

Contaminación del agua subterránea por arsénico en Zimapán, Hidalgo. Necesidad de una solución integral

María Aurora Armienta,* Ramiro Rodríguez,* Guadalupe Villaseñor,**
Nora Ceniceros,* Olivia Cruz,* Alejandra Aguayo*

INTRODUCCIÓN

Desde 1993, a raíz de la campaña nacional desarrollada por la Comisión Nacional del Agua para la prevención del cólera en todo el territorio nacional, se hizo evidente la presencia de arsénico en los pozos y las norias de la población de Zimapán, Hidalgo (mapa 28.1). Debido a que la población carecía de información y por solicitud de la presidencia municipal, el Instituto de Geofísica de la UNAM inició una serie de estudios para conocer la situación real de la contaminación, identificar posibles fuentes de arsénico para el agua subterránea y proponer alternativas de solución.

OBJETIVOS

Proporcionar un panorama general de los estudios relativos a la presencia de arsénico en el agua subterránea de Zimapán, Hidalgo, enfatizar la necesidad de poner en marcha alternativas viables de remoción que permitan abastecer a la población de agua de buena calidad.

METODOLOGÍA

Las investigaciones desarrolladas de carácter interdisciplinario han incluido estudios geológicos, hidrogeológicos, la determinación de parámetros físico-químicos del agua, los análisis químicos y mineralógicos de suelos, rocas y residuos, así como la aplicación de modelos hidrogeoquímicos. Entre las actividades llevadas a cabo se encuentran la realización de campañas de campo para verificar la geología de la zona, la ubicación de los pozos y norias, y la determinación de los niveles del agua subterránea. Asimismo, se tomaron muestras de agua de los pozos y las norias para el análisis de los iones principales, del arsénico (As) y de otros minerales, como sílice y flúor, y se efectuaron mediciones de pH, temperatura, potencial de óxido-reducción, de alcalinidad y la conductancia en cada sitio. Las muestras fueron recolectadas en recipientes específicos; se añadieron los

preservadores indicados para cada compuesto químico, y se mantuvieron a baja temperatura hasta su llegada al laboratorio. Los análisis fueron efectuados mediante procedimientos estandarizados por volumetría, espectrofotometría UV-visible, potenciometría con electrodos selectivos y espectrofotometría de absorción atómica (APHA, 1995). En particular, la concentración de arsénico fue determinada por espectrofotometría UV-visible (método del dietilditiocarbamato de plata) al inicio del estudio, y posteriormente por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros. Se tomaron muestras de rocas representativas de las distintas formaciones de la zona, de suelos, y de los distintos residuos mineros en que fueron determinados los contenidos de arsénico, así como su mineralogía. En las muestras superficiales y de distintas profundidades colectadas en los residuos se determinaron también las concentraciones de As en fracciones con distinta labilidad ambiental, mediante extracciones secuenciales con el método de McLaren *et al.* (1998). Se efectuó la modelación hidrogeoquímica directa e inversa de los análisis químicos con el programa PHREEQCI (Charlton *et al.*, 1997). También fueron identificadas las fuentes de arsénico y su movilidad a través de la integración de los resultados obtenidos por los distintos estudios.

