

CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA EN LA CUENCA HIDROLÓGICA EL CARRIZAL, BAJA CALIFORNIA SUR, MÉXICO

Karen VELÁZQUEZ-PEDROZA^{1*}, Janette Magalli MURILLO-JIMÉNEZ¹,
Ana Judith MARMOLEJO-RODRÍGUEZ¹, Enrique Hiparco NAVA-SÁNCHEZ¹,
Pedro Abelardo MORALES-PUENTE², Jobst WURL³ y Eliseo HERNÁNDEZ-PÉREZ⁴

¹ Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas, Departamento de Oceanología, Instituto Politécnico Nacional, Av. IPN s/n, Col. Playa Palo de Santa Rita, 23096 La Paz, Baja California Sur, México

² Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 Ciudad de México, México

³ Departamento Académico de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Baja California Sur, km 5.5 Carretera al Sur, 23080 La Paz, Baja California Sur, México

⁴ Departamento de Hidrogeoquímica, Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Blvd. Juriquilla 3001, 76230 Querétaro, México

*Autora para correspondencia: nenaquim_25@hotmail.com

(Recibido agosto 2017; aceptado junio 2018)

Palabras clave: pozos de agua, iones mayores, elementos potencialmente tóxicos, As, jales, minería

RESUMEN

La cuenca hidrológica El Carrizal se ubica al suroeste del estado de Baja California Sur, México. El distrito minero El Triunfo-San Antonio, donde se localizan jales mineros con altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT), se encuentra en la parte alta de la cuenca. El crecimiento demográfico en la ciudad de La Paz ha ejercido presión para la transferencia de agua de esta cuenca, por lo que el objetivo de este trabajo fue caracterizar la composición hidrogeoquímica del agua subterránea y evaluar su calidad para consumo humano. En 2015, durante las épocas de estiaje (abril-mayo) y lluvias (noviembre-diciembre), se muestrearon 19 pozos de la cuenca El Carrizal y 11 pozos de las cuencas La Paz, La Matanza y Santa Inés-La Muela. Los parámetros físicos y químicos fueron medidos in situ y los iones mayores (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y NO_3^-) y EPT (As y Cd) se determinaron en el laboratorio. Se encontró que los tipos de agua están asociados principalmente a la litología de la zona en la parte alta de la cuenca El Carrizal, y que el tipo de agua que predomina es bicarbonatada cálcica (Ca^{2+} - HCO_3^-). En el área de estudio el 67 % de los pozos en época de estiaje rebasaron el límite de la concentración de As (10 $\mu\text{g/L}$). Es necesario establecer un monitoreo continuo de estos pozos de agua subterránea para apoyar los programas de abasto a la población.

Key words: water well, major ions, potential toxic elements, As, tailings, mining

ABSTRACT

The El Carrizal hydrological basin is located in the southwest zone of the state of Baja California Sur, Mexico. The El Triunfo-San Antonio mining district, where mine

tailings are located with high concentrations of potentially toxic elements (PTEs), is located in the higher part of the basin. The demographic growth of the city of La Paz has pushed to transfer water from this basin, so the aim of this work was to characterize the hydrogeochemical composition of groundwater and to evaluate the water quality for human consumption. In the year 2015, 19 wells in the El Carrizal basin and 11 wells in the basins of La Paz, La Matanza and Santa Inés-La Muela were sampled during the dry (April-May) and rainy (November-December) seasons. The physicochemical parameters were measured in situ, the major ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- and NO_3^-) and PTEs (As, Cd) were determined in the laboratory. The results indicated that the types of water are mainly associated with the lithology of the area in the upper part of the El Carrizal basin, and that the type of water that predominates contains Ca^{2+} and HCO_3^- . In the study area, 67 % of the wells in the dry season exceeded the concentration limit of As (10 $\mu\text{g/L}$). A continuous monitoring of these groundwater wells is necessary to support the supply programs for the population.

INTRODUCCIÓN

En la parte alta de la cuenca hidrológica El Carrizal, dada la actividad minera realizada en ella, es posible encontrar interesantes alteraciones en la composición química del sistema hidrológico. La actividad minera es una fuente importante de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como metales (Cd, Hg, Pb, Zn) y metaloides (As, Sb) al medio ambiente, debido a la inadecuada disposición final de los residuos tóxicos (Navarro et al. 2008, Zhuang et al. 2009, Armienta et al. 2012, Li et al. 2015, Sobrino-Figueroa et al. 2015). Trabajos realizados en zonas mineras, reportan que el agua subterránea está siendo contaminada por este tipo de residuos (Carrillo et al. 2000, Razo et al. 2004, Lim et al. 2008, Navarro et al. 2008, Liu et al. 2010). La contaminación de estas aguas es un tema de gran interés, pues se ha demostrado que la bioacumulación de los elementos mencionados en humanos puede ocasionar diferentes enfermedades tales como el cáncer (Järup 2003, del Razo et al. 2011, Cai et al. 2015, Obiri et al. 2016).

En el suroeste de Baja California Sur, la minería tuvo sus inicios históricos a mediados del siglo XVIII (1748) y permaneció 200 años en el proceso de extracción de oro. Se expusieron aproximadamente 800 000 t de residuos mineros a la intemperie, los cuales se calcula que contienen aproximadamente 600 t de arsenolita (As_2O_3) (Carrillo-Chávez et al. 2000). Romero (2011) reporta un valor máximo de 412 mg/kg de As en sedimentos cercanos a los residuos mineros, valor que es 54 veces superior al nivel de fondo local de 7.9 mg/kg (Marmolejo-Rodríguez et al. 2011). Estudios de la calidad de agua en pozos de la cuenca de San Juan de Los Planes muestran concentraciones de As de hasta 2270 $\mu\text{g/L}$ (CONAGUA 2003), valores que de acuerdo a la Organización

Mundial de la Salud (OMS) se encuentran muy por arriba del límite máximo permisible (LMP) de 10 $\mu\text{g/L}$ (WHO 2011). En pozos de agua del poblado El Triunfo, ubicado en la parte alta de la cuenca en estudio, se han reportado concentraciones de hasta 410 $\mu\text{g/L}$ de As (Carrillo 1996). Estudios en bioensayos con los organismos *D. magna* y *S. capricornutum* (Sobrino-Figueroa et al. 2015) expuestos a sedimentos de la cuenca El Carrizal con presencia de As, Cd, Pb y Zn, reportan hasta 70 % de mortalidad de estos organismos, lo que representa un riesgo para la biota. Estudios recientes de As en muestras de orina de pobladores de la región reportan concentraciones de As total con un valor máximo de 399 $\mu\text{g/L}$ (Colín-Torres et al. 2014). Es decir, el 33 % de la población evaluada se encuentra en riesgo de salud, ya que presenta valores mayores al índice biológico de exposición, que en el caso del As es de 35 $\mu\text{g/L}$ (ACGIH 2010), lo cual muestra la necesidad de realizar una correcta evaluación e identificación de las fuentes de EPT en el agua subterránea para consumo humano.

La movilidad y disponibilidad del As en el agua subterránea depende de varios factores, entre ellos características fisicoquímicas tales como pH, potencial redox (Eh) y oxígeno disuelto (Andrade y Stigter 2013). Estos factores influyen en la solubilidad y disolución del As, procesos que requieren condiciones de oxidación o reducción moderadas o altas promovidas por la presencia de oxígeno atmosférico u otro oxidante (Mejía-Zamudio et al. 2009). En zonas semiáridas se ha encontrado que las variaciones de las concentraciones de As se deben a los procesos de evaporación y evapotranspiración (Welch et al. 2000). La presencia de As, Cd, Cu y Zn, provenientes de jales mineros en aguas subterráneas se ha vinculado con el drenaje ácido de minas, que es uno de los mayores peligros ambientales genera-

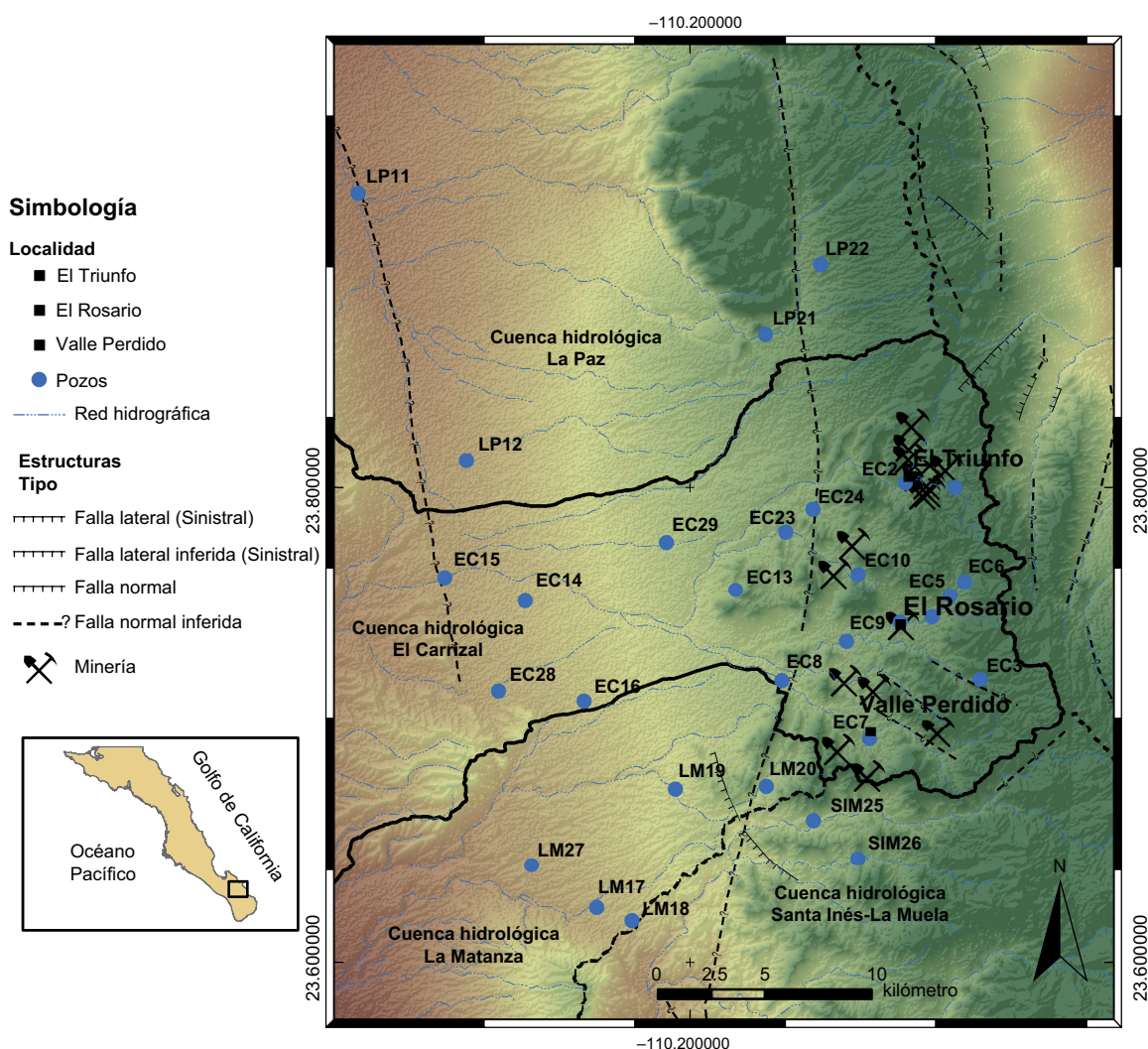
dos por la industria minera. Este proceso se debe a la oxidación de minerales de sulfuros expuestos a condiciones de intemperismo, dando como resultado una baja calidad de los efluentes. Las aguas que han sido afectadas por este proceso son caracterizadas por pH ácidos y un aumento en las concentraciones de sulfatos (Razo et al. 2004).

