

## ARSÉNICO EN AGUAS DE USO POTABLE Y CONTROL DE CALIDAD DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS EN ZIMAPÁN, HIDALGO; MÉXICO.

Julián Núñez Benítez<sup>1</sup>, Luis Enrique Ortiz Hernández<sup>1</sup>, Xavier Font Cisteró<sup>2</sup> y Manuel Viladevall Sole<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5; Ciudad Universitaria. C. P. 42184 Ext. 2280. Mineral de la Reforma, Pachuca Hidalgo. México.

Email: hidrosubterranea@yahoo.es, hidrogeolo\_1602@yahoo.es

<sup>2</sup> Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica. Facultad de Geología. Universidad de Barcelona, Zona Universitaria de Pedralbes 08028. Barcelona, España

### INTRODUCCIÓN

La contaminación por As en agua de uso potable, es una preocupación medio ambiental a nivel mundial. El As encontrado en las aguas analizadas de los aprovechamientos que fueron seleccionados en su momento, es probable que se deba a las formaciones geológicas existentes en esta zona minera. El agua cae en forma de precipitación, y ésta se infiltra por las diferentes capas del subsuelo por donde circula, teniendo un intercambio iónico con minerales como: arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), rejalgar ( $\text{AsS}$ ), oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), loellingita ( $\text{FeAs}_2$ ), tennantita ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ) entre otros [Cardenas, 1992, Burriel et al, 1994, Núñez, 1999]. El sistema acuífero subterráneo de Zimapán, única fuente de suministro de agua para los habitantes de Zimapán, se han reportado por diferentes autores la presencia de As en el agua de uso potable [Armienta y Rodríguez, 1993 y 1995; Ramos, 1996; García, 1997; Núñez, 1999; Romero, 2000; Méndez, 2001; Núñez 2004]. Los estudios no se expresan que en la normativa mexicana el As está incluido, por lo general no lo incluyen frecuentemente en su determinación analítica, como tampoco el Pb, Sb y de otros metales. Las mediciones periódicas de estos metales, no se cumplían, pero a partir del cierre del pozo el Muhí (1998), se ha iniciado en diferentes estudios el monitorio del agua potable. La detección tanto de As y Sb en varios de los pozos de abastecimiento [Núñez, 1999] fue motivo de interés para las autoridades locales de Zimapán y estatales. Las fuentes potenciales de origen, pueden formular una dificultad sobre la hipótesis del origen de los contenidos de As y de Sb. La cercanía con zonas mineralizadas y la relación que puede existir entre las rocas sedimentarias marinas que alojan una mineralización y el acuífero subterráneo, permiten suponer el origen natural del arsénico. Asimismo, la presencia de relaves (jales) mineros, plantas de beneficio y hornos de fundición hacen pensar que el As y el Sb pueden ser de origen antropogénico. El As se ha encontrado en un número grande de fuentes de aguas subterránea en México. En algunas regiones de los estados, se muestran pozos en México, donde la concentración de As se presenta con valores mayores que 0.05 mg/l; y alcances más de 1.0 mg/l en algunas fuentes de suministro de agua para consumo humano como se muestra en la figura 1.



Figura 1. Mapa de México mostrando localidades con valores de Arsénico en aguas subterráneas.

Las muestras son tomadas en pozos profundos, pozos abiertos y manantial. Los resultados y valores que se presentan en este resumen corresponden a un sólo muestreo que se realizó en mayo del 2002, en la época estacional de estiaje. Concentraciones en el agua 1 mg/l = 1 ppm 1 µg/l = 1 ppb