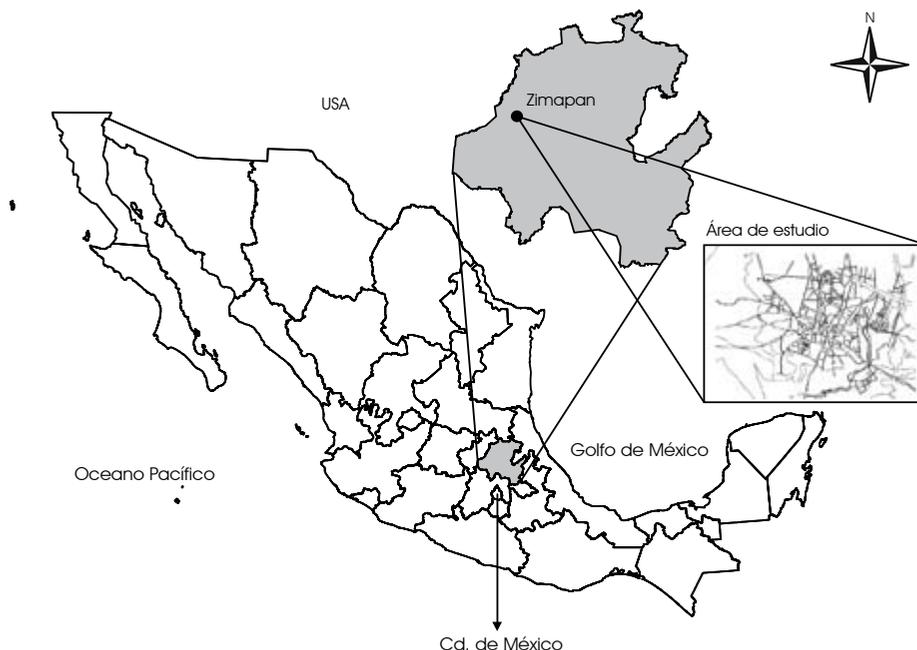
RESULTADOS

El reporte entregado a la presidencia municipal en diciembre de 1993 (Armienta *et al.*, 1993) confirmó la presencia de As en el agua subterránea que se utilizaba para abastecer a la población y señaló los procesos naturales como la principal fuente de As hacia los pozos profundos. Los análisis indicaron concentraciones de As desde inferiores al límite de detección analítico en ese momento (0.014 mg/l), hasta más de 1.0 mg/l. Las concentraciones fueron mayores a 0.05 mg/l en aproximadamente 34% de las muestras. Los mayores contenidos fueron encontrados en varios de los pozos profundos. Dos de ellos (El Muhi y Detzani) se localizan fuera de la influencia de posibles fuentes de contaminación antropogénica. Estos pozos, con una profundidad mayor a 150 metros, fueron perforados en las rocas calizas hace más de 25 años y constituían importantes fuentes de agua potable. La mayoría de los manantiales localizados, tanto en la zona de rocas calizas como en la de volcánicas, no contuvieron arsénico; sus características geoquímicas indicaron que se trata-

* Instituto de Geofísica /Universidad Nacional Autónoma de México.

** Instituto de Geología /Univesidad Nacional Autónoma de México.

Mapa 28.1
Localización de Zimapán en el estado de Hidalgo



Fuente:

ba de agua de reciente infiltración. Por otro lado, el agua de los pozos profundos no contaminados se clasificó como bicarbonatada-cálcica, mientras que los pozos contaminados presentaron un enriquecimiento en sulfatos.

Se encontró también que en las norias y en los pozos ubicados en la zona de rocas volcánicas, las concentraciones de As eran muy bajas o se encontraban por debajo de los límites de detección. El tipo de agua correspondió a bicarbonatada-mixta, como resultado de la disolución del material volcánico en el que se encuentran. Las norias con mayores concentraciones de arsénico fueron localizadas en las inmediaciones de los depósitos de jales y en las antiguas fundidoras (que operaron en Zimapán hasta la década de los cuarenta), con concentraciones hasta de 0.53 mg/l (Armienta *et al.*, 1997). Además, se identificaron similitudes hidrogeoquímicas (aguas de tipo sulfatada-cálcica) entre el agua de las norias contaminadas ubicadas a un lado de depósitos de jales y el agua estancada en los mismos, a pesar de que en este tipo de agua subterránea se esperaría un tipo de agua bicarbonatada-cálcica. El incremento en los sulfatos en las norias contaminadas indica que se llevan a cabo procesos de oxidación de sulfuros (posiblemente arsenopirita), que permiten también la lixiviación del arsénico. Las norias ubicadas en la zona urbana sin aparente influencia de contaminación antropogénica mostraron contenidos bajos de arsénico, aunque algunos ligeramente mayores a 0.05 mg/l.

