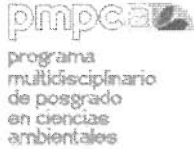




# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales



## CARTOGRAFÍA GEOQUÍMICA MULTIESCALAR DE VALORES DE FONDO Y LINEAS BASE EN EL ALTIPLANO POTOSINO, S.L.P., MÉXICO

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

Presentada por:

**IBQ. Jorge Arturo Chiprés de la Fuente**

Comité tutelar:

**Dr. Marcos G. Monroy Fernández (Director de tesis)**

**Dr. Javier G. Castro Larragoitia (Asesor)**

**Dr. Fernando Díaz-Barriga Martínez (Asesor)**

**Becado por Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Beca No. 181639)**

San Luis Potosí, S.L.P.

Febrero del 2008



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales



## CARTOGRAFÍA GEOQUÍMICA MULTIESCALAR DE VALORES DE FONDO Y LINEAS BASE EN EL ALTIPLANO POTOSINO, S.L.P., MÉXICO

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

Presentada por:

**IBQ. Jorge Arturo Chiprés de la Fuente**

PRESIDENTE:

**Dr. Fernando Díaz-Barriga Martínez**

---

SECRETARIO:

**Dr. Guillermo Javier Castro Larragoitia**

---

VOCAL:

**Dr. Marcos Gustavo Monroy Fernández**

---

**Dr. Juan Carlos Salinas Prieto**

---

**Dr. Antonio Cardona Benavides**

---

San Luis Potosí, S.L.P.

Febrero del 2008

*ESTE TRABAJO NO PODRÍA HABERSE COMPLETADO SIN EL APOYO Y ESFUERZO DE MUCHAS PERSONAS QUE ME ACOMPAÑARON EN ESTOS CUATRO AÑOS DE MI VIDA. EN ESPECIAL ESTOY MUY AGRADECIDO A:*

*LAURA, QUIEN HA SIDO UN APOYO INCREÍBLE Y UNA GRANDIOSA COMPAÑERA AHORA Y POR EL RESTO DE MI VIDA. TE AMO*

*DIEGO Y DARIO, QUIENES SON EL MEJOR REGALO QUE PUEDO TENER EN MI VIDA Y LA RAZON MAS GRANDE PARA SALIR ADELANTE.*

*MI MAMA, QUIEN SIEMPRE HA ESTADO A MI LADO EN MOMENTOS BUENOS O DIFICILES Y A QUIEN LE AGRADEZCO MUCHO DE LO QUE AHORA SOY.*

*MI ABUELITA, TIOS, PRIMOS Y PAPA, CON QUIENES SIEMPRE HE CONTADO INCONDICIONALMENTE Y ESTIMO MUCHO.*

*DR. MONROY, POR TODAS LAS OPORTUNIDADES QUE ME HA BRINDADO Y LA CONFIANZA QUE HA TENIDO EN MI.*

*LOS AMIGOS QUE HE HECHO EN SAN LUIS (RICHAR, ISRAEL, CHUY, LUPITA, REBE, ARTURO), POR PASAR BUENOS RATOS DE TRABAJO, MUESTREO Y DIVERSIÓN.*

*MIS AMIGOS EN GUANAJUATO (ALFREDO, IVAN, JUAN CARLOS, DAVID) POR UNA AMISTAD FRANCA Y DURADERA.*

*DRS. JAVIER CASTRO Y FERNANDO DIAZ-BARRIGA, POR SUS COMENTARIOS RUDOS Y TECNICOS PARA ENRIQUECER EL PROYECTO.*

*TODOS MIS COMPAÑEROS EN CEASSA, EN ESPECIAL EVALUACIÓN AMBIENTAL (CRISS, LETY), CON QUIENES AHORA ENFRENTO NUEVOS RETOS Y DE QUIENES TENGO MUCHO QUE APRENDER.*

*NUEVAMENTE A LETY, POR SU APOYO INCONDICIONAL EN LOS AJUSTES DE FORMATO EN TODO LA TESIS Y A CARLOS POR SU AYUDA EN LOS MUESTREOS.*

*EN GENERAL, A TODAS Y CADA UNA DE LAS PERSONAS QUE HAN APORTADO Y SIGUEN APORTANDO EXPERIENCIAS Y CONOCIMIENTOS PARA MI FORMACIÓN CONTINUA.*



## RESUMEN

Dentro del Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales (PMPCA), perteneciente a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), se elaboró un proyecto de cartografía geoquímica para suelos del Altiplano Potosino cuyo objetivo principal es documentar por primera vez la distribución de las concentraciones actuales de elementos químicos en la superficie de la región y establecer una diferencia entre concentraciones de origen natural de aquellas de origen antropogénico. En este trabajo doctoral se ha generado una base de datos geoquímicos con aplicaciones de carácter ambiental y de salud, aunque también existe su potencial uso para los sectores agrícola, minero y de ordenamiento territorial.

Se recolectaron muestras de perfiles de suelo integrados por los horizontes A (superficial), B (intermedio) y C (material parental), sobre tres escalas de trabajo: (1) una celda de 160 x 160 km, con 16 puntos de muestreo sobre el Altiplano Potosino, representando una densidad de muestreo de 1600km<sup>2</sup> y diseñada para identificar patrones geoquímicos a escala nacional en suelos no impactados (valores de fondo mundiales/continentales/nacionales), empleando criterios similares a los establecidos por los proyectos internacionales Cartografía Geoquímica Mundial (*Global Reference Network* promovido por la IUGS) y Paisajes Geoquímicos de Norteamérica (*North America Geochemical Landscapes Project* promovido por los Servicios Geológicos de Canadá, Estados Unidos y México); (2) una celda de 40x40 km, con 100 puntos de muestreo sobre la región comprendida por la Sierra de Catorce y el Valle de Matehuala, que representan una densidad de 16 km<sup>2</sup> adecuada para identificar patrones geoquímicos regionales sobre las condiciones actuales de los suelos con perspectivas ambientales y de salud (líneas base y valores de fondo regionales); y (3) una celda de 10x10 km sobre el distrito minero de Santa María de La Paz, con una densidad de muestreo de 1 km<sup>2</sup> (100 sitios de muestreo) y que permitirá identificar valores de fondo locales sobre un área mineralizada e impactada por actividad minera. Cabe mencionar que este es el primer proyecto de su tipo en el país, y es la primera contribución de México para los programas internacionales GRN y NAGLP. Así mismo es el primer estudio piloto regional de cartografía geoquímica de líneas base y de valores de fondo multiescalares.