## METODOLOGÍA

En la región de Zimapán, fueron seleccionados 30 puntos de agua, para el control de la calidad del agua subterránea, siendo monitoreados desde 1996 al 2002 como se muestra en figura 2. En campo se midió los siguientes parámetros: temperatura, pH, conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos y se ubicaron los puntos de muestreo con un GPS. En cada punto se tomaron dos sub-muestras de agua: una en botellas polietileno de 250 mililitros de capacidad y la otra muestra en tubos de ensayo de 10 mililitros de capacidad con tapones herméticos, estas fueron filtradas y acidificadas *in situ* con ácido nítrico Merck de calidad analítica al 1% hasta conseguir pH menor de 2 y todas las muestras fueron conservadas a 4 °C. Los análisis químicos de las muestras se realizaron en los Laboratorios de los Servicios Científicos-Técnicos de la Universidad de Barcelona, España. La determinación de aniones se realizó mediante Cromatografía iónica, cationes se ejecutó mediante Espectrometría de Masas de Plasma Acoplado Inductivamente, los bicarbonatos se obtuvieron por Volumetría ácido-base y los elementos traza como: Se, As, Sb, Cd, Ba, S y otros se determinaron mediante Plasma de Inducción Acoplada.

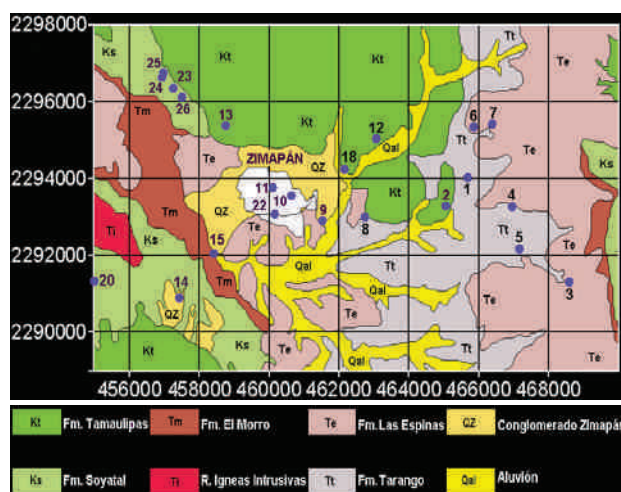


Figura 2. Mapa geológico e hidrográfico la región de Zimapán y la localización de los puntos de muestreo del acuífero de Zimapán.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los análisis incluyen elementos mayoritarios, como: aniones cationes y elementos trazas. Los iones mayoritarios que rebasan los límites máximos permitidos en la calidad del agua de uso de bebida, se resume en las muestras siguientes: 14 (452.3 mg/l), 15 (644.0 mg/l) y 25 (778.0 mg/l) con  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 24 (19.0 mg/l), 28 (17.5 mg/l) y 29 (14.3 mg/l) con  $\text{K}^+$ ; 15 (287.8 mg/l) y 25 (239.5 mg/l) con  $\text{Ca}^{++}$  y 1 (62.0 mg/l)  $\text{Mg}^{++}$ . Con respecto a los iones minoritarios y a trazas superan las concentraciones máximas permisibles en las muestras: 11 (70.6  $\mu\text{g/l}$ ), 13 (136.0  $\mu\text{g/l}$ ), 15 (41.0  $\mu\text{g/l}$ ) y 20 (28.7  $\mu\text{g/l}$ ) con Sb; 12 (255.1  $\mu\text{g/l}$ ) con Zn; 11 (370.3  $\mu\text{g/l}$ ) con Fe; 3 (59.7  $\mu\text{g/l}$ ), 13 (50.1  $\mu\text{g/l}$ ), 24 (1038.0  $\mu\text{g/l}$ ) y 29 (929.0  $\mu\text{g/l}$ ) con Mn; 2 (67.5  $\mu\text{g/l}$ ), 8 (57.8  $\mu\text{g/l}$ ), 9 (47.1  $\mu\text{g/l}$ ), 10 (72.0  $\mu\text{g/l}$ ), 11 (399.0  $\mu\text{g/l}$ ), 13 (408.0  $\mu\text{g/l}$ ), 14 (38.3  $\mu\text{g/l}$ ), 15 (127.00  $\mu\text{g/l}$ ), 18 (58.1  $\mu\text{g/l}$ ), 20 (38.8  $\mu\text{g/l}$ ), 22 (27.1  $\mu\text{g/l}$ ) y 24 (49.4  $\mu\text{g/l}$ ) con As. Además, se puede observar en las muestras: 12 (13.8  $\mu\text{g/l}$ ), 19 (19.8  $\mu\text{g/l}$ ), 21 (10.7  $\mu\text{g/l}$ ), 28 (12.4  $\mu\text{g/l}$ ) y 29 (14.5  $\mu\text{g/l}$ ) que sobrepasan de As el límite mínimo o nivel guía. En México se ha iniciado la reducción y modificación de las concentraciones máximas permitidas de As en la Calidad del Agua de uso Potable para la norma NOM-127-SSA1-1996.