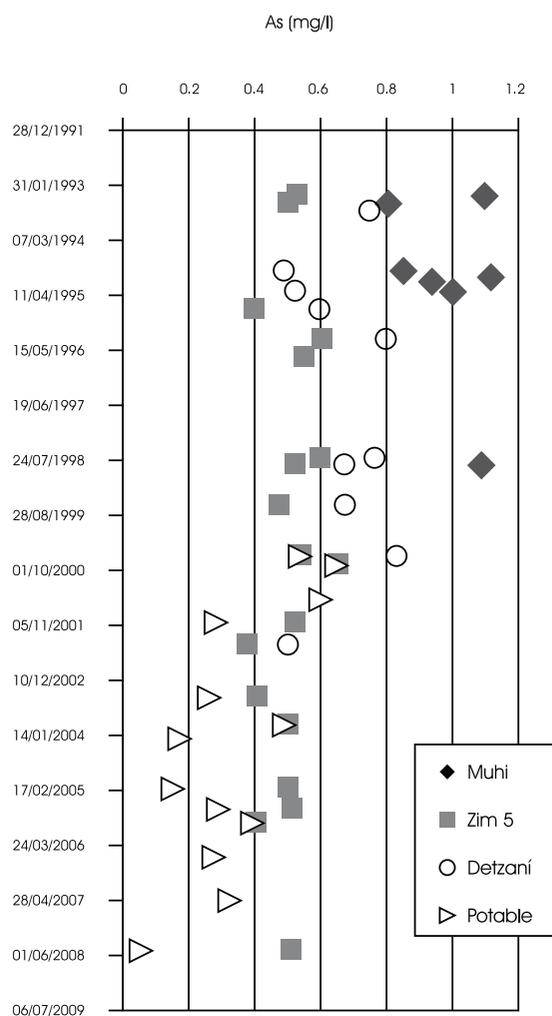
Se propuso como una alternativa para solucionar la problemática de la contaminación del agua el tratamiento de la misma

y se indicó la dificultad de encontrar pozos no contaminados y con suficiente caudal en el valle de Zimapán. Posteriormente, para continuar las investigaciones, se sometió un proyecto a la fundación MAPFRE que lo seleccionó y lo apoyó económicamente. En este estudio con objeto de definir más claramente la relación entre las fuentes antropogénicas de contaminación (jales y residuos de fundición) y la contaminación de las norias cercanas, se amplió el número de muestras de agua y se analizaron las concentraciones de arsénico en los residuos y en los suelos aledaños. Se determinaron las concentraciones totales (con la digestión ácida de las muestras), y solubles (mediante extracción con agua) de As en muestras de suelo colectadas en la superficie, así como a 30 cm y a 50 cm de profundidad (Armienta y Rodríguez, 1995 y 1996). Entre las principales conclusiones destaca la identificación del papel de las fallas en el transporte del arsénico hacia los pozos profundos; la influencia de los jales en la contaminación de los suelos de su entorno; y el desarrollo de procesos de control de la movilización del As dentro de los jales, que impiden un mayor enriquecimiento de las norias cercanas. Los humos de las fundidoras fueron reconocidos como los responsables de la presencia de As en los suelos, hasta un radio aproximado de 0.5 km (en todo caso menor a 1 km) y, en las norias, dentro de este radio. Los intrusivos (diques volcánicos) fueron identificados como fuente natural de As hacia el agua subterránea. Las concentraciones de As total en los diferentes depósitos de jales fueron mucho mayores que las solubles (hasta 23,000 mg/kg de As total y 13 mg/kg de As soluble). En suelos

aledaños se midieron hasta 2,600 mg/kg de As total y 8.4 mg/kg de As soluble (Armienta y Rodríguez, 1995). El análisis mineralógico de los residuos mostró la presencia de arsenopirita, por lo que se identificó a este mineral como una de las fuentes de As hacia las norias que, al oxidarse, ha producido el incremento en los sulfatos; y As en el agua, en el entorno de los jales. Investigaciones posteriores efectuadas en los distintos depósitos de jales mostraron que se han desarrollado dichos procesos de oxidación en los residuos, dando como resultado concentraciones altas de As en formas móviles que pueden transportarse fácilmente por las lluvias hasta el agua subterránea (Méndez y Armienta, 2003). Los suelos ubicados en las cercanías de los residuos de fundición, de chimeneas y de cascos abandonados de fundidoras también mostraron altas concentraciones de arsénico. Los contenidos variaron entre 26 mg/kg y 4,200 mg/kg de As total; y entre 1 y 19 mg/kg de As soluble (Armienta y Rodríguez, 1995). Las concentraciones de As soluble se incrementaron con la profundidad en varios de los sitios. Estos resultados indicaron que los humos producidos en las fundidoras, enriquecidos en arsénico, se depositaron en el entorno y contaminaron los suelos. La acción de las lluvias y el riego transportaron el As hacia capas más profundas, hasta alcanzar el nivel freático.