El objetivo de este trabajo fue realizar la caracterización hidrogeoquímica del agua subterránea para evaluar su calidad para consumo humano, así como identificar los principales procesos que se llevan a cabo en la cuenca hidrológica El Carrizal y la relación con los residuos mineros existentes en el distrito minero El Triunfo-San Antonio.

MATERIAL Y MÉTODOS

Área de estudio

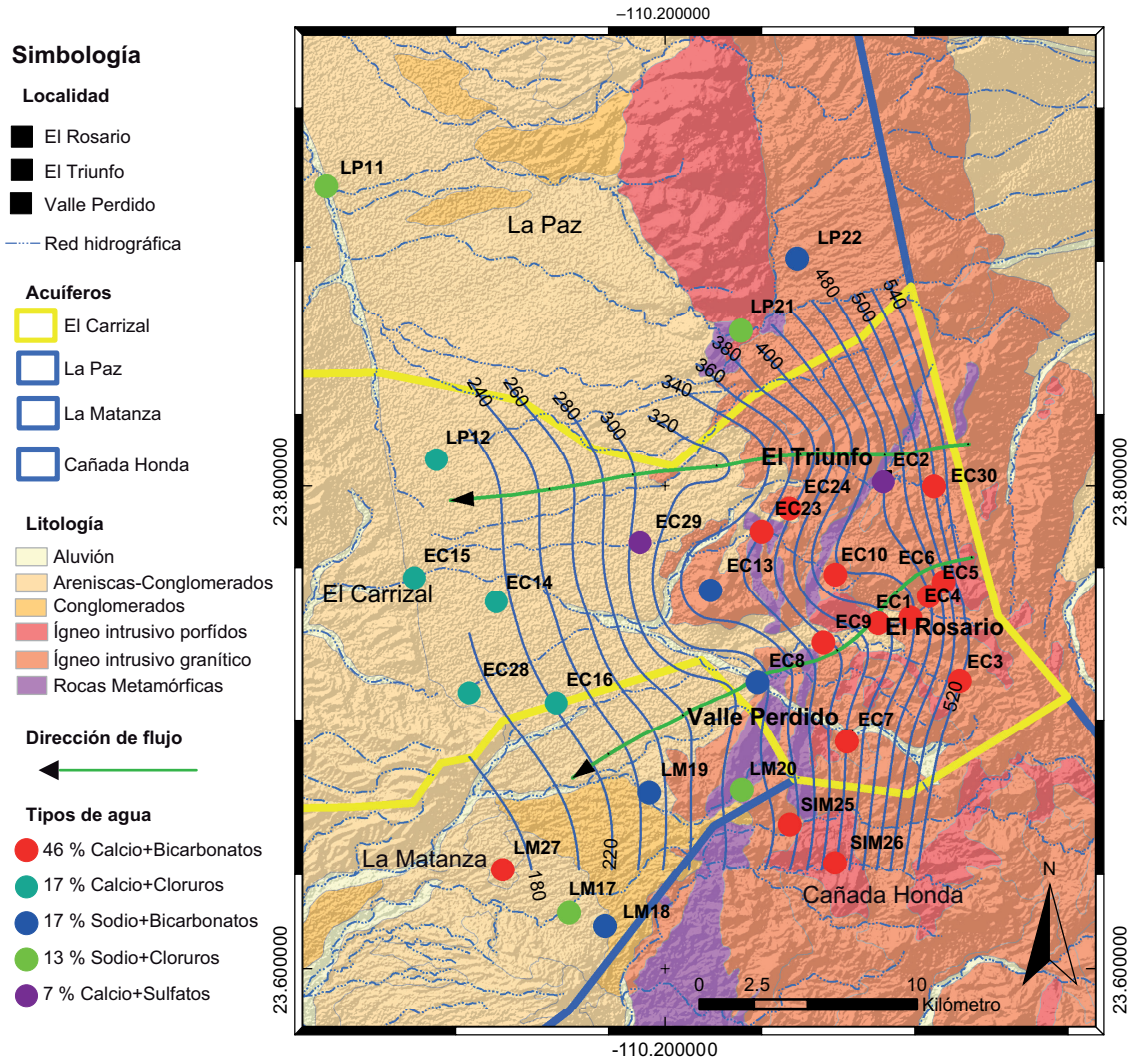
Se localiza en la porción suroeste del estado de Baja California Sur, aproximadamente a 80 km al sur de la ciudad de La Paz. Está delimitada por un polígono con coordenadas 23.50° - 23.24° N y 109.94° - 110.30° O donde se encuentran los antiguos pueblos mineros El Triunfo, El Rosario y Valle Perdido (**Fig. 1**). El acceso se realiza por la carretera federal No. 1 (Cabo San Lucas-La Paz) y la carretera estatal No. 19 vía el pueblo mágico Todos Santos, de las cuales parten numerosos ramales que comunican a diversas rancherías y comunidades de la región (SGM 2002).



Geología

El área de estudio forma parte de la porción nor-este de la sierra La Victoria y del flanco oriental del valle La Paz-El Carrizal. La topografía de la zona está compuesta por sierras y valles alargados, con una elevación máxima de 2164 msnm, que corresponde al Pico de Santiago (SGM 2002). La columna estratigráfica está representada por diversas litologías que van del mesozoico (jurásico) al Cenozoico (cuaternario). La zona serrana está compuesta por rocas ígneas intrusivas (dioritas, granito, granodioritas) y metamórficas (**Fig. 2**). En los valles se presentan principalmente rocas sedimentarias (areniscas y conglomerados). Las rocas graníticas son la unidad

más extendida en la zona, compuesta de cuarzo, plagioclasa, biotita, moscovita y hornblenda de grano mediano-fino, con venas de aproximadamente 2 m de ancho. Las fracturas están rellenas con minerales de sulfuros (pirita, calcopirita y arsenopirita) que se alteran por oxidación (INEGI 1984, SGM 2000, Ramos-Velázquez 2011). Estas características son importantes en la formación y presencia de los yacimientos minerales y zonas mineralizadas de El Triunfo, San Antonio, Valle Perdido, Juan Márquez, Todos Santos-El Pescadero y San Juan de los Planes. En la parte alta de la cuenca El Carrizal se encuentran las minas abandonadas de La Soledad, San Pedro y San Pablo, Tiro 96 y El Ocote, Olmos, Hormiguero,



Mendoceña y Rosa Blanca (**Fig. 1**). Los yacimientos minerales están asociados a las zonas con deformación dúctil en rocas granodioríticas del cretácico inferior. Los jales mineros en la región presentan óxidos, arsenopirita, galena y esfalerita con valores de 5.6 % de Pb, de 0.2-4.5 % de Zn y 0.8-2.5 % de As (SGM 2002).

Clima

El análisis de las condiciones climáticas de la región incluye la información de 35 estaciones climatológicas ubicadas dentro del polígono que limita el acuífero de El Carrizal, con un registro de 47 años que comprende el periodo 1961-2007. El clima de la región es seco y desértico, con dos periodos de lluvias al año (verano e invierno). La precipitación promedio anual es de 231 mm/año y se presenta principalmente en verano. La temperatura media anual varía de 18.4 a 23.1 °C. Los valores más altos se registran en agosto con un promedio de 30.5 °C y los mínimos en enero con un promedio de 12.5 °C (CONAGUA 2015a, b, c, d).

Hidrografía

Está conformada por una red de drenaje densa y de carácter intermitente, con un modelo predominante de semidendrítico a dendrítico en las porciones altas y paralelo dicotómico en las partes bajas. La cuenca El Carrizal tiene una superficie de 607 km². En el área de estudio, esta cuenca colinda al norte con la cuenca La Paz, con una superficie de 1417 km²; al este con la cuenca San Juan de Los Planes (SJLP), con una superficie de 1083 km²; al sur con las cuencas Santa Inés-La Muela, con una superficie de 490 km², y La Matanza con una superficie 281 km². Las escorrentías de las cuencas El Carrizal, Santa Inés-La Muela y La Matanza drenan al Océano Pacífico. Las cuencas de SJLP y La Paz drenan al Golfo de California (CONAGUA 2015a, b, c, d).

Hidrología

En las cuencas El Carrizal, La Matanza y Santa Inés-La Muela los acuíferos están en rocas (parte alta), sedimentos aluviales, conglomerados y depósitos piroclásticos con granulometría de gravas a arcillas con espesores entre 10 y 250 m (**Fig. 2**). Los acuíferos se consideran de tipo libre con presencia de lentes irregulares de materiales arcillosos que generan diversas unidades hidroestratigráficas con condiciones de semiconfinamiento. El acuífero El Carrizal está catalogado como de poca capacidad de almacenamiento (S_s): 0.0-0.1, con una transmisividad hidráulica de $14.3 \times 10^{-3} - 2.0 \text{ m}^2/\text{s}$. En la zona

el balance de los niveles freáticos se localiza por debajo de los 30 m de profundidad y no se presenta evapotranspiración real (ETR), por lo tanto es igual a 0 (CONAGUA 2015a, b, c, d). Sin embargo, hay pozos con menor profundidad en la zona serrana.

Muestreo

Se recolectaron muestras de 30 pozos durante 2015 en las cuencas hidrológicas El Carrizal (19 pozos), La Matanza (cinco pozos), La Paz (cuatro pozos) y Santa Inés-La Muela (dos pozos) (**Fig. 1**). Los parámetros de pH, temperatura, conductividad eléctrica, potencial redox y oxígeno disuelto se midieron in situ con un equipo multiparamétrico Hanna HI 9828. Los muestreos se realizaron durante la época de estiaje y en la época de lluvias. La metodología usada para la recolección de muestras se ajustó a la NOM-114-SSA1-1993 (SSA 1993). Las muestras se extrajeron de forma manual con un muestreador de agua o con ayuda de bombas de extracción de los pozos. El agua se dejó fluir durante 5 min antes de recolectar la muestra. Las muestras se filtraron in situ con membranas de polycarbonato de 0.45 µm y la muestra para análisis de cationes fue acidificada con HNO₃ (pH < 2), de acuerdo con el estándar de la American Public Health Association (APHA 1992). La muestra correspondiente al análisis de aniones no se acidificó. Las muestras se almacenaron en recipientes de polietileno de alta densidad y se mantuvieron a una temperatura de 4 °C hasta su análisis. Antes de recolectar la muestra se realizó la medición del nivel piezométrico en los pozos mediante una sonda eléctrica.