Cada muestra de suelo fue tamizada a <2mm y analizada por ICP-MS para 62 elementos, después de realizar una digestión con agua regia para la escala regional y una digestión total para las escalas nacional y local. Adicionalmente se determinaron parámetros fisicoquímicos como pH, conductividad y contenido de materia orgánica para la escala regional. Con los resultados obtenidos y mediante técnicas geoestadísticas se construyeron cartas geoquímicas que muestran la distribución de los elementos sobre las celdas de estudio.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos, integrado con el análisis espacial de las cartas generados, permitió identificar anomalías geoquímicas (asociadas a mineralizaciones o impactos humanos) y valores de fondo en las distintas escalas de trabajo, empleando principalmente para ello la técnica de Análisis Exploratorio y Espacial de Datos (EDA-SDA). Algunos de los patrones de distribución corresponden a la presencia de ciertas litologías (ej. rocas ígneas) o zonas de arrastre, principalmente en las escalas regional y local. A nivel nacional se pudo obtener un panorama global de los suelos del Altiplano Potosino, útil como fundamento para las normativas que consideren el estado natural de los suelos. Así mismo fue posible identificar zonas de interés ambiental o de salud en base a las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT's).

Un punto medular del presente trabajo, fue la distinción entre valores de fondo y anomalías geoquímicas, especialmente en la escala regional y local. Se demostró que la diferencia entre valor de fondo y anomalía puede ser influenciada por la metodología seleccionada para su determinación. Las evaluaciones ambientales deben de considerar esta situación cuando se necesita tomar en cuenta a la concentración natural de un sitio para determinar el impacto en la zona. El empleo de las técnicas del EDA-SDA permitió obtener el máximo aprovechamiento de la información geoquímica generada y proporcionó un mayor soporte a los resultados obtenidos del levantamiento geoquímico, a diferencia de emplear únicamente la técnica numérica o los factores de enriquecimiento. El EDA-SDA permitió establecer y visualizar espacialmente los patrones mostrados por las herramientas estadísticas, en este caso las distribuciones obtenidas en las graficas de probabilidad, para así identificar con mayor certeza poblaciones y subpoblaciones dentro del conjunto de datos. De esta manera, fue posible establecer rangos de valores de fondo y de anomalías geoquímicas para cada escala de trabajo.



## ÍNDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS Y ALCANCES .....	4
<b>CAPITULO 1: ANTECEDENTES</b> .....	<b>7</b>
1.1 Líneas Base y Valores de Fondo .....	7
1.2 La cartografía geoquímica y su importancia actual.....	9
1.3 Proyecto de Cartografía geoquímica Global (GRN) .....	14
1.4 Proyecto de Paisajes Geoquímicos (GLP) .....	15
<b>CAPITULO 2: ÁREA DE ESTUDIO</b> .....	<b>17</b>
2.1 Descripción General.....	17
2.2 Fisiografía.....	17
2.3. Hidrología.....	18
2.4. Clima y vegetación.....	25
2.5. Síntesis geológica regional y local.....	26
2.6. Yacimientos minerales.....	37
2.7. Tipos de suelo .....	39
2.8. Impactos Humanos.....	40
<b>CAPÍTULO 3: MUESTREO</b> .....	<b>46</b>
3.1. Celdas de estudio y densidad de muestreo.....	46
3.2. Selección del sitio de muestreo .....	52
3.3. Muestreo.....	54
<b>CAPÍTULO 4: PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y ANÁLISIS QUÍMICO</b> .....	<b>63</b>
4.1 Requerimientos Analíticos.....	63
4.2 Preparación de la muestra .....	66
4.3 Digestión de las muestras .....	66
4.4 Otros parámetros fisicoquímicos.....	69
<b>CAPÍTULO 5: MANEJO DE DATOS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>71</b>
5.1 Análisis estadístico general.....	71
5.2 Análisis estadístico para valores de fondo y EDA-SDA.....	73
5.3 Factores de enriquecimiento.....	76
5.4 Elaboración de cartas geoquímicas.....	78
<b>CAPÍTULO 6: CONTROL DE CALIDAD</b> .....	<b>82</b>
6.1 Análisis de Varianza (ANOVA).....	82
6.2 Precisión entre duplicados analíticos .....	86
6.3 Exactitud.....	93
<b>CAPÍTULO 7: RESULTADOS ESCALA NACIONAL, ESTUDIO DE VALORES DE FONDO EN EL ALTIPLANO POTOSINO, SLP</b> .....	<b>98</b>
7.1 Estadísticas básicas.....	98



7.2 Representación geoquímica a escala nacional.....	104
7.3 Valores de fondo nacionales y anomalías regionales.....	111
<b>CAPÍTULO 8: RESULTADOS ESCALA REGIONAL, ESTUDIO DE LINEAS BASE AMBIENTALES EN CATORCE-MATEHUALA, SLP</b>	<b>113</b>
8.1 Estadísticas básicas e influencia por geología y tipo de suelo.....	113
8.2 Asociaciones Geoquímicas (correlaciones y análisis de factores).....	117
8.3 Correlación y distribución espacial de los parámetros fisicoquímicos.....	122
8.4 Cartas geoquímicas a escala regional (mapas de líneas base).....	123
8.5 Valores de fondo regionales y anomalías locales.....	137
<b>CAPÍTULO 9: RESULTADOS ESCALA LOCAL, ESTUDIO DE VALORES DE FONDO EN VILLA DE LA PAZ, SLP</b>	<b>153</b>
9.1 Estadísticas básicas e influencia por geología y tipo de suelo.....	153
9.2 Cartas geoquímicas a escala local.....	157
9.3 Valores de fondo locales y a nomalías geoquímicas de áreas específicas.....	159
<b>CAPÍTULO 10: COMPARACIÓN MULTIESCALAR</b>	<b>166</b>
10.1 Integración Multiescalar.....	166
10.2 Análisis de resultados.....	167
10.3 Cartas geoquímicas multiescalares.....	170
10.4 EDA-SDA para el estudio multiescalar.....	175
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>179</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	<b>187</b>
<b>ANEXOS</b>	
A1. Base de datos escala nacional.....	En documento electronico
A2. Base de datos escala regional.....	En documento electronico
A3. Base de datos escala local.....	En documento electronico



## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Marco conceptual que presenta el flujo de elementos químicos entre la litosfera y el resto del ambiente	1
<b>Figura 2.</b> Carta geoquímica de arsénico en suelo superficial para los Estados Unidos de Norteamérica a escala nacional	10
<b>Figura 3.</b> Carta geoquímica de plomo en suelo superficial para la comunidad europea a escala nacional	11
<b>Figura 4.</b> Zonas deficientes en selenio en China con alta incidencia de enfermedades	12
<b>Figura 5.</b> Programa de cartografía geoquímica de suelos en el estado de California, EUA	13
<b>Figura 6.</b> Cuadrículado GRN de 160 x 160 km sobre algunos países de Europa y África	15
<b>Figura 7.</b> Estudio multiescalar de cartografía geoquímica. El área de estudio quedó delimitada por una celda de 160x160 km	19
<b>Figura 8.</b> Celda de 40x40 km sobre la región correspondiente a la Sierra de Catorce y el Valle de Matehuala y celda correspondiente a la escala local del proyecto sobre el distrito minero de Villa de la Paz	20
<b>Figura 9.</b> Acercamiento sobre el distrito minero de Santa María de la Paz	21
<b>Figura 10.</b> Subprovincias fisiográficas en la celda GRN	22
<b>Figura 11.</b> Principales topoformas dentro de la región comprendida por la Sierra de Catorce y el valle de Matehuala	23
<b>Figura 12.</b> Hidrología superficial de la región de estudio comprendida por la Sierra de Catorce y el Valle de Matehuala (línea punteada)	24
<b>Figura 13.</b> Climas presentes en la celda GRN sobre el Altiplano Potosino	27
<b>Figura 14.</b> Isoyetas (precipitación media anual) correspondientes a la celda GRN sobre el Altiplano Potosino	28
<b>Figura 15.</b> Isotermas (temperatura media anual) correspondientes a la celda GRN sobre el Altiplano Potosino	29
<b>Figura 16.</b> Climas correspondientes a la región comprendida entre la Sierra de Catorce y el valle de Matehuala	30
<b>Figura 17.</b> Vegetación presente en la celda GRN sobre el Altiplano Potosino	31
<b>Figura 18.</b> Vegetación característica de la zona semiárida del Altiplano Potosino, integrada principalmente por matorrales desérticos microfilms	32
<b>Figura 19.</b> Vegetación característica de la zona templada del Altiplano Potosino, integrada principalmente por árboles de pino y encino	32
<b>Figura 20.</b> Vegetación correspondiente a la región comprendida entre la Sierra de Catorce y el valle de Matehuala	33





<b>Figura 21.</b> Geología simplificada correspondiente a la celda GRN sobre el Altiplano Potosino	34
<b>Figura 22.</b> Geología correspondiente a la región comprendida entre la Sierra de Catorce y el valle de Matehuala.	35
<b>Figura 23.</b> Geología correspondiente al distrito minero de Santa María de la Paz. La línea punteada delimita el área de estudio de 10x10 km (INEGI, 2000).	36
<b>Figura 24.</b> Regiones mineras dentro de la celda GRN sobre el Altiplano Potosino:	42
<b>Figura 25.</b> Principales tipos de suelo en la celda GRN sobre el Altiplano Potosino.	43
<b>Figura 26.</b> Tipos de suelo correspondientes a la región comprendida entre la Sierra de Catorce y el valle de Matehuala.	44
<b>Figura 27.</b> Jales mineros situados al Este de la población de Villa de la Paz.	45
<b>Figura 28.</b> Escorias producto de la fundición histórica de ASARCO establecida al Norte de la ciudad de Matehuala.	45
<b>Figura 29.</b> Cuadrícula global propuesta por el proyecto internacional GRN correspondiente al territorio mexicano.	48
<b>Figura 30.</b> Subdivisiones de la celda GRN N16W-66 de 160x160 km sobre el Altiplano Potosino.	49
<b>Figura 31.</b> Subdivisiones de la celda regional de 40x40 km sobre la Sierra de Catorce y el Valle de Matehuala.	50
<b>Figura 32.</b> Subdivisiones de la celda local de 10x10 km sobre el distrito minero de Santa María de la Paz.	51
<b>Figura 33.</b> Perfiles de suelo del área de estudio.	54
<b>Figura 34.</b> Excavado de la zanja para el muestreo de perfiles.	55
<b>Figura 35.</b> Suelo arrastrado de partes altas en una zona montañosa del área de estudio.	56
<b>Figura 36.</b> Suelo tipo rendzina en el área de Catorce-Matehuala. Básicamente está conformado por un horizonte A oscuro y un horizonte R de calizas	57
<b>Figura 37.</b> Suelo de tipo xerosol con un horizonte petrocálico (caliche).	58
<b>Figura 38.</b> Área de estudio de 40x40 km sobre la Sierra de Catorce y el valle de Matehuala. Se presentan los 88 puntos en donde se recolectaron los perfiles de suelo para el estudio a escala regional así como la geología y tipo de suelo de la zona.	60
<b>Figura 39.</b> Área de estudio de 10x10 km sobre el distrito minero de Santa María de la Paz	61
<b>Figura 40.</b> Área de estudio de 160x160 km sobre el Altiplano Potosino.	62
<b>Figura 41.</b> Elementos seleccionados para el proyecto de cartografía geoquímico-ambiental en suelos del Altiplano Potosino	65
<b>Figura 42.</b> Semivariograma experimental que permite observar la correlación espacial de los puntos.	80



<b>Figura 43.</b> Representación del vecindario de predicción, indicando los puntos a usar para la interpolación de un punto desconocido.	80
<b>Figura 44.</b> Esquema de toma de muestras para la aplicación de un ANOVA de 2 factores no balanceado como control de calidad	83
<b>Figura 45.</b> Tres posibles casos que se pueden reflejar en las pruebas de control de calidad ANOVA y de duplicados analíticos:	91
<b>Figura 46.</b> Boxplots comparativos entre horizontes A y C de algunos elementos de interés ambiental en la escala nacional.	100
<b>Figura 47.</b> Scatterplots de algunos elementos con correlaciones significativas entre los horizontes A y C de suelos del Altiplano Potosino.	101
<b>Figura 48.</b> Carta geoquímica de arsénico en el horizonte A de suelos en el Altiplano Potosino.	105
<b>Figura 49.</b> Carta geoquímica de arsénico en el horizonte C de suelos en el Altiplano Potosino.	106
<b>Figura 50.</b> Carta geoquímica de mercurio en el horizonte A de suelos en el Altiplano Potosino	107
<b>Figura 51.</b> Carta geoquímica de mercurio en el horizonte C de suelos en el Altiplano Potosino	108
<b>Figura 52.</b> Distribución geoquímica de Arsénico en el horizonte A y C de suelos en el piloto de la fase nacional	109
<b>Figura 53.</b> Distribución geoquímica de mercurio en el horizonte A y C de suelos en el piloto de la fase Nacional	110
<b>Figura 54.</b> Boxplot de 9 elementos agrupados por litología en los horizontes A y C del proyecto regional. (A-aluvión; C-caliza; L-lutita e l-ígneas)	116
<b>Figura 55.</b> Boxplot de 9 elementos agrupados por tipo de suelo en el horizonte A del proyecto regional. (XG-xerosol gypsico; X-xerosol, RN-rendzina; RE-regosol; L-litosol)	117
<b>Figura 56.</b> Scatterplots de concentraciones de Fe, Mg, Pb, Sb, Sr y Tl en el horizonte A contra sus respectivas concentraciones en el horizonte C para suelos de la región	119
<b>Figura 57.</b> Mapas interpolados de pH y contenido de materia orgánica en suelos superficiales (horizonte A) de la región.	122
<b>Figura 58.</b> Carta geoquímica de arsénico en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala	124
<b>Figura 59.</b> Carta geoquímica de arsénico en el horizonte C de suelos en la región de Catorce-Matehuala	125
<b>Figura 60.</b> Carta geoquímica de cadmio en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala	126
<b>Figura 61.</b> Carta geoquímica de cadmio en el horizonte C de suelos en la región de Catorce-Matehuala	127