Como resultado de esta investigación se recomendó estudiar la posibilidad de ubicar los pozos en los contactos entre las calizas y el fanglomerado, después de realizar los estudios adecuados. Se recalzó la necesidad de tratar el agua para eliminar el As, y se señaló la experiencia exitosa de removerlo del pozo más contaminado mediante tratamiento por floculación con sales de hierro (Morales, 1995). Se señaló también la dificultad de realizar una explotación intensiva de los pozos perforados en las rocas volcánicas debido a la escasa recarga regional, así como la necesidad de realizar estudios geológicos e hidrogeológicos de detalle antes de modificar el régimen de explotación. Se recalzó también la urgencia de realizar estudios epidemiológicos para evaluar el grado de afectación a la salud de los habitantes de Zimapán, así como desarrollar una cubierta vegetal en los depósitos de jales. La red de agua potable de la mayoría del área urbana parte de un depósito en el cual se mezclan flujos provenientes de pozos, norias y galerías filtrantes con diversos gastos y grados de contaminación. En los sedimentos del depósito, Núñez (2004) encontró arsénico que se puede reincorporar al agua saliente del mismo. Cabe señalar que varias localidades del municipio obtienen el agua directamente de norias y pozos. En la gráfica 28.1 se presentan los contenidos de arsénico en el agua potable de la zona urbana y de los pozos profundos utilizados directamente por las comunidades aledañas a lo largo de los años. En enero de 1996, el pozo más contaminado (El Muhi) que también era el más productivo (alrededor de 40 lps) fue clausurado, para evitar la exposición de la población (principalmente de los vecinos al pozo que la ingerían directamente), pero a lo largo de los años se

Gráfica 28.1
Concentraciones de arsénico en agua de pozos de abastecimiento en Zimapán, Hidalgo



mantuvieron otros pozos contaminados (Detzaní, Zimapán V, Plomo) como fuentes de abastecimiento.

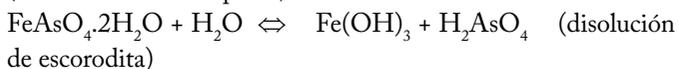
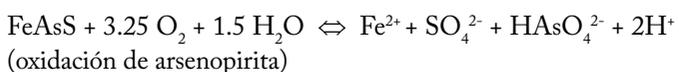
Con objeto de definir los procesos naturales que liberan el As hacia el agua subterránea en los pozos profundos se efectuaron análisis de As en rocas de las diferentes formaciones geológicas de la zona, así como experimentos de interacción agua-roca y modelaciones hidrogeoquímicas. Se partió de la hipótesis de que el enriquecimiento en sulfatos en dichos pozos puede resultar de procesos de oxidación, similares a los observados en los jales, a partir de minerales presentes naturalmente en el acuífero. Por ejemplo, el pozo Detzaní (con 0.495 mg/l de As en marzo de 2002) presentó diferencias hidrogeoquímicas respecto al manantial ubicado solamente a 10 m del mismo, carente de arsénico, principalmente en los valores de sus respectivas relaciones HCO_3/SO_4 que, en el caso del pozo, fue de 1.9 y en el del manantial, de 11.7 (Armienta *et al.*, 1997). Esto también indicó,

junto con sus respectivos contenidos de tritio, que se trata de agua procedente de distintos acuíferos. Cabe señalar que el pozo Detzaní seguía en operación hasta agosto de 2002, cuando tuvo problemas con la bomba; mientras que el manantial contiguo carece de agua desde hace más de cuatro años.

Los rangos de concentración en las rocas colectadas de Las Espinas, Las Trancas y Soyatal fueron mayores que los valores característicos para el tipo de rocas correspondiente. Los mayores contenidos (hasta 360 mg/kg de As) fueron encontrados en las muestras con evidencias visibles de mineralización de las diferentes formaciones. Se observó la presencia de minerales de arsénico, principalmente arsenopirita, escorodita y tenantita, en algunas de las rocas.