En la tabla 1 se indican los límites y los valores guías de arsénico en diferentes medios y para agua de bebida por distintos organismos. A partir de los valores de las concentraciones de arsénico de las muestras analizadas de las aguas subterráneas, se realizaron los cálculos de los parámetros estadísticos básicos como se muestran en la tabla 2.

Tabla 1. Límites y valores guías de arsénico en diferentes medios y para agua de uso potable

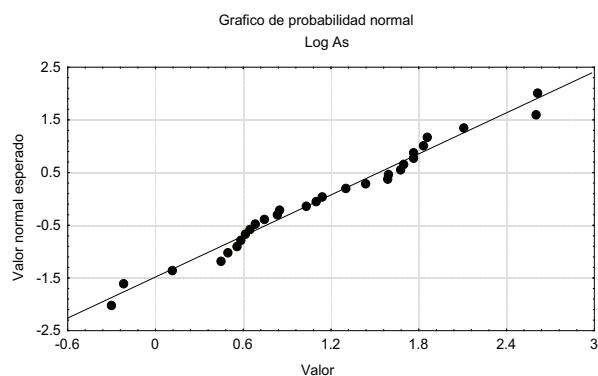
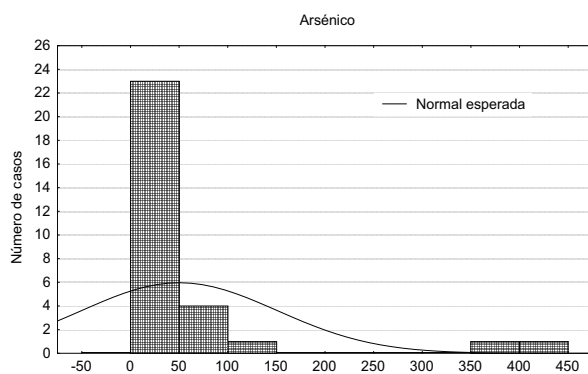
Valores Internacionales		
Organización Mundial de la Salud (OMS)	Valor Guía Provisional	10 µg/L
Agencia de Protección Ambiental U. S. (USEPA)	Nivel Máximo de Contaminación	50 µg/L
Comunidad Económica Europea (CEE)	Concentración Máxima Admisible	50 µg/L
Norma Oficial Mexicana		
NOM 127-SSA1-1996	Concentración Máxima	0.05 mg/L
NOM 127-SSA1-2000	Concentración Máxima	0.045 mg/L
NOM 127-SSA1-2005	Valor recomendado	0.025 mg/L
NOM 127-SSA1-2006	Valor que sugiere como LMP	0.010 mg/L

Tabla 2. Resumen de los parámetros estadísticos básicos de las muestras del acuífero de Zimapán.