Análisis físicos y químicos, de iones mayores y de elementos potencialmente tóxicos

Los valores de temperatura, pH, conductividad eléctrica, alcalinidad, cloruros, nitratos y sulfatos se analizaron de acuerdo con el método propuesto por la APHA (1992). Las determinaciones de cationes y EPT se realizaron de acuerdo con el método EPA 200.7, "Trace elements in water, solids, and biosolids by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry" (EPA 2001). El análisis se realizó mediante espectrofotometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente con un equipo (Thermo iCAP 6500 Dúo) en el Laboratorio de Geoquímica de Aguas del Centro de Geociencias Aplicadas del Campus Juriquilla de la UNAM. La medición se realizó mediante un patrón interno de itrio (1 ppm). Las curvas de calibración se realizaron a partir de una solución estándar multielemental (Inorganic Ventures). Los coeficientes de correlación fueron

mayores a 0.9990 con un porcentaje de recuperación del 100 ± 10 %. La exactitud del equipo se obtuvo con un material de referencia estándar 1643e (NIST). Para los EPT que se analizan en el presente trabajo se obtuvo un porcentaje de recuperación de 110 % para As y de 65 % para Cd.

Análisis de resultados

Se presentan los valores mínimo, máximo y promedio, así como la desviación estándar de los parámetros físicos y químicos (pH, temperatura, conductividad eléctrica, Eh, oxígeno disuelto), de las concentraciones de iones mayores y de EPT (As y Cd) representativos para las épocas de estiaje y lluvias (**Cuadro I**). Los datos de valor promedio y desviación estándar también se muestran de forma gráfica en las **figuras 3 y 4**. Para la discusión de los resultados se consideraron los LMP establecidos por la NOM-127-SSA1-1994 (SSA 1994) y la Organización Mundial de la Salud (WHO 2011), las cuales serán referidas en este trabajo como NOM-127 (SSA 1994) y WHO (2011), respectivamente. La clasificación del tipo de agua para los pozos se llevó a cabo graficando los datos de los iones mayores en el diagrama de Piper propuesto por Singhal y Gupta (1999). Se presenta un mapa que muestra la ubicación de los pozos, tipo de agua, litología, delimitación de acuíferos (CONAGUA 2015a, b, c, d) y dirección de flujo obtenido a partir de los datos piezométricos medidos in situ (**Fig. 2**). Para el cálculo del índice de saturación (IS) se usó el programa de cómputo PHREEQC versión 3 (USGS 2014), el cual fue alimentado con los datos obtenidos de los parámetros fisicoquímicos, iones mayores, As, Cd y Fe.

RESULTADOS

Parámetros físicos y químicos en épocas de estiaje y lluvias

La calidad del agua subterránea puede degradarse como resultado de procesos naturales o actividades antrópicas. Su calidad para beber es regulada por las organizaciones nacionales e internacionales mencionadas anteriormente. Los pozos analizados en este estudio muestran que los parámetros de pH, temperatura, potencial de oxidación-reducción “redox” (Eh) y oxígeno disuelto tienen mayor variación en época de estiaje, a diferencia de la conductividad eléctrica, que presenta mayor variación en época de lluvias (**Fig. 3**). En todos los pozos, las muestras representativas de las épocas de estiaje y lluvias presentan un rango de pH entre 6.83 y 8.24, valores que se encuentran

dentro de los LMP de 6.5-8.5 (NOM-127 [SSA 1994] y WHO [2011]).

Los pozos que presentaron los valores con menor pH fueron EC2 (estiaje, 6.90) y EC7 (estiaje, 6.83). Estos pozos se ubican en antiguos pueblos mineros (El Triunfo y Valle Perdido). La temperatura del agua subterránea en época de estiaje varía de 24.1 a 30.45 °C (EC3 y EC28) y en época de lluvias de 22.66 a 29.30 °C (EC4 y LM17). El potencial redox (Eh) presentó valores de 51.0 mV (EC2) a 145.7 mV (EC23). El oxígeno disuelto en la época de estiaje presentó valores mínimos de 0.22 mg/L (pozo EC24) a 12.34 mg/L de profundidad y máximos de 12.69 mg/L (pozo EC28) a 3.50 m de profundidad. En la época de lluvias los valores mínimos fueron de 1.28 mg/L (pozo EC2, El Triunfo) a 4.52 m de profundidad y máximos de 11.75 mg/L (pozo LP12), cuya profundidad no está reportada. La conductividad eléctrica (CE) que se registró en los pozos fue de 0.45 mS/cm (LP21) a 3.39 mS/cm (LM20), donde el valor límite es de 1.40 mS/cm (WHO 2011). En la cuenca EC, seis de 19 pozos (32 %) rebasaron el límite de CE con un máximo de 3.10 mS/cm, mientras que en la cuenca LM, uno de cinco pozos rebasó el límite con un máximo de 3.39 mS/cm.

Iones mayores en épocas de estiaje y lluvias

Las concentraciones de K^+ en los pozos varían de 2.28 a 20.98 mg/L, con excepción del pozo LM20 (111.90 mg/L). En la mayoría de los pozos las concentraciones de K^+ son ligeramente mayores en época de estiaje, y se encuentran seis pozos en la cuenca EC con valores menores.

Las concentraciones de Na^+ varían de 40.02 a 370.20 mg/L. En la mayoría de los pozos, las concentraciones de Na^+ en la época de estiaje son menores que en la época de lluvias, y hay seis pozos con valores mayores: SIM25 (200.50 mg/L), EC2 (213.90 mg/L) y LM20 (370.20 mg/L), los cuales rebasan el LMP de 200 mg/L (NOM-127 [SSA 1994], WHO [2011]).

Las concentraciones de Ca^{2+} varían de 47.15 a 209.80 mg/L con excepción del pozo EC2 (363.50 mg/L). Las mayores variaciones de Ca^{2+} entre épocas de estiaje y lluvias se presentan en los pozos EC1, EC2, EC13 y LM20.

Las concentraciones de Mg^{2+} varían de 13.64 a 129.80 mg/L. En la mayoría de los pozos, las concentraciones de Mg^{2+} son menores en época de estiaje y mayores en época de lluvias (comportamiento similar al Na^+) (**Fig. 4**), con excepción de seis pozos en la cuenca EC (parte alta: EC2, EC5, EC13, EC23, EC24; parte baja: EC14).

CUADRO I. PARÁMETROS FÍSICOS Y QUÍMICOS, CONCENTRACIÓN DE IONES MAYORES Y EPT EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL ÁREA DE ESTUDIO Y LOS VALORES LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES ESTABLECIDOS POR LA NOM-127 (SSA 1994) Y LA OMS (WHO 2011)

Parámetro	El Carrizal mínimo/máximo ȳ ± SD		La Matanza mínimo/máximo ȳ ± SD		La Paz mínimo/máximo ȳ ± SD		Santa Inés-La Muela mínimo/máximo ȳ ± SD		NOM-127 (SSA 1994)	OMS (WHO 2011)
Época	Estiaje n = 19	Lluvias n = 19	Estiaje n = 5	Lluvias n = 5	Estiaje n = 4	Lluvias n = 4	Estiaje n = 2	Lluvias n = 2		
pH	6.83-8.24 7.47 ± 0.4	7.02-8.12 7.58 ± 0.3	7.09-7.96 7.67 ± 0.3	7.16-8.10 7.73 ± 0.3	7.30-8.12 7.57 ± 0.4	7.12-7.78 7.52 ± 0.3	7.52-8.02 7.77 ± 0.4	7.33-7.75 7.54 ± 0.3	6.5-8.5	6.5-8.5
T(°C)	24.10-30.45 26.68 ± 1.9	22.66-29.17 25.43 ± 1.8	27.54-29.50 28.45 ± 0.9	26.14-29.30 27.77 ± 1.4	24.34-28.50 26.98 ± 1.9	23.37-27.72 25.58 ± 2.3	26.33-28.21 27.27 ± 1.3	23.43-25.98 24.71 ± 1.8	nr	nr
CE (mS/cm)	0.70-2.75 1.43 ± 0.5	0.72-3.10 1.45 ± 0.6	0.63-3.26 1.33 ± 1.1	0.72-3.39 1.64 ± 1.1	0.45-0.86 0.63 ± 0.2	0.52-0.83 0.64 ± 0.1	0.87-0.89 0.88 ± 0.01	0.86-2.15 1.51 ± 0.9	nr	1.40
Eh (mV)	51.00-145.70 98.83 ± 25.1	85.90-127.40 103.76 ± 11.6	105.00-136.70 115.56 ± 13.2	71.20-126.30 95.00 ± 20.5	64.90-130.50 97.5 ± 27.1	95.00-123.30 106.95 ± 11.8	100.10-123.20 111.65 ± 16.3	101.90-112.80 107.35 ± 7.7	nr	nr
OD (mg/L)	0.22-12.69 5.59 ± 3.6	2.01-11.05 4.93 ± 2.5	2.78-11.52 8.87 ± 3.5	1.28-8.88 6.51 ± 3.0	6.30-12.65 8.55 ± 2.9	1.63-11.75 5.27 ± 4.7	3.60-9.77 6.69 ± 4.4	1.50-3.24 2.37 ± 1.2	nr	nr
Profundidad (m)	2.23-23.78 6.75 ± 5.6	1.71-21.85 5.85 ± 5.1	2.54-15.95 11.05 ± 7.4	6.67-11.20 8.94 ± 3.2	2.54-3.50 3.02 ± 0.7	0.74-2.62 1.68 ± 1.3	3.05-3.20 3.13 ± 0.1	1.75-3.36 2.56 ± 1.1		
K ⁺ (mg/L)	2.80-20.83 7.71 ± 5.2	2.28-20.50 7.65 ± 5.0	3.66- 80.31 23.50 ± 32.5	4.18-111.90 30.22 ± 46.1	3.18-5.65 3.90 ± 1.2	3.16-6.16 4.23 ± 1.3	3.49-8.68 6.09 ± 3.7	4.46-11.23 7.85 ± 4.8	nr	nr
Na ⁺ (mg/L)	53.17-179.20 90.65 ± 41.9	52.38-213.90 98.78 ± 48.5	81.77-300.10 142.87 ± 90.5	84.76-370.20 165.39 ± 118.3	40.02-98.09 70.44 ± 23.9	40.75-80.21 61.60 ± 16.2	65.76-153.40 109.58 ± 61.9	72.37-200.50 136.44 ± 90.6	200	200
Ca ²⁺ (mg/L)	49.35-363.50 124.58 ± 66.2	57.32-317.60 129.12 ± 56.1	47.15-196.00 107.79 ± 62.2	52.14-154.00 101.93 ± 46.3	46.06-74.81 55.09 ± 13.3	48.46-78.82 59.77 ± 13.2	91.30-175.10 133.20 ± 59.3	100.90-203.00 151.95 ± 72.2	nr	nr
Mg ²⁺ (mg/L)	19.48-124.90 50.60 ± 28.0	22.38-113.60 51.67 ± 23.2	16.18-129.80 54.25 ± 46.1	18.57-100.90 48.32 ± 33.4	15.15-22.88 18.29 ± 3.4	13.64-22.70 18.16 ± 3.8	27.32-70.34 48.83 ± 30.4	26.94-81.04 53.99 ± 38.3	nr	nr
Cl ⁻ (mg/L)	57.57-391.08 170.47 ± 96.7	79.41-547.92 210.33 ± 127.1	93.30-432.77 193.36 ± 147.0	93.30-528.06 269.59 ± 183.2	77.42-196.53 117.13 ± 53.8	65.51-140.95 94.79 ± 33.9	73.45-283.88 178.67 ± 148.8	93.30-297.78 195.54 ± 144.6	250	250
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	78.00-457.5 322.57 ± 121.6	176.00-422.00 316.74 ± 84.7	192.00-362.00 272.80 ± 77.9	210.00-360.00 273.00 ± 69.1	90.00-220.00 159.00 ± 63.8	207.00-225.00 217.00 ± 7.8	320.00-346.00 333.00 ± 18.4	310.00-359.00 334.50 ± 34.7	nr	nr
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0.10-19.02 6.79 ± 6.7	0.50-26.35 8.03 ± 7.2	1.40-44.71 10.97 ± 18.9	2.69-15.74 8.79 ± 5.2	0.10-4.57 1.94 ± 2.2	2.56-3.86 3.39 ± 0.6	0.20-10.64 5.42 ± 7.4	1.90-14.93 8.42 ± 9.2	10	50
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	31.05-817.21 140.51 ± 168.1	35.32-852.73 161.45 ± 176.4	66.03-490.62 160.9 ± 184.7	63.83-501.64 168.3 ± 187.3	9.10-40.90 27.16 ± 14.5	18.04-39.37 29.22 ± 9.4	78.38-93.36 85.87 ± 10.6	82.68-295.90 189.29 ± 150.8	400	250
As (µg/L)	< LC-177.40 32.89 ± 48.7	< LC-110.00 17.22 ± 29.7	< LC-20.40 7.68 ± 10.5	< LC-23.60 4.72 ± 10.5	< LC-36.00 9.00 ± 18	< LC-33.20 8.30 ± 16.6	< LC-26.90 13.45 ± 19.0	< LC-25.40 12.70 ± 17.9	25	10
Cd (µg/L)	< LC-77.00 4.00 ± 17.6	< LC-19.00 1.00 ± 4.3	< LC-1.90 0.38 ± 0.8	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	5	3