Al estudiar el comportamiento hidrogeoquímico de los pozos alejados de las fuentes antropogénicas de contaminación se observaron menores valores de Eh (ambientes más reductores) en los pozos con mayores concentraciones de As, que mostraron también una mayor temperatura. Algunas norias del área de rocas volcánicas cercanas a pequeñas minas también presentaron contenidos detectables de As. Por otro lado, el pozo de menor caudal (Zim 1), en el acuífero calizo, no presentó contaminación. Las características hidrogeoquímicas de este pozo fueron diferentes a las del pozo Zimapán Plomo (con 0.5 mg/l de As), ubicado aproximadamente a 800m del Zim 1 (Armienta *et al.*, 2001). La interpretación de estas diferencias, su ubicación, y sus respectivas litologías reportadas por la CONAGUA (1992), llevó a concluir que el pozo contaminado y con mayor caudal está influido por la falla Malacate, que presenta mineralización. El flujo se incrementa debido a la falla, pero también facilita la oxidación de los minerales, entre ellos, la arsenopirita que libera el As al agua subterránea. Este mismo proceso ha contaminado otros pozos profundos ubicados en las fracturas. Además de arsenopirita, se ha reportado la presencia de escorodita en las rocas de la zona. Este mineral puede formarse a partir de la oxidación de arsenopirita en medios ácidos, y su disolución a valores más altos de pH es otra de las causas normales capaces de aportar naturalmente arsénico al agua subterránea. Las características de las rocas y del agua en una cueva con evidencias visibles de oxidación mostraron el desarrollo de este proceso. En las rocas de esta cueva se identificó la presencia de escorodita; el contenido de As en el agua fue de 0.6 mg/l; y en la roca, de 10,500 mg/kg; además, la concentración de sulfatos fue de 1454 mg/l con un pH ácido.

Los procesos antes señalados liberan sulfatos y disminuyen el pH de acuerdo con las siguientes reacciones:



Sin embargo la disminución del pH no es tan evidente cuando el agua ha circulado por el acuífero calizo, ya que la acidez se neutraliza al reaccionar los iones H^+ con el carbonato de calcio:



La modelación geoquímica inversa de dos pozos localizados en la misma falla indicó la factibilidad de que ambos procesos sean responsables de la presencia de As en los pozos profundos del acuífero calizo.

Las principales conclusiones acerca del origen del arsénico señalaron que los procesos de interacción agua-roca en las zonas mineralizadas del acuífero calizo liberan el As hacia el agua. Estos procesos se producen a lo largo de las fracturas que constituyen a su vez canales preferenciales de circulación del agua subterránea. La intemperización de los detritos del fanglomerado Zimapán, con presencia local de mineralizaciones, ha contaminado también algunas norias con concentraciones menores de arsénico. Además, existe una relación de los procesos de oxidación con el régimen pluvial. Los sulfuros minerales, dentro de los diques cercanos al pozo El Muhi, se oxidan en la época de secas, y la elevación en el nivel del agua durante la época de lluvias moviliza el arsénico resultante de dicha oxidación, e incrementa su concentración en el agua (Rodríguez *et al.*, 2004). Investigaciones en desarrollo han mostrado también distintas relaciones isotópicas de azufre en los sulfatos de aguas contaminadas por As de distintas fuentes.