	Media	Mediana	Mínimo	Máxima	Varianza	Desviación estándar	Asimetría	Curtois
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (mg/l)	108.11	39.70	4.70	778.00	3514.62	187.12	2.74	7.01
K <sup>+</sup> (mg/l)	4.52	2.41	0.69	18.98	24.03	4.90	1.87	2.88
Ca <sup>++</sup> (mg/l)	98.17	92.86	16.79	287.80	3542.78	59.52	1.51	3.11
Mg <sup>++</sup> (mg/l)	19.47	15.32	3.79	62.01	188.15	13.72	1.30	1.87
As (µg/l)	50.32	13.10	0.50	408.00	10067.10	100.33	3.18	9.74
Sb (µg/l)	10.04	0.80	0.10	136.00	793.36	28.17	3.70	14.62
Mn (µg/l)	72.53	1.60	0.40	1038.00	61734.42	248.46	3.66	12.33
Fe (µg/l)	33.89	18.70	5.00	370.30	4590.09	67.75	4.66	22.75
Zn (µg/l)	30.50	14.50	2.50	255.10	2369.96	48.68	3.77	16.21

Con los valores de arsénico se han construido un histograma de frecuencias y un gráfico de probabilidad (figuras 3 y 4). En figura 3 se distinguen dos poblaciones: la primera, muy numerosa, con valores de concentraciones bajas a elevadas entre un rango de 0.0 a 150.0 µg/l; la segunda, con valores que oscilan entre 350.0 y 450.0 µg/l que pertenecen a muestras contaminadas.

En las figuras 3 y 4 se distinguen 4 poblaciones: la primera, muy numerosa, que son concentraciones bajas 0.0 a 50.0 µg/l, la segunda con valores medios de 50.0 a 100.0 µg/l, la tercera con contenidos de medios a elevados de 100.0 a 150.0 µg/l y cuarta con valores muy elevados que oscilan entre 350.0 y 450.0 µg/l que pertenecen a muestras contaminadas por arsénico.



Figuras 3 y 4. Histograma de frecuencias y gráfico de probabilidad normal del As (µg/l) del acuífero de Zimapán

Las concentraciones del arsénico se presentan en la figura 5 en una distribución espacial. En el mapa, se observan que las concentraciones más elevadas entre 0.058 y 0.41 mg/l, se encontraron en la ciudad de Zimapán y alrededores (El Detzani, Zimapán No. 5, San Miguel, Zimapán No. 2, El Muhí y Barranca de los Molinos). Estos valores elevados de arsénico se hallan fuera de los límites máximos permitidos de 0.050 mg/l por la Norma Oficial Mexicana [NOM-127-SSA-1996]; y si consideramos los cambios de la norma vigente del 2005, el valor de As es 0.025 mg/l y comparadas con otras normas de otros países y organismos internacionales, se puede deducir que el agua ésta contaminada con arsénico. Y por tanto el agua del acuífero de Zimapán no es apta para su consumo. La elevada concentración de arsénico en las aguas, puede estar relacionada con los depósitos de los relaves (jales) producto del beneficio de los minerales y de los residuos de escorias derivados de la fundición (antropogénica). Otra fuente, a considerar son las mineralizaciones de sulfuros relacionados con cuerpos intrusivos y diques que se tienen presentes en acuífero de Zimapán. El contenido de arsénico esta muy relacionado con las rocas carbonatadas de ambiente marino (origen natural). También se observó que a medida que se encuentran distantes los puntos de muestreo del área de Zimapán (zona contaminada), disminuye su contenido de arsénico en las aguas subterráneas, en valores medio elevados entre 0.020 y 0.049 mg/l. En algunos de los pozos (El Barrón y Zimapán No. 3) están en los límites máximos tolerables de 0.050 mg/l de arsénico. Las bajas concentraciones de arsénico de 0.015 mg/l, en general se muestran en las zonas de recarga, que puede considerarse como el fondo geoquímico de área de estudio.