n: número de muestras, nr: no regulado, LC: límite de cuantificación, (As) LC: 10 µg/L estiaje y lluvias, (Cd) LC: 1.30 µg/L (estiaje) y 0.70 µg/L (lluvias)

ȳ: promedio, SD: desviación estándar, NOM: Norma Oficial Mexicana, OMS: Organización Mundial de la Salud, CE: conductividad eléctrica, Eh: potencial redox, OD: oxígeno disuelto

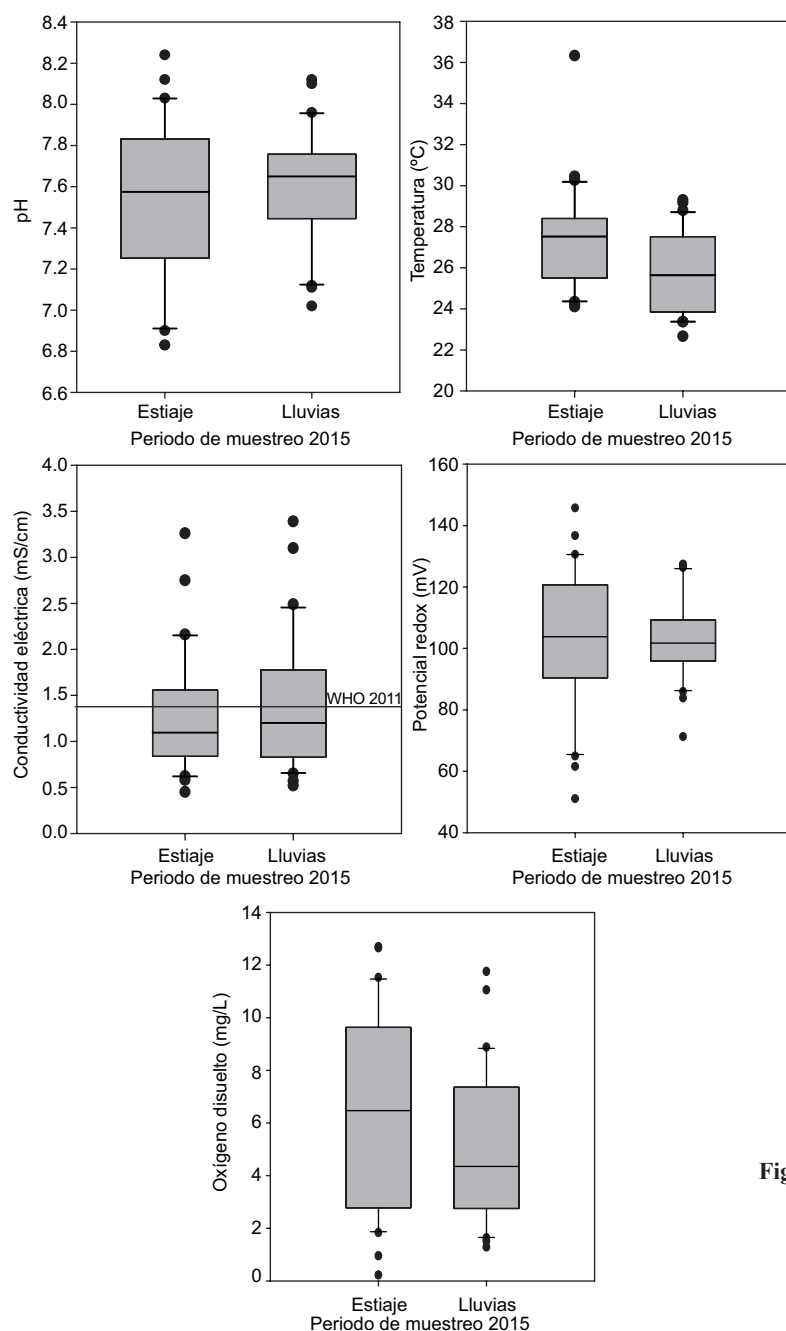


Fig. 3. Parámetros físicos y químicos determinados en 30 pozos de agua subterránea del área de estudio. Se muestran barras con nivel de confianza del 95 % considerando el límite máximo permisible establecido por la OMS (WHO 2011).

Las concentraciones de Cl^- en la cuenca EC rebasan el LMP de 250 mg/L (NOM-127 [SSA 1994], WHO [2011]) en seis de 19 pozos, con una concentración máxima de 547.92 mg/L (EC28). En la cuenca LM, dos de cinco pozos rebasan el LMP con una concentración máxima de 528.06 mg/L (LM20) y en la cuenca SIM, un pozo rebasa el LMP (SIM26) con una concentración de 283.88 mg/L.

Las concentraciones de SO_4^{2-} en la mayoría de los pozos no rebasan el LMP de 400 mg/L (NOM-127 [SSA 1994], WHO [2011]). Aquellos pozos que rebasan el límite de la NOM-127 son LM20 (501.64 mg/L) y EC2 (852.73 mg/L); pero considerando el LMP establecido por la OMS (WHO 2011), también lo rebasan los pozos EC23 (279.02 mg/L), EC29 (292.49 mg/L) y SIM25 (295.90 mg/L). Estos pozos

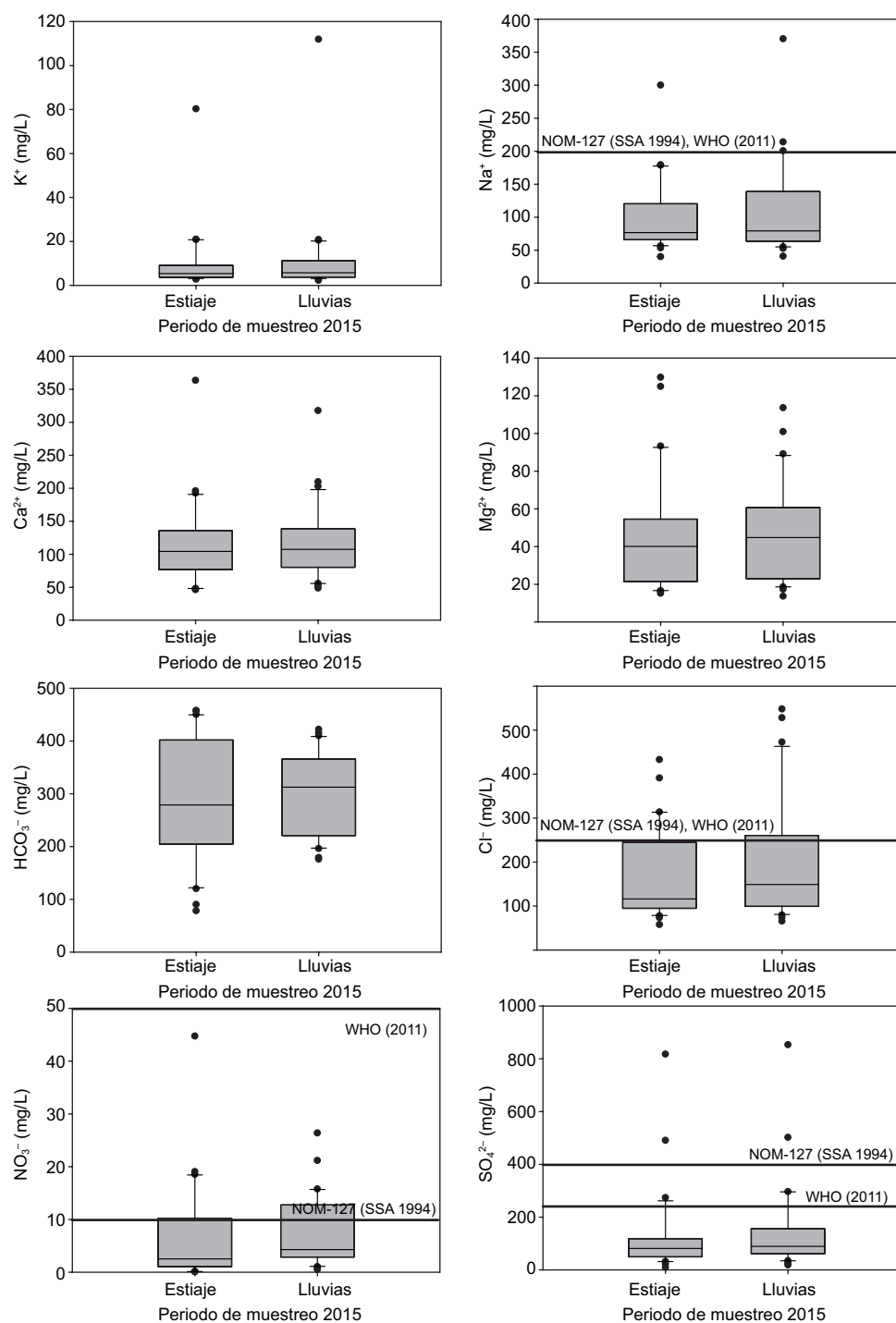


Fig. 4. Iones mayores determinados en 30 pozos de agua subterránea del área de estudio. Se muestran barras con nivel de confianza del 95 %, considerando el límite máximo permisible establecido por la NOM-127 (SSA 1994) y la OMS (WHO 2011)

rebasan el LMP tanto en época de estiaje como de lluvias, con excepción de EC23 y SIM25, que sólo lo rebasan en época de lluvias.