<b>Figura 62.</b> Carta geoquímica de cobalto en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala	128
<b>Figura 63.</b> Carta geoquímica de cobalto en el horizonte C de suelos en la región de Catorce-Matehuala.	129
<b>Figura 64.</b> Carta geoquímica de mercurio en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala	130
<b>Figura 65.</b> Carta geoquímica de mercurio en el horizonte C de suelos en la región de Catorce-Matehuala	131
<b>Figura 66.</b> Carta geoquímica de plomo en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala	132
<b>Figura 67.</b> Carta geoquímica de plomo en el horizonte C de suelos en la región de Catorce-Matehuala	133
<b>Figura 68.</b> Histogramas y boxplots para todo el grupo de datos de As, Cd, Co, Hg y Pb en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala	139
<b>Figura 69.</b> Gráficas de probabilidad (NPP) para los elementos estudiados por EDA-SDA. Las flechas indican los puntos de ruptura entre poblaciones principales (ver texto para explicación).	140
<b>Figura 70.</b> Rangos de fondo y anomalías geoquímicas para arsénico obtenidos mediante las técnicas numéricas Media +2DE y la iterativa 2sigma	141
<b>Figura 71.</b> Gráficas de probabilidad en escala logarítmica para los valores de plomo en el horizonte A agrupados por tipo de suelo y material parental. A- aluvión; B-caliza; C-xerosoles y D-rendzinas.	145
<b>Figura 72.</b> Carta geoquímica de rangos de valores de fondo y anomalías para arsénico en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala	147
<b>Figura 73.</b> Carta geoquímica de rangos de valores de fondo y anomalías para cadmio en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala	148
<b>Figura 74.</b> Carta geoquímica de rangos de valores de fondo y anomalías para cobalto en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala	149
<b>Figura 75.</b> Carta geoquímica de rangos de valores de fondo y anomalías para mercurio en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala	150
<b>Figura 76.</b> . Carta geoquímica de rangos de valores de fondo y anomalías para plomo en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala	151
<b>Figura 77.</b> Carta geoquímica de componentes regionales y locales obtenidos por EDA-SDA para arsénico en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala	152
<b>Figura 78.</b> Boxplots de algunos elementos químicos para los horizontes A y C de suelos en la escala local	155
<b>Figura 79.</b> Boxplots de algunos elementos químicos agrupados por litología para el horizonte A de suelos en la escala local	156
<b>Figura 80.</b> Scatter plots entre resultados analíticos de tres elementos en los horizontes A y C de suelos en la escala local	157



<b>Figura 81.</b> Carta geoquímica de arsénico en el horizonte A de suelos en el distrito minero de Santa María de la Paz	158
<b>Figura 82.</b> Carta geoquímica de cadmio en el horizonte A de suelos en el distrito minero de Santa María de la Paz	159
<b>Figura 83.</b> Carta geoquímica de plomo en el horizonte A de suelos en el distrito minero de Santa María de la Paz	160
<b>Figura 84.</b> Gráficas de probabilidad para As, Cd y Pb en el horizonte A de suelos en la escala local. Las flechas indican las rupturas entre poblaciones de fondo y anomalías	161
<b>Figura 85.</b> Carta geoquímica de rangos de fondo y anomalías para arsénico en el horizonte A de suelos del distrito minero de Santa María de la Paz	162
<b>Figura 86.</b> Carta geoquímica de rangos de fondo y anomalías para cadmio en el horizonte A de suelos del distrito minero de Santa María de la Paz	163
<b>Figura 87.</b> Carta geoquímica de rangos de fondo y anomalías para plomo en el horizonte A de suelos del distrito minero de Santa María de la Paz	163
<b>Figura 88.</b> Gráfica de probabilidad para As en el horizonte A de suelos en la escala local. Las flechas indican las rupturas entre poblaciones	164
<b>Figura 89.</b> Carta geoquímica de las distintas poblaciones identificadas con el EDA-SDA para arsénico en el horizonte A de suelos del distrito minero de Santa María de la Paz	165
<b>Figura 90.</b> Boxplot comparativos de elementos seleccionados para las tres escalas de trabajo. N-escala nacional; R-escala regional y L-escala local	169
<b>Figura 91.</b> Carta geoquímica multiescalar para arsénico en el horizonte A de suelos en el Altiplano Potosino	172
<b>Figura 92.</b> Carta geoquímica multiescalar para cadmio en el horizonte A de suelos en el Altiplano Potosino	173
<b>Figura 93.</b> Carta geoquímica multiescalar para mercurio en el horizonte A de suelos en el Altiplano Potosino	174
<b>Figura 94.</b> Gráficas de probabilidad para la comparación multiescalar	176
<b>Figura 95.</b> Carta geoquímica para arsénico en horizonte A, elaborada mediante los resultados del EDA-SDA multiescalar	178



## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Límites de detección por ICP-MS e ICP-AES, en mg/kg, para los elementos analizados en este estudio.	64
<b>Tabla 2.</b> Método de análisis para cada elemento utilizando el procedimiento de digestión total.	68
<b>Tabla 3.</b> Método de análisis para cada elemento utilizando el procedimiento de digestión parcial.	69
<b>Tabla 4.</b> Límite superior del valor de fondo regional en el horizonte A para varios EPT (en mg/kg) obtenidos mediante cuatro técnicas distintas.	74
<b>Tabla 5.</b> Resultados del análisis de varianza establecido como control de calidad en el estudio regional (digestión por agua regia).	85
<b>Tabla 6.</b> Resultados del análisis de varianza establecido como control de calidad en el estudio local de valores de fondo (digestión total).	86
<b>Tabla 7.</b> Resultados del análisis de varianza establecido como control de calidad en el estudio nacional de valores de fondo (digestión total).	87
<b>Tabla 8.</b> Porcentajes de diferencia relativa entre duplicados analíticos en la digestión parcial.	88
<b>Tabla 9.</b> Porcentajes de diferencia relativa entre duplicados analíticos en la digestión total del estudio local.	88
<b>Tabla 10.</b> Porcentajes de diferencia relativa entre duplicados analíticos en la digestión total del estudio nacional.	89
<b>Tabla 11.</b> Porcentajes de diferencia relativa entre duplicados analíticos del ANOVA en la digestión parcial.	91
<b>Tabla 12.</b> Porcentajes de diferencia relativa entre duplicados analíticos del ANOVA en la digestión total.	92
<b>Tabla 13.</b> ANOVA aplicado a duplicados analíticos provenientes del diseño no balanceado para estimar la varianza de laboratorio en la digestión parcial.	92
<b>Tabla 14.</b> Coeficientes de determinación y porcentajes de variación no compartida para los duplicados de la digestión total	93
<b>Tabla 15.</b> Coeficientes de determinación y porcentajes de variación no compartida para los duplicados de la digestión total.	94
<b>Tabla 16.</b> Porcentajes de recuperación obtenidos por digestión parcial para el NIST 2709 correspondientes al estudio regional de líneas base.	95
<b>Tabla 17.</b> Coeficientes de variación (en %) obtenidos por digestión parcial para el NIST 2709 correspondientes al estudio regional de líneas base	95
<b>Tabla 18.</b> Porcentajes de recuperación obtenidos por digestión total para el NIST 2709 correspondientes al estudio nacional y local de valores de fondo	96

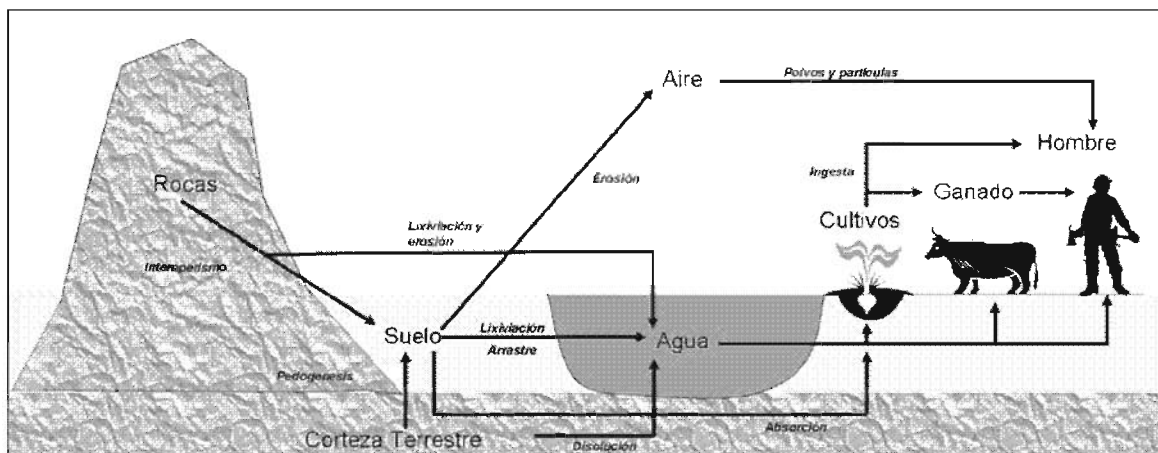


<b>Tabla 19.</b> Coeficientes de variación (en %) obtenidos por digestión total para el NIST 2709 correspondientes al estudio nacional y local de valores de fondo	96
<b>Tabla 20.</b> Porcentajes de recuperación obtenidos por digestión total para el USGS SONE-1 correspondientes al estudio nacional y local de valores de fondo.	97
<b>Tabla 21.</b> Coeficientes de variación (en %) obtenidos por digestión total para el USGS SONE-1 correspondientes al estudio nacional y local de valores de fondo.	97
<b>Tabla 22.</b> Estadísticas descriptivas de los horizontes A y C en la escala nacional.	99
<b>Tabla 23.</b> Valores de r para pruebas de correlación de Pearson entre concentraciones de un elemento particular en los horizontes A y C.	101
<b>Tabla 24.</b> Elementos con asociaciones significativas en el análisis de correlación de Pearson para los horizontes A y C de suelos en el estudio nacional. ( $p < 0.05$ ).	102
<b>Tabla 25.</b> Valores de mediana, máximo y mínimo de concentraciones de algunos elementos potencialmente tóxicos en suelos de la región comparados contra valores de referencia ambientales de distintos países.	103
<b>Tabla 26.</b> Rangos de fondo para cuatro EPT's calculados en la escala nacional del Altiplano Potosino. Datos en mg/kg	112
<b>Tabla 27.</b> Número de muestras colectadas en la celda regional por tipo de suelo y litología.	113
<b>Tabla 28.</b> Estadísticas descriptivas de los horizontes A y C en la escala regional.	114
<b>Tabla 29.</b> Valores de p para pruebas de comparación no paramétricas aplicadas a los datos agrupados por horizontes, litologías y tipos de suelo.	118
<b>Tabla 30.</b> Valores de r para pruebas de correlación de Pearson entre concentraciones de un elemento particular en los horizontes A y C	119
<b>Tabla 31.</b> Cargas de factor para el análisis* de factores de 20 elementos en el horizonte A y C de suelos de la región.	120
<b>Tabla 32.</b> Valores de mediana, máximo y mínimo de concentraciones de algunos elementos potencialmente tóxicos en suelos de la región comparados contra valores de referencia ambientales de distintos países.	134
<b>Tabla 33.</b> Rangos de fondo locales y límites superior e inferior de fondo obtenidos mediante el EDA-SDA en el horizonte A de suelos de Catorce-Matehuala.	146
<b>Tabla 34.</b> Número de muestras colectadas en la celda regional por tipo de suelo y litología	153
<b>Tabla 35.</b> Estadísticas descriptivas de los horizontes A y C en la escala local. Las concentraciones se expresan en mg/kg (excepto en donde se indique)	154
<b>Tabla 36.</b> Valores de r para pruebas de correlación de Pearson entre concentraciones de un elemento particular en los horizontes A y C	156
<b>Tabla 37.</b> Elementos con asociaciones significativas en el análisis de correlación de Pearson para los horizontes A y C de suelos en el estudio nacional. ( $p < 0.05$ ).	157
<b>Tabla 38.</b> Estadísticas descriptivas de elementos analizados en el estudio multiescalar en el Altiplano Potosino. Datos en mg/kg, excepto donde se indique	168



## INTRODUCCIÓN

El estudio de la litosfera es esencial por: 1) ser el soporte natural de la vida terrestre; 2) ser la base del desarrollo económico (agricultura, minería, ganadería); y 3) tener gran influencia sobre los demás medios del ambiente al ser la fuente natural de los elementos químicos (Selinus and Frank, 2000; Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Plant et al., 2001; USGS, 2004). Estos tres aspectos interactúan entre sí, de manera directa e indirecta, a través de distintos procesos. Solo hay que recordar que es en el suelo donde se producen los cultivos y se cría al ganado que constituyen el suministro de alimentos de distintas poblaciones, y que la litosfera esta en contacto en cierto momento con el agua que se bebe (superficial y subterránea) y el aire que se respira (Figura 1). Por tales motivos en fechas recientes ha aumentado el interés por definir con detalle la influencia del medio terrestre superficial sobre los ecosistemas y la misma calidad de vida humana.