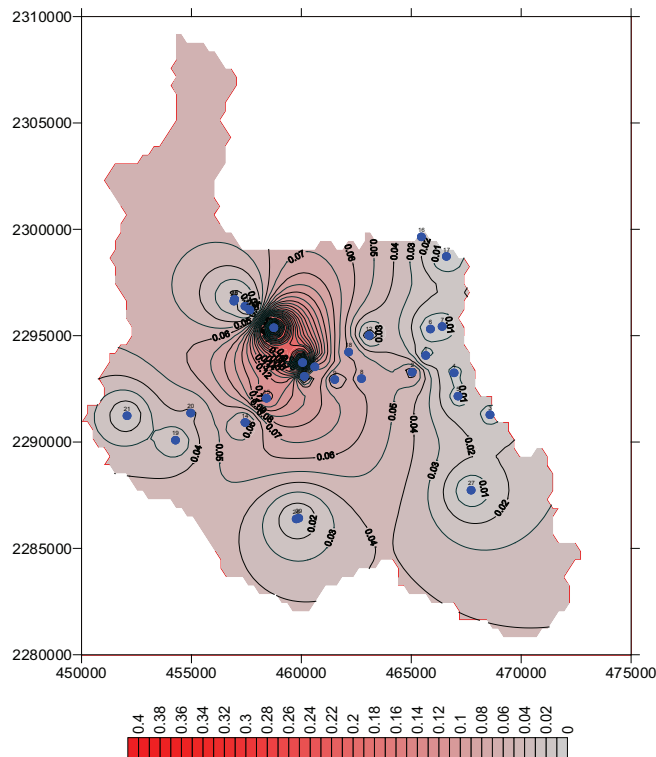


Figura 5. Mapa de distribución espacial del arsénico (mg/l) de las aguas subterráneas del acuífero de Zimapán.

Los valores se incrementan progresivamente hacia el centro de la población de Zimapán, donde se presenta una fuerte anomalía del contenido de arsénico, provocada por la presencia de los relaves mineros y por una actividad antropogénica. Características toxicológicas del arsénico. La toxicidad y grado de afectación por ingestión de agua con altos contenidos de As, en México es conocido desde la década de los años 60's. En aguas superficiales con alto contenido de oxígeno, la especie más común es el arsénico con estado de oxidación +5 ( $As^{+5}$ ) y en condiciones de reducción generalmente en aguas subterráneas, predomina el arsénico con estado de oxidación +3 ( $As^{+3}$ ), pero también puede existir el  $As^{+5}$ ; siendo el  $As^{+3}$  más tóxico que el  $As^{+5}$ . Los efectos de toxicidad por arsénico en el ser humano, pueden ser: *toxicidad aguda* es el resultado de la ingesta de aguas contaminadas con un alto contenido de As en un tiempo corto y la *toxicidad crónica* es consecuencia de ingerir aguas contaminadas con cantidades pequeños de As en un largo plazo de tiempo. Por exposición crónica al As, el cáncer (hígado, riñón y vejiga) es el más demoledor para el ser humano. Algunos síntomas de intoxicación aguda y crónica por ingesta de As, como son: dolor abdominal,

vómitos, diarrea, dolor muscular, aparición de erupción cutánea, dérmicos como queratosis e hiperqueratosis en las palmas de las manos y en las plantas de los pies, lo que da como origen a la enfermedad llamada de los “pies negros”. Además se pueden incluir discromías en espalda y parestesia de las extremidades. Otros síntomas son disfunción renal, cardiovasculares, encefalopatía y cefaleas [Leonard, 1991; Gorby, 1994; Morton y Chen, 1999]. Por avances en la investigación y estudios realizados sobre la toxicología del arsénico, puede establecerse una correlación entre la exposición crónica del As y con cierto tipo de cáncer en los seres humanos [Chen, 1999]. En los últimos años, países industrializados tienden a reducir los límites máximos permitidos de arsénico en aguas de uso potable, debido al riesgo carcinogénico para el ser humano; en la piel y algunos órganos internos (pulmón, hígado, riñón y vejiga).