Las concentraciones de NO₃⁻ para todos los pozos están por debajo del LMP de 50 mg/L establecido por la OMS (WHO 2011). Respecto de la

NOM-127 (SSA 1994), los siguientes pozos rebasan el límite de 10 mg/L: EC5 (10.09 mg/L), EC13 (17.73 mg/L), EC14 (10.84 mg/L), EC15 (15.01 mg/L), LM20 (44.71 mg/L), EC23 (18.50 mg/L), SIM25 (10.64 mg/L) y EC28 (19.02 mg/L). En la cuenca EC, el 64 % de los pozos presenta concentraciones menores en estiaje y mayores en lluvias; en el resto de los pozos de las cuencas aledañas, las concentraciones son menores durante el estiaje y mayores en las lluvias, con excepción de los pozos LM20 y LP11. La mayor variación entre épocas se presenta en el pozo LM20, seguido del pozo EC14.

La concentración de HCO_3^- en la parte alta de la cuenca EC presentó valores de hasta 457.50 mg/L (EC3), en la cuenca LM de hasta 362.00 mg/L (LM19), y en la SIM de hasta 359.00 mg/L (SIM25). Las concentraciones más bajas de iones en el agua subterránea se observan en los pozos que se ubican en la cuenca LP (**Fig. 1**). Las concentraciones de iones con mayor correlación significativa con la conductividad eléctrica fueron SO_4^{2-} ($r = 0.515$), K^+ ($r = 0.5186$), Ca^{2+} ($r = 0.5618$), Na^+ ($r = 0.571$) y Mg^{2+} ($r = 0.7434$), con una $p < 0.05$ (**Fig. 5**).

Clasificación del tipo de agua subterránea

Los iones predominantes en el área de estudio como cationes fueron Ca en el 70 % de los pozos

y Na^+ en el 30 %; y como aniones, HCO_3^- en el 63 % de los pozos, Cl^- en el 30 % y SO_4^{2-} en el 7 % (**Fig. 6**). En la **figura 2** se localizan los pozos con los tipos de agua obtenidos por el diagrama de Piper y la litología. En el 46 % de los pozos el agua es de tipo bicarbonatada cálcica ($\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$). La mayoría de los pozos están ubicados en la parte alta del acuífero El Carrizal, dos pozos en el acuífero Cañada Honda (Santa Inés-La Muela) y un pozo en el acuífero La Matanza. La litología predominante en esta zona es de rocas ígneas intrusivas graníticas. En el 17 % de los pozos, pertenecientes a la parte baja del acuífero El Carrizal, con presencia de rocas areniscas y conglomerados, el agua es de tipo clorurada cálcica ($\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$). En otro 17 % de los pozos el agua es de tipo bicarbonatada sódica ($\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$); estos pozos pertenecen a tres acuíferos: El Carrizal, La Paz y La Matanza, cuya litología es de areniscas y conglomerados, aluvión y rocas ígneas intrusivas graníticas. En el 13 % de los pozos el agua es de tipo clorurada sódica ($\text{Na}^+\text{-Cl}^-$); estos pozos están en dos acuíferos, La Paz y La Matanza, que tienen diferentes litologías: areniscas y conglomerados, metamórficas y aluvión. En el 7 % de los pozos, ubicados en el acuífero El Carrizal con rocas metamórficas, areniscas y conglomerados, el agua es de tipo sulfatada cálcica ($\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$). La dirección del flujo (**Fig. 2**) muestra

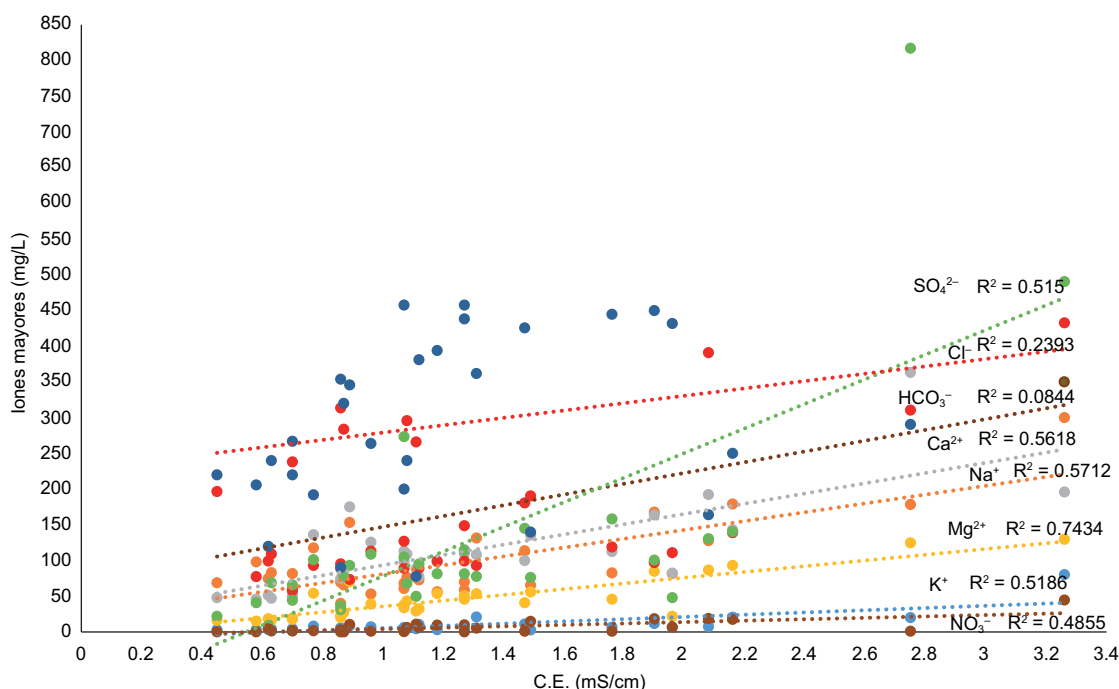


Fig. 5. Correlación significativa ($p < 0.05$) y conductividad eléctrica (CE) vs. iones mayores en agua subterránea del área de estudio

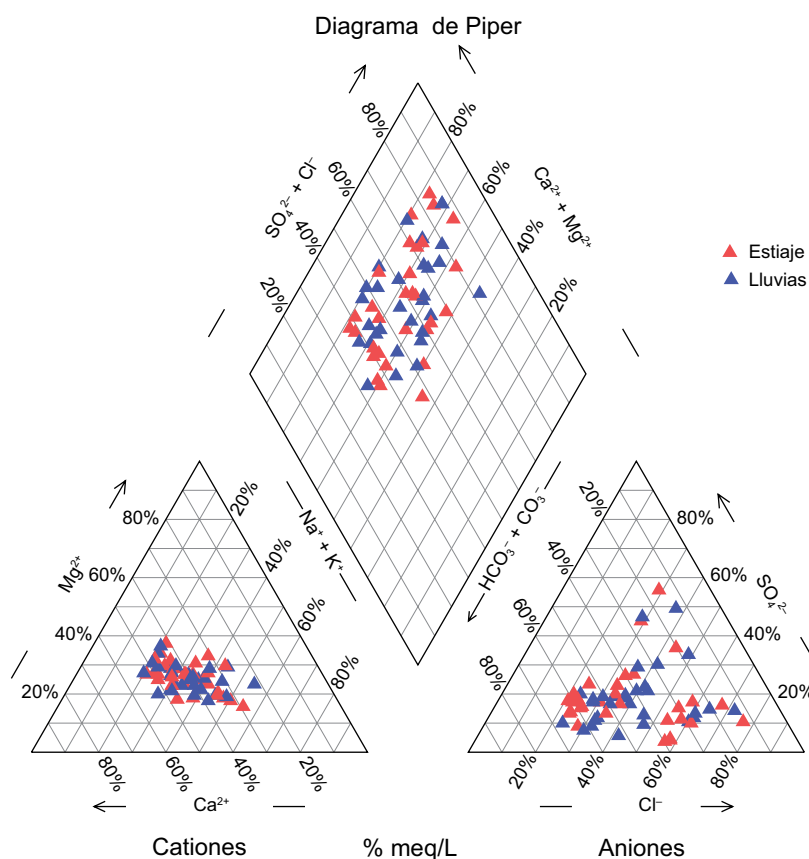


Fig. 6. Diagrama de Piper para las épocas de estiaje (rojo) y lluvias (azul) en aguas subterráneas del área de estudio

una tendencia de noreste a suroeste; en la parte alta del acuífero El Carrizal se nota un mayor gradiente, debido a una menor conductividad hidráulica en comparación con la parte baja del acuífero, donde se observa un menor gradiente.

EPT (As y Cd) en épocas de estiaje y lluvias

De los 30 pozos, 10 tienen una concentración de As que no rebasa los LMP de 25 µg/L establecidos por la NOM-127 (SSA 1994) ni de 10 µg/L determinados por la OMS (WHO 2011), tanto en época de estiaje como de lluvias: EC3, EC13, EC29, LP11, LP21, LP22, LM18, LM19, LM20 y SIM26 (**Fig. 7**). La mayor concentración de As se encontró en la época de estiaje. Siete pozos rebasan los límites de las instituciones reguladoras ya mencionadas en época de estiaje: EC1 (26.0 µg/L), EC4 (34.0 µg/L), EC7 (177.0 µg/L), EC10 (31.0 µg/L), LP12 (36.0 µg/L), EC24 (160.0 µg/L) y SIM25 (27.0 µg/L). Las concentraciones más altas de As se encuentran en los pozos ubicados en la parte alta de la cuenca El Carrizal: EC24 (159.6 µg/L) y EC7 (177.4 µg/L).

Considerando los LMP establecidos por la OMS (WHO 2011), en la cuenca EC, 16 de los 19 pozos presentan valores por encima del LMP en la época de estiaje: EC1, EC2, EC4, EC5, EC6, EC7, EC8, EC9, EC10, EC14, EC15, EC16, EC23, EC24, EC28 y EC30, con una concentración de 14.0 a 177.4 µg/L. En época de lluvias, los pozos que rebasan los LMP son EC1 (41.0 µg/L), EC2 (24.0 µg/L), EC4 (39.0 µg/L), EC7 (110.0 µg/L), EC8 (20.0 µg/L), EC10 (25.0 µg/L) y EC24 (68.0 µg/L). Respecto a la cuenca LM, las concentraciones en dos de los cinco pozos están por arriba del LMP: LM17 en estiaje (18.0 µg/L) y LM27 en estiaje (20.0 µg/L) y lluvias (24.0 µg/L). En la cuenca SIM, uno de los dos pozos (SIM25) rebasa los LMP en estiaje (27.0 µg/L) y en lluvias (25.0 µg/L). En la cuenca LP, uno de cuatro pozos (LP12) rebasa los LMP en estiaje (36.0 µg/L) y en lluvias (33.0 µg/L) (**Fig. 7**).