**Figura 1.** Marco conceptual que presenta el flujo de elementos químicos entre la litosfera y el resto del ambiente (basado en Selinus and Frank, 2000).

En primer lugar hay que establecer que los 92 elementos químicos de ocurrencia natural no están uniformemente distribuidos en la superficie terrestre y que pueden surgir problemas ambientales y de salud cuando la abundancia de uno de ellos en los suelos es demasiado baja (deficiencia) o demasiado alta (toxicidad). Aproximadamente se conocen 25 elementos que son esenciales para los humanos y la vida animal o vegetal. Tal es el caso de elementos mayores como el calcio (Ca), hierro (Fe), fósforo (P), potasio (K), sodio (Na) y azufre (S), y elementos traza como el cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu),



níquel (Ni), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), selenio (Se) y zinc (Zn). Sin embargo, existen elementos que eventualmente no tienen ningún papel biológico reconocido, los llamados elementos no esenciales, que a menudo tienen propiedades dañinas o perjudiciales en función de su dosis (ej. Cadmio Cd, arsénico As, mercurio Hg, talio Tl y plomo Pb) (Darnley et al., 1995; Adriano, 2000; Abrahams, 2002; Kabata-Pendias, 2002).

Todos estos elementos químicos están presentes en concentraciones variables en el ambiente a causa de procesos físicos y químicos naturales, así como por los procesos biogeoquímicos particulares de un sitio. No obstante, un nuevo factor está afectando el estado geoquímico natural de los suelos: *el impacto humano*. Diversas actividades (desde agrícolas hasta industriales) han provocado la redistribución de elementos químicos en la superficie terrestre (principalmente por su incremento), con impactos muchas veces nocivos hacia el ambiente. Esto ha llevado a que los gobiernos implementen normativas en materia ambiental y establezcan programas de restauración de suelos que presentan elevadas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT's). Sin embargo, la falta del conocimiento geoquímico de la superficie terrestre provoca dos grandes omisiones en la estructura de estas iniciativas, que pueden dar origen a su incorrecta formulación o aplicación: (i) no existe un medio de comparación para cuantificar impactos sobre el suelo por las actividades humanas, (ii) se desconoce la existencia de procesos naturales a escala local/regional/nacional que pueden dar origen a una concentración de EPT's equivalente a la de sitios contaminados (Darnley, 1997). Este último punto es de gran importancia, dado que actualmente las anomalías naturales (asociadas a cuerpos mineralizados o ciertas litologías) y antropogénicas (contaminación) coexisten en numerosos ambientes geoquímicos, por lo que su identificación y diferenciación es un requisito para cualquier acción de evaluación y remediación ambiental de sitios contaminados (Breckenridge y Crockett, 1995; Selinus and Frank, 2000).

Por tales motivos, ha surgido la necesidad de describir y comprender la situación geoquímica de los suelos, para así identificar situaciones potencialmente adversas a la salud humana y los ecosistemas, así como tener parámetros de comparación para identificar la influencia humana. Incluso la Organización de las Naciones Unidas, a través de su Organización para la Educación, Ciencia y Cultura (UNESCO), ya ha hecho evidente la necesidad de contar con estudios geoquímicos de suelos a escala global, nacional o regional como un requisito para alcanzar el desarrollo sustentable (Darnley





1997). Para dar fin a esta ausencia de información, es necesario proveer de indicadores que permitan identificar y expresar la desviación de las condiciones ambientales a partir de un estándar previo de calidad, el cual debiera ser establecido por las condiciones geoquímicas naturales o actuales del suelo. Para ello, se pueden emplear indicadores generados a partir de una base de datos geoquímicos integrada por **valores de fondo** (concentraciones naturales) y **líneas base** (concentraciones actuales, tanto naturales como antropogénicas). La variabilidad espacial de elementos químicos generada por estos indicadores puede ser representada mediante cartas geoquímicas. Inicialmente la cartografía geoquímica fue utilizada como herramienta de prospección minera, siendo reciente su aplicación en materia ambiental debido a la creciente necesidad de identificar y cuantificar la contaminación antropogénica (Darnley et al., 1995). Así mismo, las cartas geoquímicas permiten apreciar fácilmente los cambios de concentración en el espacio, esencial para la evaluación ambiental de un sitio y la toma de decisiones (De Vivo et al., 1998; Markus, 2001).

Sin embargo, es necesario resaltar que las problemáticas ambientales frecuentemente inciden sobre distintas escalas de trabajo, tal es el caso de la evaluación ambiental de un sitio minero o la formulación de normativas ambientales para suelos a nivel nacional. Por este motivo, es necesario considerar un sistema multiescalar de cartografía geoquímica, de manera que se genere información que cubra distintas escalas de trabajo (local/regional/nacional/global) y que por lo tanto pueda ser empleada de acuerdo a las necesidades de los distintos niveles gubernamentales para la toma de decisiones.

Hasta la fecha, México no cuenta con una base de datos geoquímicos obtenida sistemáticamente (ya sea de líneas base y/o valores de fondo), que le permita evaluar la composición y variación espacial de los elementos químicos en sus suelos, principalmente de aquellos potencialmente tóxicos (a plantas, animales o seres humanos) o de posible interés económico. Esta información le permitiría identificar áreas de potencial riesgo a la salud por concentraciones elevadas o deficientes de elementos traza (sean de origen natural o antropogénico), establecer valores de referencia en la preparación de normativas y evaluaciones ambientales, establecer la calidad geoquímica de los suelos para su uso agrícola y ganadero, apoyar en el ordenamiento territorial mediante la identificación de áreas impactadas, asociar estudios hidrogeoquímicos con



las condiciones geoquímicas del sustrato terrestre, identificar zonas con potencial minero, entre otras muchas aplicaciones.

Por tal motivo, surgió la iniciativa de realizar el primer proyecto de cartografía geoquímica multiescalar en el país, seleccionando para tal labor la región conocida como el Altiplano Potosino, con especial énfasis en la región de Catorce-Valle de Matehuala y la localidad de Villa de la Paz. Estas zonas presentan una variación de características importantes para este proyecto (clima, topografía, litología, mineralizaciones), además de presentar áreas de interés ambiental y de salud. En este documento se detallan los objetivos, alcances y metodologías establecidas para la elaboración del trabajo, así como sus respectivos resultados cartográficos para un gran número de elementos químicos y la determinación de las líneas base y valores de fondo a escala nacional, regional y local.