## CONCLUSIONES

La mineralización que presentan las muestras de aguas del sistema acuífero de Zimapán va de medio a medio elevado, con conductividades entre 198.0 y 974.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , así en algunas muestras de aguas de pozos contaminados presentan los valores más elevados de 1700.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y en pozos norias (abiertos) cercanos a los jales pueden alcanzar valores hasta 1485.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

El origen de las altas concentraciones de As que se determinaron en las muestras de aguas del acuífero de rocas carbonatadas son: a) Origen Natural, por las formaciones carbonatadas marinas, por la presencia de los cuerpos intrusivos que han generado zonas mineralizadas que contienen sulfuros (arsenopirita, pirita y calcopirita) y por las sulfosales. b) Actividad Antropogénica, por estar relacionada con la actividad minera, como son los procesos de una planta de benéfico, especialmente por la generación los relaves.

Fue posible analizar el comportamiento del arsénico con relación a otros parámetros y metales pesados, y los principales contaminantes detectados en las muestras de aguas subterráneas son:  $\text{SO}_4^{=}$ , el 63 % de las muestras superan el nivel guía de 25 mg/l y tres muestras superan el valor de concentración máxima de 250 mg/l; ión K, el 10 % de las muestras superan el nivel máximo de 12 mg/l; ión  $\text{Ca}^{++}$ , El 40 % de las muestras superan el nivel guía de 100 mg/l y el 7% de las muestras superan el valor de concentración máxima de 200 mg/l; ión  $\text{Mg}^{++}$ , el 17 % de las muestras superan el nivel guía de 30 mg/l y una muestra supera el valor de concentración máxima de 50 mg/l; el Sb, el 13 % de las muestras superan el valor de concentración máxima de 10  $\mu\text{g}/\text{l}$ ; el Zn, el 3 % de las muestras superan el nivel guía de 100  $\mu\text{g}/\text{l}$ ; el Fe, una muestra supera el valor guía de 50  $\mu\text{g}/\text{l}$  y una muestra supera el valor de concentración máxima de 200  $\mu\text{g}/\text{l}$ ; el Mn, una muestra supera el nivel guía de 20  $\mu\text{g}/\text{l}$  y el 13 % de las muestras superan el valor de concentración máxima de 50  $\mu\text{g}/\text{l}$ ; el As, el 33 % de las muestras superan el nivel guía de 10  $\mu\text{g}/\text{l}$  y el 23 % de las muestras superan el valor de concentración máxima de 50  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

## REFERENCIAS

- Armienta, M. A. y Rodríguez C., R. (1995): Evaluación de Riesgo Ambiental debido a la presencia de Arsénico en Zimapán, Hidalgo. Memoria final, 42 p. Instituto de Geofísica UNAM, Fund. Mapfre, España.
- Gorby, M. S. (1994): Arsenic in human medicine. In J. O. Nriagu (Ed.), Arsenic in the Environment, Part II: Human and Ecosystem Effects. J. Wiley & sons, Inc. New York.
- Leonard A. (1991). Arsenic, in Merian E., Ed., Metals and their compounds in the Environment. Occurrence, analysis and biological relevance. Weinhein, Germany, VCH p 751-772.
- Méndez, M. (2001): Fraccionamiento de arsénico en jales de Zimapán, Hgo. Tesis de Maestría (Ciencias de la Tierra). Instituto de Geología, UNAM. México.
- Morton, W. E. & Dunnette D. A. (1994): Health effects of Environmental Arsenic. In J. O. Nriagu (Ed), Arsenic in the Environment, Parte II: Human and Ecosystem Effects. J. Wiley & Sons, Inc. New York, pp. 17-34.
- NOM-1996: Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1996. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano – límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someter se para su potabilización. Diario Oficial de la Federación del 18 de enero de 1996.
- Núñez, B. J. (1999). Evaluación hidrogeológica de la cuenca de Zimapán y sus implicaciones con la presencia de arsénico. Informe Final. IICT-UAEH. Inédito
- Núñez, B. J. (2004). La contaminación en arsénico de las aguas subterráneas y riesgos asociados en el Municipio de Zimapán (estado de Hidalgo, México). Tesis de Doctorado (Ciencias de la Tierra). Facultad de Geología, Universidad de Barcelona, España.
- OMS (1993, 1995): Guía para la calidad del agua. Organización Mundial de la salud, Ginebra.