Respecto al Cd, se detectaron concentraciones de este elemento en los pozos EC2 (estiaje, 77.0 µg/L; lluvias, 19.0 µg/L) y LM20 (estiaje, 2.0 µg/L). El pozo EC2 rebasa los LMP establecidos por la

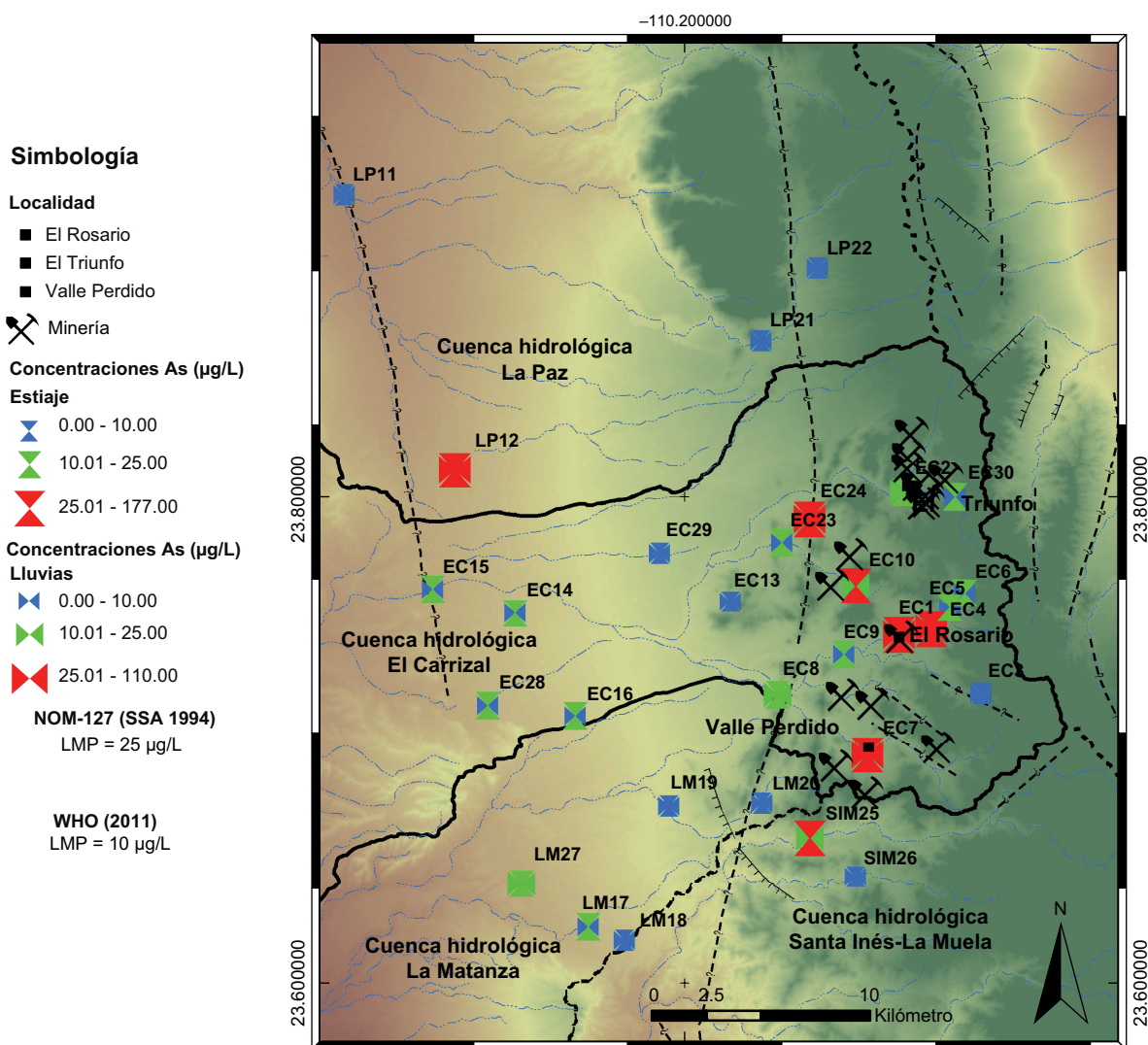


Fig. 7. Concentraciones de As (μg/L) en agua subterránea del área de estudio. EC: cuenca hidrográfica El Carrizal, LP: cuenca hidrográfica La Paz, LM: cuenca hidrográfica La Matanza, SIM: cuenca hidrográfica Santa Inés-La Muela. LMP: límite máximo posible

NOM-127 (5.0 μg/L) (SSA 1994) y la OMS (3.0 μg/L) (WHO (2011)). Además, estos pozos presentaron altas concentraciones de iones de Na^+ , Cl^- y SO_4^{2-} .

Índice de saturación (IS)

En el cuadro II y la figura 8 se muestran los índices de saturación obtenidos por PHREEQC, así como los minerales que pudieran estar presentes en la zona y precipitar o tener disolución en el agua subterránea. Los minerales barita y calcedonia se encuentran cercanos al equilibrio. Las fases de los carbonatos varían desde cercanas al equilibrio hasta ligeramente subsaturadas, como lo muestran los pozos EC3, EC4, EC7, EC8, EC9 y EC10. En cambio, los minerales con presencia de Fe muestran una tendencia a la

sobresaturación. Los mayores índices de saturación son para los óxidos de Fe, especialmente goethita y maghemita en los pozos LP11, LM20, LP22 y EC30. Respecto al As, los minerales son arsenolita (As_2O_3), As nativo y scorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). De acuerdo con esta información (Fig. 8), el pozo EC7 se acerca más al equilibrio con el mineral arsenolita y los pozos EC1, EC16 y EC30 con scorodita.

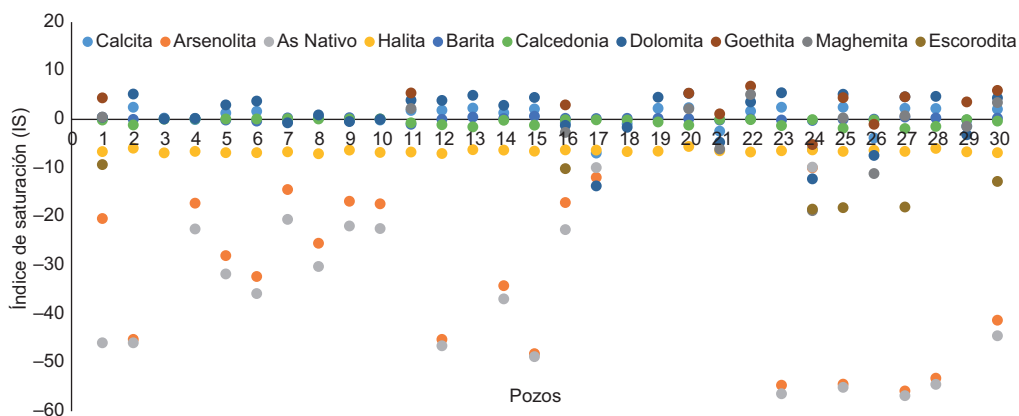
DISCUSIÓN

La conductividad eléctrica en el agua subterránea presentó una mayor correlación ($p < 0.05$) con las concentraciones de los iones mayores SO_4^{2-} , K^+ ,

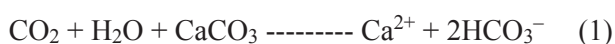
CUADRO II. ÍNDICES DE SATURACIÓN (IS) DETERMINADOS CON EL PROGRAMA DE CÓMPUTO PHREEQC PARA EL AGUA SUBTERRÁNEA RECOLECTADA EN EL ÁREA DE ESTUDIO

Mineral Pozo	Calcita CaCO_3	Arsenolita As_2O_3	As Nativo	Halita NaCl	Barita BaSO_4	Calcedonia SiO_2	Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Goethita FeOOH	Maghemita Fe_2O_3	Escorodita $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
EC1	0.26	-20.37	-45.93	-6.61	0.39	-0.12	0.46	4.41	0.47	-9.27
EC2	2.65	-45.24	-45.93	-5.92	0.01	-1.13	5.20	*	*	*
EC3	0.40	*	*	-6.87	0.17	0.04	0.11	*	*	*
EC4	0.11	-17.24	-22.53	-6.59	0.20	0.07	0.18	*	*	*
EC5	1.47	-27.99	-31.78	-6.84	-0.11	0.10	2.98	*	*	*
EC6	1.82	-32.28	-35.80	-6.85	-0.37	0.11	3.76	*	*	*
EC7	-0.23	-14.41	-20.55	-6.64	0.29	0.15	-0.69	*	*	*
EC8	0.48	-25.45	-30.24	-7.04	0.27	0.09	0.93	*	*	*
EC9	-0.20	-16.83	-21.9	-6.30	0.36	0.08	-0.44	*	*	*
EC10	0.01	-17.35	-22.43	-6.78	0.09	0.09	0.00	*	*	*
LP11	1.97	*	*	-6.72	-1.02	-0.70	3.93	5.44	2.25	*
LP12	2.01	-45.23	-46.54	-7.01	0.01	-1.11	3.90	*	*	*
EC13	2.46	*	*	-6.24	0.50	-1.53	4.96	*	*	*
EC14	1.49	-34.2	-36.9	-6.29	0.18	-0.18	2.91	*	*	*
EC15	2.28	-48.16	-48.78	-6.52	0.67	-1.16	4.51	*	*	*
EC16	-0.61	-17.10	-22.66	-6.26	0.22	-0.08	-1.24	2.97	-2.68	-10.13
LM17	-6.80	-11.93	-9.91	-6.31	0.18	-0.07	-13.68	*	*	*
LM18	-0.78	*	*	-6.63	0.22	-0.12	-1.63	*	*	*
LM19	2.44	*	*	-6.53	0.24	-0.52	4.54	*	*	*
LM20	2.55	*	*	-5.55	0.14	-1.17	5.34	5.39	2.20	*
LP21	-2.28	*	*	-6.45	-0.11	0.01	-4.68	1.12	-6.10	*
LP22	1.83	*	*	-6.71	0.09	-0.05	3.61	6.83	5.15	*
EC23	2.65	-54.65	-56.42	-6.43	-0.12	-1.29	5.47	*	*	*
EC24	-5.97	-9.96	-9.80	-6.25	-0.22	-0.04	-12.23	-5.18	-18.77	-18.45
SIM25	2.63	-54.42	-55.08	-6.58	0.02	-1.80	5.19	4.45	0.29	-18.13
SIM26	-3.67	*	*	-6.35	0.05	-0.13	-7.41	-0.99	-11.15	*
LM27	2.40	-55.85	-56.78	-6.58	0.49	-1.87	4.65	4.66	0.76	-17.99
EC28	2.37	-53.21	-54.49	-5.94	0.30	-1.46	4.74	*	*	*
EC29	-1.27	*	*	-6.67	-0.15	-0.05	-3.16	3.58	-1.46	*
EC30	2.25	-41.26	-44.48	-6.83	0.27	-0.33	4.41	5.98	3.45	-12.73

