0.85	-2.75	-8.06		-3.03
	22 EJIDO SAN VICENTE GRUPO 4	-0.47					-0.33	-4.39	-0.33	-1.94	-8.74	7.56	-1.48
	23 EJIDO SAN VICENTE DE LOS PLANES G2	-0.37	-13.08		-30.05		-0.23	-2.88	-0.18	-2.04	-7.22		-2.13
	24 RANCHO DE NATALY	-0.22		-33.34			-0.08	-3.51	0.27	-1.88	-7.66		-1.23
	25 SAN JUAN DE LOS PLANES	-0.28	-12.51	-33.96	-14.32	-207.55	-0.14	-2.68	0.07	-2.62	-6.96	5.53	-2.9
	26 EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 2	-0.56	-11.05	-31.04	-15.06	-206.09	-0.42	-4.03	-0.62	-1.65	-8.81	4.54	-1.24
	27 EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 1	-0.35	-12.52	-30.47	-16.96		-0.2	-3.9	-0.13	-2.06	-8.37		-1.85
	28 LA VENTANA	-0.09					0.05	-2.31	0.66	-2.43	-6.55		-1.38
	29 EL SARGENTO	0.49	-14		-30.95		0.64	-0.94	1.54	-2.05	-5.99	8	-1.59

Muestra		Índices de saturación										
Mapa	Campo	Halita	Hematita	Jarosit(ss)	Jarosit-K	Jarosit-Na	Jarosit-H	Magnesita	Magnetita	Cuarzo	Siderita	Talco
San Antonio	1 EL PARRALITO	-6.74	18.17	-4.22	-4.47	-6.69	-12.36	0.51	18.41	0.32	-1.82	3.5
	2 BICHARRERA SAN ANTONIO	-6.75	14.65	-3.94	-4.67	-7.1	-11.51	-1.11	14.55	0.41	-0.97	-4.61
	3 LA LIBERTAD	-6.86	9.06	-14.44	-14.54	-16.71	-21.05	-0.68	9.81	0.31	-0.63	-2.16
	4 TIRO SAN JOSE	-6.71	10.89	-14.19	-13.98	-16.26	-21.32	0.17	13.51	0.28	0.67	1.97
	5 TIRO SANTA CRUZ	-6.18						0.1		0.24		1
	6 EJIDO SAN ANTONIO									0.36		
	7 TIRO OCOTE SUR	-6.42	9.36	-10.86	-10.96	-13.43	-17.56	-0.38	9.62	0.08	-0.25	-4.81
	8 EL ALAMO SUPERFICIAL	-6.66	12.49	-12.75	-12.64	-14.66	-20.29	0.5	15.65	0.18	0.81	3.76
	9 AGUAJITO DE MORENO	-6.08	17.89	-0.85	-0.73	-3.11	-7.89	-0.31	18.83	0.26	-0.47	-1.19
	10 ADOLOFO DE LA PEÑA	-6.62	9.62	-14.03	-14.16	-16.23	-21.16	-0.45	10.78	0.35	-0.64	-0.07
	11 DAM OLD SUPERFICIAL	-6.09						0.4		0.24		1.64
	12 10-MWRC-313	-6.52						-1.27		0.34		-6.1
	13 11-LCRC-330	-5.41	8.19	-14.78	-14.56	-16.77	-21.09	-0.48	8.45	0.18	-0.81	-2.99
Los Planes	14 11-MWMR-326A	-6.37	12.23	-12.72	-12.29	-14.3	-19.45	0.32	15.25	0.14	0.81	2.68
	15 11-MWMR-344	-6.42						-0.65		0.11		1.26
	16 EJIDO SAN LUIS	-7.08						-0.6		-0.05		-2
	17 RANCHO EL RETIRO	-6.83						-0.51		0.05		-0.74
	18 RANCHO SAN LUIS	-7.02						-0.43		0.11		0.08
	19 RANCHO DE RODOLFO COTA ARAUJO	-6.23	18.22	-3.2	-2.76	-4.44	-9.01	-0.69	19.17	0.09	-0.98	-1.43
	20 RANCHO EL BAJIO	-6.01						-0.2		-0.14		0.89
	21 SAN MARCOS LA YUQUITA	-7.3						-0.92		0.09		-0.85
	22 EJIDO SAN VICENTE GRUPO 4	-5.73	17.14	-3.28	-3.12	-4.74	-9.46	-0.59	17.76	0.19	-1	-1.66
	23 EJIDO SAN VICENTE DE LOS PLANES G2	-6.17						-0.54		0.15		0.49
	24 RANCHO DE NATALY	-5.24						-0.24		0.1		-0.29
	25 SAN JUAN DE LOS PLANES	-6.94	13.08	-13.61	-13.4	-15.12	-20.37	-0.38	16.28	0.1	0.83	0.84
	26 EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 2	-5.63	11.08	-11.73	-11.98	-13.45	-18.79	-0.78	12.75	0.4	-0.05	-1.04
	27 EJIDO JUAN DOMINGUEZ COTA 1	-5.31								0.23		-0.95
	28 LA VENTANA	-4.35						0.01		0.32		1.9
	29 EL SARGENTO	-5.26	17.99	-3.53	-3.59	-5.32	-11.61	0.33	18.31	0.72	-1.56	3.99