Paralelamente a estos estudios, se han efectuado pruebas para determinar la efectividad de los tratamientos convencionales o novedosos para remover el As del agua de Zimapán (Armienta *et al.*, 2000). Cabe destacar el desarrollo de un procedimiento casero para remover el arsénico, utilizando las mismas rocas de la zona (Ongley *et al.*, 2001), con posibilidad de ser utilizado también a pie de pozo (Micete, 2005; Armienta *et al.*, 2009). Asimismo fueron significativos los experimentos llevados a cabo con la planta potabilizadora portátil fabricada por el Centro de Desarrollo y Aplicaciones Tecnológicas (CEDAT) (diseñada para la potabilización bacteriológica), los cuales demostraron la factibilidad de su uso también para disminuir significativamente el As del agua (Armienta *et al.*, 2000). Cabe señalar que se instalaron dos plantas de este tipo en Zimapán, pero por la dificultad de mantenerlas en operación (capacitación y sueldo del operador), así como por no proporcionar un alto caudal, solamente funcionaron por un corto tiempo y se encuentran abandonadas a un lado del depósito general de agua. Se investigó también la remoción del As del agua de Zimapán mediante adsorción en hematita (Simoneova, 1999), y se comprobó la efectividad de utilizar resinas de intercambio aniónico (Pérez Moreno *et al.*, 2006).

CONCLUSIONES

Los estudios desarrollados han permitido definir las fuentes y comprender la movilización del arsénico en el sistema acuífero. La principal fuente es natural, sin embargo, también existen aportes de fuentes antropogénicas. Se han probado y desarrollado distintos procedimientos para la remoción del contaminante del agua, sin embargo el problema no ha sido totalmente resuelto. En enero de 1996, el pozo más contaminado (El Muhi) que también era el más productivo (alrededor de 40 lps) fue clausurado para evitar la exposición de la población (principalmente de los vecinos que la ingerían directamente), pero a lo largo de los años se mantuvieron otros pozos contaminados como fuentes de abastecimiento.

El grupo de la UNAM y otros investigadores han propuesto varios métodos de tratamiento del agua, accesibles para la zona que, sin embargo, no han sido implementados. Aunque las autoridades han llevado acciones para mejorar la calidad del agua que abastece a la población, como la construcción de un acueducto que bombea el agua desde fuera del Valle y la transporta a Zimapán, la solución no ha sido completa, pues en ocasiones debe hacerse uso de uno de los pozos más contaminados para suministrar agua a la red de abastecimiento. Para asegurar el suministro ininterrumpido de agua segura a la población es necesario integrar varias opciones, entre ellas, el tratamiento a pie de pozo mediante el o los procedimientos más accesibles para el municipio, lo cual requerirá de la realización de pruebas piloto *in situ* de los métodos que se han probado en laboratorio, e incluir también la remoción casera del As mediante calizas en las zonas más aisladas. Es necesario también evaluar la necesidad de cambiar la tubería por la que circulaba agua con As, debido a que pudieran presentarse procesos de desorción del contaminante.

Asimismo, deben emprenderse acciones para minimizar el aporte ambiental de As y de otros metales tóxicos de los residuos mineros, a partir de su movilización por el viento y/o el agua. Esto podría realizarse mediante su reforestación, por ejemplo con mezquites y huizaches que toleran el As, el establecimiento de coberturas especiales, y/o la mezcla con las rocas calizas de la zona. Para seleccionar la opción más adecuada se requieren estudios específicos de cada residuo.

La experiencia adquirida en el caso Zimapán puede extenderse a otros sitios, donde exista contaminación acuífera por arsénico. Esta investigación también refuerza la multidisciplinariedad que debe existir en los proyectos hidroambientales.

BIBLIOGRAFÍA

American Public Health Association, the American Water Works Association and the Water Pollution Control Federation (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and*

Wastewater, Washington, American Public Health Association, the American Water Works Association and the Water Pollution Control Federation (APHA, AWWA, WPCF).

Armienta, M. A., S. Micete y E. Flores-Valverde (2009), "Feasibility of Arsenic Removal from Contaminated Water Using Indigenous Limestone", en J. Bunduschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat y A.B. Mukherjee (eds.), *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America, Arsenic in the Environment*, vol. 1, Boca Ratón, CRC Press, pp. 505-510.

_____, G. Villaseñor, R. Rodríguez, L.K. Ongley y H. Mango (2001), "The Role of Arsenic-Bearing Rocks in Groundwater Pollution at Zimapán Valley, México", *Environmental Geology*, vol. 40, núms. 4-5, pp. 571-581.

_____, R. Rodríguez, O. Morton, O. Cruz, N. Cenicerros, A. Aguayo y H. Brust (2000), "Health Risk and Sources of Arsenic in the Potable Water of a Mining Area", en E. G. Reichard, F. S. Hauchman y A. M. Sancha (eds.), *Interdisciplinary Perspectives on Drinking Water Risk Assessment and Management*, Fountain Valley, National Water Research Institute, IAHS, publicación núm. 260, pp. 9-16.