*No hay presencia del mineral, EC: cuenca hidrológica El Carrizal, LP: cuenca hidrológica La Paz, LM: cuenca hidrológica La Matanza, SIM: cuenca hidrológica Santa Inés–La Muela

**Fig. 8.** Índices de saturación (IS) del agua subterránea en el área de estudio

Ca^{2+} , Na^+ y Mg^{2+} . El 32 % de los pozos de la cuenca EC, así como LM20, son los que presentan una mayor concentración de estos iones, la cual rebasa los LMP establecidos por la NOM-127 (SSA 1994) y la OMS (WHO 2011). De acuerdo con estas instituciones reguladoras, este tipo de agua no es apta para consumo humano, ya que las altas concentraciones de Na^+ , Cl^- y SO_4^{2-} ocasionan efectos adversos a la salud como hipertensión y problemas respiratorios (Subramani et al. 2010). La presencia de los iones mayores Ca^{2+} y HCO_3^- en el agua subterránea se atribuye a la disolución de calcita (CaCO_3), de acuerdo con la siguiente reacción química (González-Abraham et al. 2012):



Las concentraciones de Na^+ en el agua subterránea se atribuyen a procesos de lixiviación de las rocas locales (granitos, granodiorita, diorita) que contienen minerales como la plagioclasa sódica albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) (Shumilin et al. 2015).

Las concentraciones de SO_4^{2-} en la mayoría de los pozos se pueden atribuir a la oxidación de sulfuros presentes en rocas metasedimentarias, gneises, areniscas y conglomerados (Wurl et al. 2014); sin embargo, las altas concentraciones del pozo EC2 pueden asociarse al proceso de lixiviación de residuos mineros que se encuentran aproximadamente a 450 m de distancia.

Las concentraciones de los iones Cl^- y NO_3^- en agua subterránea en la parte alta de la cuenca El Carrizal, se pueden asociar a la actividad antrópica, generación de basura, fosas sépticas y actividad ganadera. Hack-ten Broeke y van der Putten (1997) encontraron que la orina de ganado tiene una alta concentración de nitratos. Las concentraciones de iones más bajas en el agua subterránea del área de estudio son un reflejo de la variación de las unidades litológicas en la cuenca LP (**Fig. 1**), cuya parte alta está compuesta por areniscas y conglomerados, gabros y granitos. Las otras cuencas presentan en la parte alta rocas metamórficas, intrusionadas por filones hidrotermales (SGM 2000).

Las concentraciones de arsénico en cinco de los 30 pozos analizados en ambas épocas (estiaje y lluvias) superan el LMP establecido por la NOM-127 (SSA 1994). Veinte de los 30 pozos (67 %) exceden en época de estiaje los LMP establecidos por la OMS (WHO 2011), por lo que existe riesgo a la salud de los pobladores que utilizan el agua de estos pozos. Las concentraciones altas de As en época de estiaje se han atribuido de manera importante a procesos de evapotranspiración (Welch et al. 2000, Smedley y

Kinniburgh 2002), a condiciones semiáridas y a actividades mineras, como ocurre en El Muhi, Zimapán Hidalgo, México (Rodríguez et al. 2004) y en Sonora (Wyatt et al. 1998, Razo et al. 2004).

Respecto a los índices de saturación obtenidos con el programa PHREEQC (**Fig. 8**) se esperaría que los minerales con As, arsenolita (As_2O_3) y escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), asociados a residuos mineros, se pudieran precipitar en el agua subterránea. En el distrito minero El Triunfo-San Antonio, Shumilin et al. (2015) reportaron concentraciones de arsénico en sedimentos de fracción fina en el arroyo San Antonio con un rango de 231-270 mg/kg, valores superiores al nivel de fondo local de 7.9 mg/kg (Marmolejo-Rodríguez et al. 2011). Se encontraron principalmente dos fases mineralógicas: arsenolita (As_2O_3) y escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con una alta abundancia de arsenolita asociada con la presencia de residuos de fundición. De acuerdo con Magdaleno (2014), el mineral que se identificó en los residuos mineros (cenizas) del distrito minero El Triunfo-San Antonio fue arsenolita (As_2O_3), y en las pruebas de lixiviación se obtuvo una concentración máxima de As soluble de 668.8 mg/L. El mineral arsenolita (As_2O_3), reacciona con el agua y forma ácido arsenioso ($2\text{H}_3\text{AsO}_3$), como se muestra en la siguiente reacción química (Nordstrom y Archer 2003):



Lo anterior se debe a que la molécula de ácido arsenioso tiene carga neutra en un amplio rango de pH (1 a 9) y en condiciones reducidas (Litter et al. 2009). El diagrama Eh/pH para el arsénico (**Fig. 9**) en la zona de estudio, muestra que estas condiciones difícilmente se encuentran en la mayoría de los pozos donde hay productos de disociación de As^{5+} (HAsO_4^{2-}). Únicamente dos pozos: EC2 (pH: 6.9; Eh: 0.051 V) y EC7 (pH: 6.8; Eh: 0.092 V) en el diagrama se ubican cerca de los productos de disociación de As^{3+} (H_3AsO_3). Estos pozos se localizan en las localidades El Triunfo y Valle Perdido, donde hay presencia de residuos mineros (**Fig. 1**), siendo el pozo EC7 el que presentó mayor concentración de As (**Fig. 7**). El pozo LP12 presenta altas concentraciones de As; sin embargo, es difícil asociarlo directamente con la presencia de residuos mineros, ya que está aproximadamente a 20 km de distancia de éstos.

Sólo en dos pozos, EC2 y LM20, se detectó Cd en el agua subterránea. Las concentraciones de Cd en el pozo EC2 rebasan el LMP. La fase mineral que puede precipitar en el pozo EC2 es $\text{Cd}(\text{OH})_2$, la cual tiene

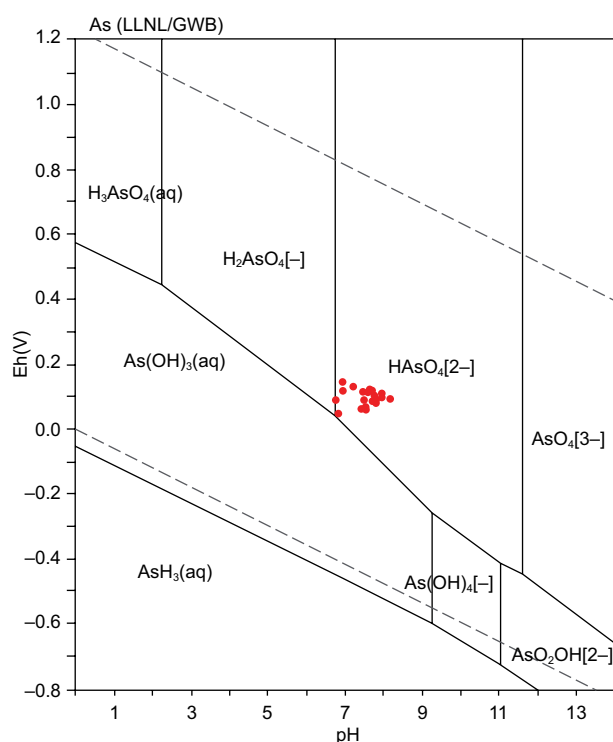


Fig. 9. Diagrama del potencial redox/pH (Eh/pH) del sistema As-O-H (As total = 1 nM, 298,15 K, 105 Pa) de Takeno (2005) en agua subterránea del área de estudio (color rojo), calculado con la base de datos del Laboratorio Nacional Livermore (LLNL) y con el programa de cómputo Geochemist's Workbench (GWB) escrito por Bethke (1998)

un índice de saturación (0.10) que varía de cercana al equilibrio a ligeramente saturada. La fase mineral que se encuentra en el pozo LM20 es $\text{Cd}(\text{OH})_2$, con un índice de saturación de -1.47, valor que representa subsaturación.

CONCLUSIONES

El 32 % de los pozos de la cuenca El Carrizal, así como el pozo LM20, rebasan el LMP de conductividad eléctrica establecido por la OMS (WHO 2011) con un valor de 1.4 mS/cm, al igual que las concentraciones de Na^+ , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} . Los tipos de agua se asocian principalmente con la litología de la zona y en algunos pozos se relacionan con la actividad antrópica. En la parte alta de la cuenca El Carrizal, el tipo de agua que predomina es bicarbonatada cálcica (Ca^{2+} - HCO_3^-), debido a la disolución del mineral calcita (CaCO_3). Las elevadas concentraciones de Na^+ están asociadas a la presencia del mineral albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), en tanto que las elevadas

concentraciones de SO_4^{2-} en el agua subterránea se deben al proceso de lixiviación de los residuos mineros. Las altas concentraciones de NO_3^- y Cl^- son reflejo de la actividad antrópica, principalmente por desechos domésticos y ganadería. Considerando los LMP de 10 $\mu\text{g/L}$ para las concentraciones de As establecidos por la OMS (WHO 2011), durante el periodo de muestreo el 67 % de los pozos en época de estiaje rebasaron este límite. En los pozos EC2 y EC7 es posible que el mineral arsenolita (As_2O_3) se precipite en el agua subterránea, ya que los índices de saturación lo sugiere y el diagrama Eh/pH muestra que se acercan a los productos de disociación de As^{3+} (H_3AsO_3). Estos pozos están ubicados en el área con residuos mineros. Las concentraciones altas de Cd se encontraron en el pozo EC2, rebasando los LMP de 5.0 $\mu\text{g/L}$ (NOM-127 [SSA 1994]) y de 3.0 $\mu\text{g/L}$ [WHO 2011]). Es necesario establecer un monitoreo continuo de estos pozos de agua subterránea para apoyar los programas de abasto a la población.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Arturo Cruz Falcón por su asesoría en el muestreo de pozos en el área de estudio, a la M. en C. María Carolina Muñoz Torres por su apoyo en las determinaciones de cationes y elementos potencialmente tóxicos, al M. en C. Pablo Hernández Morales por su dirección en la elaboración de mapas y a los revisores anónimos que aportaron comentarios y sugerencias muy valiosas que ayudaron a mejorar este trabajo.