## **OBJETIVO**

(1). Diseñar, poner en práctica e integrar metodologías de cartografía geoquímica a escala nacional, regional y local, analizando los datos de manera individual y desde una perspectiva geoquímica multiescalar.

(2). Establecer una técnica para identificar con mayor certeza valores de fondo y anomalías geoquímicas y que pueda aplicarse de manera multiescalar, para así obtener el máximo aprovechamiento de la información generada en los levantamientos geoquímicos.

## **ALCANCES**

La metodología multiescalar que se propone toma como punto de partida los modelos propuestos por los programas de Cartografía Geoquímica Mundial (GRN) y el Proyecto de Paisajes Geoquímicos de Norteamérica (NAGLP), siendo el primer proyecto de cartografía geoquímica multiescalar de suelos en el país, y representa la primera contribución de México para los dos proyectos internacionales antes mencionados. La experiencia adquirida en este trabajo debe servir para apoyar futuros proyectos a escala



nacional y regional, ya que en esta última no existen modelos a seguir, por lo que ha sido necesario proponer y probar metodologías para verificar que realmente pudieran representar el panorama geoquímico al que fueron destinadas, de manera que posteriormente puedan ser empleadas en otras áreas de estudio. Esta situación también convierte al presente trabajo en el primer estudio sistemático de cartografía geoquímica de líneas base y valores de fondo de suelos a escala regional en el país, además de ser la primera iniciativa para establecer una base de datos multiescalar de valores de fondo (nacional/regional/local), con una metodología diseñada específicamente con este propósito.

Como se puede apreciar, el cuerpo del proyecto se basa en el diseño y aplicación de las metodologías de cartografía geoquímica para cada escala de trabajo, así como en la interpretación de resultados para identificar valores de fondo y anomalías geoquímicas de una manera objetiva y confiable, para finalizar con su representación visual en mapas geoquímicos y así mostrar algunas potenciales aplicaciones en materia ambiental. Sin embargo, deben mencionarse las limitaciones de este tipo de estudios, específicamente los de tipo regional y nacional, ya que estos presentan el panorama geoquímico general del área de estudio pero no son prueba contundente de impacto humano o suficientes para definir con detalle el grado y extensión de un sitio impactado o mineralizado. Estos estudios a gran escala sirven de referencia y establecen un marco nacional/regional para realizar estudios locales más detallados sobre áreas prioritarias ya identificadas. Así mismo, sus resultados son válidos dentro de una escala de trabajo definida, por lo que los valores entre escalas no deben extrapolarse o interpolarse (un valor de fondo regional podría no ser similar a un valor de fondo regional dentro de la misma área de estudio y viceversa). Además, este tipo de estudios no sustituye a las evaluaciones de riesgo, ya que el identificar una anomalía geoquímica no implica necesariamente un riesgo a la salud o a los ecosistemas. Se debe considerar que las concentraciones presentadas representan la fracción potencialmente geodisponible o incluso la concentración total del elemento, sin representar necesariamente la fracción biodisponible a los organismos, por lo que las zonas anómalas identificadas pueden requerir de estudios más detallados.

Así mismo, se establecen relaciones entre elementos e incluso entre parámetros fisicoquímicos del suelo, pero no se profundiza en otros mecanismos fisicoquímicos, procesos biogeoquímicos o especiación que influyan sobre la retención o movilización de



los elementos a través del perfil edáfico o hacia otros medios del ambiente, ya que esto implica un estudio especializado por elemento químico y que debe de considerar (en el caso de los ciclos biogeoquímicos) a los demás medios bióticos y abióticos del ecosistema, siendo el suelo solo uno de ellos.



## CAPITULO 1: ANTECEDENTES

### *1.1 Líneas Base y Valores de Fondo*

Desde la introducción se han manejado los términos de líneas base y valores de fondo. Es necesario profundizar en su definición, tanto por su extenso uso en el desarrollo del documento, como por sus características particulares de aplicación. Las ***líneas base*** hacen referencia al rango de concentraciones que describen la actual variación espacial de los elementos químicos en la superficie terrestre, tanto de origen natural como antropogénico. El propósito de un estudio de líneas base es de tomar una “imagen geoquímica” de una región tal y como se encuentra en ese momento, para ser usada en la identificación de zonas de interés ambiental o económico, así como para dar seguimiento a los cambios en el paisaje geoquímico (Yanguo et al., 2002).

A su vez, el ***valor de fondo*** es un término más específico que proporciona información sobre el estado geoquímico natural de un sitio (también en rango de concentraciones) previa actividad antropogénica, y a un nivel más localizado (Breckenridge and Crockett, 1995). Con su determinación se pueden identificar y juzgar cambios en las condiciones geoquímicas iniciales del sitio, sean por causas naturales o inducidas por el hombre. Los valores de fondo son altamente dependientes del tipo de suelo y sus factores locales de formación (clima, relieve, organismos, geología), por lo que tiene poco sentido utilizar valores de fondo continentales o nacionales para responder a problemas regionales o locales. Los valores de fondo pueden incluso llegar a ser tan altos o mayores que las concentraciones asociadas a fuentes de origen antropogénico (Darnley, 1997; Plant et al., 2003). Muchas veces es esencial para los estudios ambientales el establecer los valores de fondo, ya que los procesos de contaminación antropogénica solo pueden ser claramente entendidos si se conoce el estado natural de un sitio, de manera que sea posible identificar y diferenciar con mayor certeza las anomalías ambientales y atribuirles causas (Pils, et al., 2004). La información obtenida algunas veces puede incluso revelar que los valores de fondo son tan altos como para representar un riesgo ambiental natural, tal y como se ha presentado en los estudios geoquímicos llevados a cabo en Jamaica (Cd y Hg, Zhang y Lalor, 2003) y China (Se y TI, Kunli et al., 2004; Xiao et al., 2004). Por tal razón, los valores de fondo siempre deben de ser verificados en cualquier evaluación de impacto o restauración ambiental (Salmainen and Tarvainen, 1997; Selinus and Frank,



2000), y en los países o regiones en donde aun no existen normativas ambientales de contaminación de suelos, se recomienda como primer paso el determinar las condiciones naturales del suelo para establecer niveles de referencia acordes al ambiente geoquímico superficial existente en la región (Navas y Machin, 2002).