_____, R. Rodríguez, A. Aguayo, N. Cenicerros y G. Villaseñor (1997), "Arsenic Contamination of Groundwater at Zimapán, México", *Hydrogeology Journal*, vol. 5, núm. 2, pp. 39-46.

_____, y R. Rodríguez (1996), "Arsénico en el Valle de Zimapán, México: problemática ambiental", *Revista MAPFRE Seguridad*, vol. 16, núm. 63, pp. 33-43.

_____, y R. Rodríguez C. (1995), "Evaluación del riesgo ambiental debido a la presencia de arsénico en Zimapán, Hidalgo", Instituto de Geofísica/UNAM, memoria final Fundación MAPFRE.

_____, R. Rodríguez, G. Villaseñor, A. Aguayo, N. E. Cenicerros, F. Juárez y T. Méndez (1993), "Estudio de reconocimiento de la contaminación por arsénico en la zona de Zimapán, Hidalgo", informe técnico del Instituto de Geofísica/UNAM al Municipio de Zimapán.

Charlton, S. R., C. L. Macklin y D. L. Parkhurst (1997), "PREEQCI- A Graphical User Interface for the Geochemical Computer Program PREEQCI", USGS Water-Resources Investigations, reporte 97, p. 4222.

Comisión Nacional del Agua (1992), "Informe preliminar del estudio hidrogeoquímico en la zona de Zimapán, Hidalgo", México, CONAGUA, Reporte Interno COA-2/1992.

McLaren, R. C., R. Naidu y J. Smith (1998), "Fractionation and Distribution of Arsenic in Soils Contaminated by Cattle Dip", *Journal of Environmental Quality*, vol. 27, núm. 2, pp. 348-354.

Méndez, M. y M.A. Armienta (2003), "Arsenic Phase Distribution in Zimapán Mine Tailings, Mexico", *Geofísica Internacional*, vol. 42, núm. 1, pp. 131-140.

- Micete, F. S. (2005), "Diseño de una planta piloto basada en adsorción en rocas calizas para el tratamiento del agua contaminada con arsénico del pozo Zimapán, en el municipio de Zimapán, Hidalgo", tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales, México, UAM.
- Morales, C. F. (1995), "Coagulación con sales de hierro y su eficiencia en la remoción de arsénico del agua subterránea destinada al consumo humano en Zimapán, Hidalgo", proyecto terminal en Ingeniería Ambiental, México, UAM-Azcapotzalco.
- Núñez, J. (2004), "La contaminación en arsénico de las aguas subterráneas y riesgos asociados en el Municipio de Zimapán (edo. de Hgo., México)", tesis, Facultad de Geología/ Universidad de Barcelona.
- Ongley, L. K., M. A. Armienta, K. Heggeman, A. Lathrop, H. Mango, W. Miller y S. Pickelner (2001), "Arsenic Removal from Contaminated Water by the Soyatal Formation, Zimapán Mining District, Mexico-A Potential Low-Cost Low-Tech Remediation System", *Geochemistry, Exploration, Environment, Analysis*, vol. 1, núm. 1, pp. 23-3.
- Pérez Moreno, F., F. Prieto García, A. Rojas Hernández, Y.E. Marmolejo Santillán, E. Salinas Rodríguez y F. Patiño Cardona (2006), "Estudio de eliminación de arsénico con resinas de intercambio iónico en agua potable de Zimapán, estado de Hidalgo, México", *Revista de Metalurgia*, vol. 42, núm. 5, pp. 391-395.
- Rodríguez, R., J.A. Ramos y M.A. Armienta (2004), "Groundwater Arsenic Variations: The Role of Local Geology and Rainfall", en *Applied Geochemistry*, vol. 19, núm. 2, pp. 245-250.
- Simeonova, V.P. (1999), "Pilot Study for Arsenic Removal in Hidalgo, Mexico", *Ingeniería Hidráulica en México*, vol. 14, núm.3, pp. 65-77.