REFERENCIAS

- ACGIH (2010). Threshold limit values (TLVs) for chemical substances, physical agents, and biological exposure indices (BEIs). American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, Ohio, EUA, 210 pp.
- APHA (1992). Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th ed. American Public Health Association, Washington, EUA, 100 pp.
- Andrade A.I. y Stigter T.Y. (2013). The distribution of arsenic in shallow alluvial groundwater under agricultural land in central Portugal: Insights from multivariate geostatistical modeling. Sci. Total. Environ. 449, 37-51. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.033
- Armienta M.A., Villaseñor G., Cruz O., Cenicerros N., Aguayo A. y Morton O. (2012). Geochemical processes and mobilization of toxic metals and metalloids

- in an As-rich base metal waste pile in Zimapán, Central Mexico. *Appl. Geochem.* 27 (11), 2225-2237.
DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.01.015
- Bethke C.M. (1998). The geochemist's workbench users guide. University of Illinois, Champaign, Illinois, EUA, 190 pp.
- Cai L.M., Xu Z.C., Qi J.Y., Feng Z.Z. y Xiang T.S. (2015). Assessment of exposure to heavy metals and health risks among residents near Tonglushan mine in Hubei, China. *Chemosphere* 127, 127-135.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.01.027
- Carrillo A. (1996). Environmental geochemistry of the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California Peninsula, Mexico. PhD thesis. Department of Geology and Geophysics, University of Wyoming, Laramie, EUA, 130 pp.
- Carrillo-Chávez A., Drever J.J. y Martínez M. (2000). Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio-El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environ. Geol.* 39 (11), 1295-1303. DOI: 10.1007/s002540000153
- Colín-Torres C.G., Murillo-Jiménez J.M., del Razo L.M., Sánchez-Peña L.C., Becerra-Rueda O.F. y Marmolejo-Rodríguez A.J. (2014). Urinary arsenic levels influenced by abandoned mine tailings in the Southernmost Baja California Peninsula, Mexico. *Environ. Geochem. Hlth.* 36 (5), 845-854.
DOI: 10.1007/s10653-014-9603-x
- CONAGUA (2003). Estudio de caracterización de la intrusión salina en el Acuífero de Los Planes, BCS. Comisión Nacional del Agua, Gerencia Regional de la Península de Baja California, Baja California Sur, México, 525 pp.
- CONAGUA (2015a). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero El Carrizal (0322). Comisión Nacional del Agua, Gerencia de Aguas Subterráneas, Baja California Sur, México, 32 pp.
- CONAGUA (2015b). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero La Matanza (0311). Comisión Nacional del Agua, Gerencia de Aguas Subterráneas. Baja California Sur, México, 30 pp.
- CONAGUA (2015c). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero La Paz (0324). Comisión Nacional del Agua, Gerencia de Aguas Subterráneas, Baja California Sur, México, 21 pp.
- CONAGUA (2015d). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Cañada Honda (0312). Comisión Nacional del Agua, Gerencia de Aguas Subterráneas, Baja California Sur, México, 27 pp.
- Del Razo L.M., García-Vargas G.G., Valenzuela O.L., Hernández E., Sánchez L.C., Currier J.M., Drobná Z., Loomis D. y Stýblo M. (2011). Exposure to arsenic in drinking water is associated with increased prevalence of diabetes: A cross-sectional study in the Zimapán and Lagunera regions in Mexico. *Environ. Health-Glob.* 10 (73), 1-11. DOI: 10.1186/1476-069X-10-73
- EPA (2001). Method 200.7. Trace elements in water, solids, and biosolids by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. United States Environmental Protection Agency, Washington DC, EUA, 68 pp.
- González-Abraham A., Fagundo-Castillo J.R., Carrillo-Rivera J.J. y Rodríguez-Estrella R. (2012). Geoquímica de los sistemas de flujo de agua subterránea en rocas sedimentarias y rocas volcánicas de Loreto, BCS, México. *B. Soc. Geol. Mex.* 64 (3), 319-333.
- Hack-ten Broeke M.J.D. y van der Putten A.H.J. (1997). Nitrate leaching affected by management options with respect to urine-affected areas and groundwater levels for grazed grassland. *Agr. Ecosyst. Environ.* 66 (3), 197-210.
DOI: 10.1016/S0167-8809(97)00093-5
- INEGI (1984). Carta geológica, La Paz G12-10-11, escala 1:250 000. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática, Baja California Sur, México [en línea]. <http://www.beta.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825675073> 26/05/2017
- Järup L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *Brit. Med. Bull.* 68 (1), 167-182.
DOI: 10.1093/bmb/ldg032
- Li P., Lin C., Cheng H., Duan X. y Lei K. (2015). Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China. *Ecotox. Environ. Safe.* 113, 391-399.
DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.12.025
- Lim H.S., Lee J.S., Chon H.T. y Sager M. (2008). Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea. *J. Geochem. Explor.* 96 (2), 223-230.
DOI: 10.1016/j.gexplo.2007.04.008
- Litter M.I., Armienta M.A. y Farías S.S. (2009). Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. *Ciencia y Tecnología para el Desarrollo*, Buenos Aires, Argentina, 242 pp.
- Liu C.P., Luo C.L., Gao Y., Li F.B., Lin L.W., Wu C.A. y Li X.D. (2010). Arsenic contamination and potential health risk implications at an abandoned tungsten mine, southern China. *Environ. Pollut.* 158 (3), 820-826.
DOI: 10.1016/j.envpol.2009.09.029
- Magdaleno 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. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 84 pp.

- Marmolejo-Rodríguez A.J., Sánchez-Martínez M.A., Romero-Guadarrama J.A., Sánchez-González A. y Magallanes-Ordóñez R. (2011). Migration of As, Hg, Pb, and Zn in arroyo sediments from a semiarid coastal system influenced by the abandoned gold mining district at El Triunfo, Baja California Sur, Mexico. *J. Environ. Monit.* 13 (8), 2182-2189.
DOI: 10.1039/c1em10058k
- Mejía-Zamudio F., Valenzuela-García J.L., Aguayo-Salinas S. y Meza-Figueroa D. (2009). Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 25 (4), 217-227.
- Navarro M.C., Pérez-Sirvent C., Martínez-Sánchez M.J., Vidal J., Tovar P.J. y Bech J. (2008). Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *J. Geochem. Explor.* 96 (2-3), 183-193.
DOI: 10.1016/j.gexplo.2007.04.011
- Nordstrom D.K. y Archer D.G. (2003). Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. An evaluation of thermodynamic data for modeling the aqueous environmental geochemistry of arsenic. En: *Arsenic in ground water* (Welch A.H. y Stollenwerk K.G., Eds.). Springer, Boston, EUA, pp. 1-25.
DOI: 10.1007/0-306-47956-7_1
- Obiri S., Yeboah P.O., Osae S., Adu-kumi S., Cobbina S.J., Armah F.A., Ason B., Antwi E. y Quansah R. (2016). Human health risk assessment of artisanal miners exposed to toxic chemicals in water and sediments in the Prestea Huni Valley district of Ghana. *Int. J. Env. Res. Pub. He.* 13 (1), 139. DOI: 10.3390/ijerph13010139
- Ramos-Velázquez E. (2011). Estudio de los aspectos edafológicos, geotécnicos e hidrológicos del proyecto minero-metalúrgico Paredones Amarillos, BCS, México. Universidad Autónoma de Baja California Sur, México, 98 pp.
- Razo I., Carrizales L., Castro J., Díaz-Barriga F. y Monroy M. (2004). Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in México. *Water Air Soil Poll.* 152 (1-4), 129-152.
DOI: 10.1023/B:WATE.0000015350.14520.c1
- Rodríguez R., Ramos J.A. y Armienta A. (2004). Ground-water arsenic variations: The role of local geology and rainfall. *Appl. Geochem.* 19 (2), 245-250.
DOI: 10.1016/j.apgeochem.2003.09.010
- Romero J.A. (2011). Geoquímica de As, Hg, Pb y Zn y mineralogía en sedimentos superficiales de la cuenca de drenaje del distrito minero El Triunfo, B.C.S., México. Tesis de Maestría. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas, Instituto Politécnico Nacional, Baja California Sur, México, 71 pp.
- SGM (2000). Carta geológico-minera 1:250000. El Rosario F12-B23. Servicio Geológico Mexicano, Secretaría de Economía, Baja California Sur, México [en línea]. https://mapserver.sgm.gob.mx/Cartas_Online/geologia/374_F12-B23_GM.pdf 29/05/2017
- SGM (2002). Carta geológico-minera 1:250000. San José del Cabo F12-2-3-5-6. Servicio Geológico Mexicano, Secretaría de Economía, Baja California Sur, México [en línea]. https://mapserver.sgm.gob.mx/Cartas_Online/geologia/24_F12-2-3-5-6_GM.pdf 29/05/2017
- Shumilin E., Mirlean N., Choumiline K. y Ostrooumov H. (2015). Increasing arsenic mobility in the fine fraction of the dry stream sediments of the semi-arid San Antonio gold mining district (Baja California peninsula, Mexico). *Environ. Earth. Sci.* 73 (8), 4689-4700.
DOI: 10.1007/s12665-014-3753-0
- Singhal B.B.S. y Gupta R.P. (1999). *Applied hydrogeology of fractured rocks*. 2a ed. Springer, Nueva York, EUA, 595 pp. DOI 10.1007/978-90-481-8799-7
- Smedley P.L. y Kinniburgh D.G. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17 (5), 517-568.
DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00018-5
- Sobrinho-Figueroa A.S., Becerra-Rueda O.F., Magallanes-Ordóñez V.R., Sánchez-González A. y Marmolejo-Rodríguez A.J. (2015). Toxicity in semiarid sediments influenced by tailings of an abandoned gold mine. *Environ. Monit. Assess.* 187 (1), 4158-4166.
DOI: 10.1007/s10661-014-4158-y
- SSA (1993). Norma Oficial Mexicana NOM-014-SSA1-1993. Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados. Diario Oficial de la Federación, 12 de agosto de 1994.
- SSA (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. Diario Oficial de la Federación, 18 de enero de 1996.
- Subramani T., Rajmohan N. y Elango L. (2010). Ground-water geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India. *Environ. Monit. Assess.* 162 (1-4), 123-137.
DOI: 10.1007/s10661-009-0781-4
- Takeno N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tokio, Japón, 285 pp.
- USGS (2014). PHREEQC (version 3). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (programa de cómputo de acceso libre). United States Geological Survey, Lakewood Colorado, EUA.
- Welch A.H., Westjohn D.B., Helsel D.R. y Wanty R.B. (2000). *Arsenic in ground water of the United States:*

- Occurrence and geochemistry. *Groundwater* 38 (4), 589-604. DOI: 10.1111/j.1745-6584.2000.tb00251.x
- WHO (2011). *Guidelines for drinking-water quality*. 4a ed. World Health Organization, Ginebra, Suiza, 564 pp.
- Wurl J., Méndez-Rodríguez L. y Acosta-Vargas B. (2014). Arsenic content in groundwater from the southern part of the San Antonio-El Triunfo mining district, Baja California Sur, Mexico. *J. Hydrol.* 518, 447-459. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2014.05.009
- Wyatt C.J., Fimbres C., Romo L., Mendez R.O. y Grijalva M. (1998). Incidence of heavy metal contamination in water supplies in northern Mexico. *Environ. Res.* 76 (2), 114-119. DOI: 10.1006/enrs.1997.3795
- Zhuang P., Murray B.M., Hanping X., Ningyu L. y Zhian L. (2009). Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. *Sci. Total. Environ.* 407 (5), 1551-61. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.10.061