¿Pero dónde termina el valor de fondo y comienza la contaminación? Es casi imposible cuantificar un valor de fondo exacto y fuera de cualquier duda. Los valores de fondo no son concentraciones estrictas o absolutas, son medidas relativas y aproximadas que aún dentro de su entorno tienen ligeras variaciones. Por esta razón solo es posible definir un rango que permita una aproximación adecuada y realista del valor de fondo para un sitio determinado (Matschullat et al., 2000; Reimann et al., 2005). Se puede establecer un umbral que haga referencia a la separación entre fondo y anomalía, y corresponde al límite superior del rango de fondo (Miesch 1981, Reimann et al., 2005). Es reconocido que en los paisajes geoquímicos existen distintos umbrales para distintas poblaciones y procesos, siendo el principal problema para este tipo de estudios el lograr su diferenciación (Sinclair, 1991).

Como apoyo para sobrellevar las dificultades en la determinación de los valores de fondo se han desarrollado diversas metodologías, algunas más enfocadas a cuestiones prácticas y otras más estadísticas. Entre las metodologías prácticas, una opción es determinar los valores naturales auxiliándose de un sitio de fondo, que es aquel "geológicamente y fisicoquímicamente similar al sitio contaminado, pero que usualmente está localizado río arriba, gradiente arriba o contrario a la dirección del viento de la zona evaluada" (Breckenridge and Crockett, 1995). Es esencial la similitud entre el sitio control y el impactado, principalmente en los casos de sitios mineros donde se trabaja con suelos mineralizados, lo cual de no cumplirse conduce a una situación que no podría ser geoquímicamente comparable si se toma como control una zona no mineralizada, aunque esta estuviera no impactada. Otra opción es emplear isótopos de los elementos contaminantes o elementos asociados para diferenciar los de origen natural de los antropogénicos (Hinrichs et al., 2001). Sin embargo, el costo y la necesidad de análisis más especializados han limitado el uso de esta técnica. Una opción más es emplear las concentraciones obtenidas de suelos profundos, tales como el horizonte C, aunque esta alternativa debe ser manejada con cautela, ya que existen procesos pedogénicos y biogeoquímicos que influyen en la formación del suelo y por lo tanto en su concentración



elemental en suelos superiores, pudiendo aumentar muchas veces la concentración en suelos superiores (Reimann et al., 2005). También se ha optado por emplear concentraciones promedio de la corteza terrestre (Clark values), o incluso valores de fondo obtenidos en estudios nacionales (ej. Shacklette et al., 1971). No obstante, es necesario reconocer que tiene poco sentido utilizar valores de fondo continentales o nacionales para responder a problemas regionales o locales (Matschullat et al., 2000), ya que los parámetros geoquímicos cambian regionalmente con la geología y localmente con el tipo de suelo (Salminen and Gregorauskiene, 2000).

En cuanto a los métodos estadísticos podemos mencionar el uso de la media+2 desviaciones estándar, la mediana+2 desviaciones absolutas de la mediana (Reimann et al., 2005), la media geométrica +2 desviaciones estándar geométricas (Dudka, 1993; Chirenje et al., 2001), los gaps estadísticos (Miesch, 1981), y técnicas iterativas como la 2sigma (Matschullat et al., 2000). Sin embargo algunos de estos métodos pueden caer en la arbitrariedad, dado que ignoran el panorama geoquímico al emplear modelos estadísticos o matemáticos formales y estrictos (Sinclair, 1991). Se ha demostrado que las estadísticas convencionales presentan sus limitantes en geoquímica ambiental debido a que se trabaja comúnmente con variables regionalizadas, las cuales no cumplen muchas de las condiciones de las estadísticas clásicas (ej. independencia y normalidad) (Kurlz, 1988; Zhang and Selinus, 1998; Sinclair, 1991; Reimann et al., 2005). De tal manera, para geoquímica ambiental son recomendados los métodos que incorporan la filosofía de que los datos anómalos (posibles impactos ambientales o mineralizaciones) y de fondo están caracterizados por su propia función de densidad probabilística, de manera que se puedan determinar umbrales entre las distintas poblaciones que se sobreponen (Sinclair, 1991). Uno de estos métodos es el Análisis Exploratorio de Datos (EDA), que se explicará con mayor detalle en la sección de análisis estadístico.

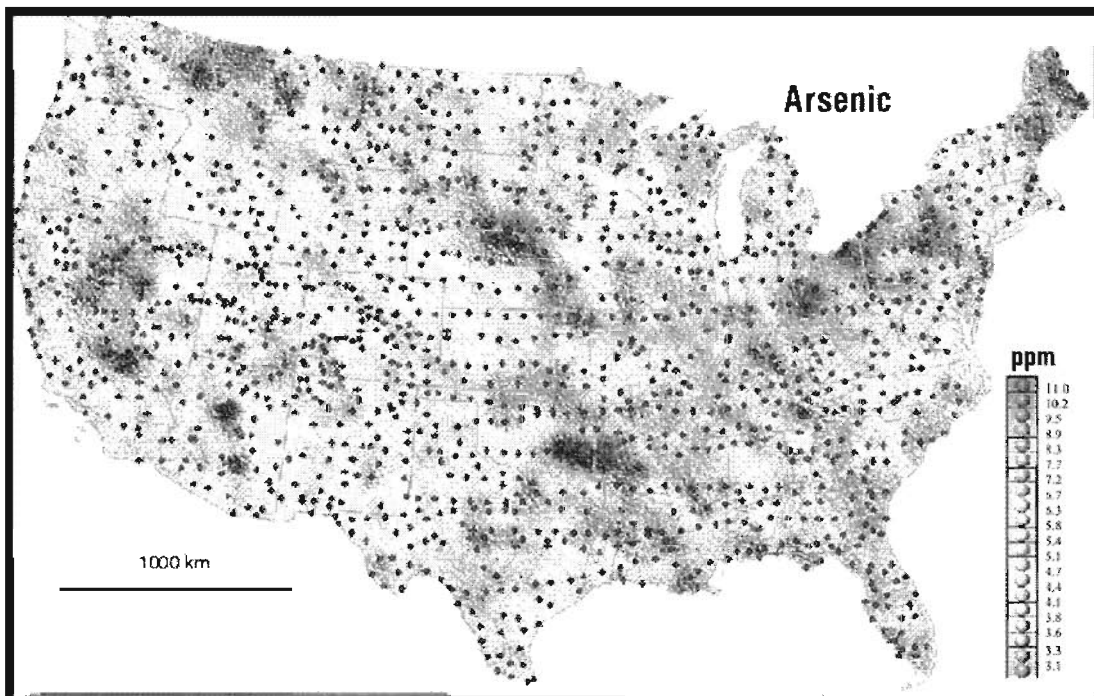
### ***1.2 La cartografía geoquímica y su importancia actual***

Como se ha mencionado anteriormente, una carta geoquímica es la representación visual de una base de datos de concentración, en función de intervalos sobre un espacio determinado. Inicialmente fueron utilizadas como herramientas de prospección minera y en años recientes se les ha dado nuevos enfoques de aplicación, principalmente en las



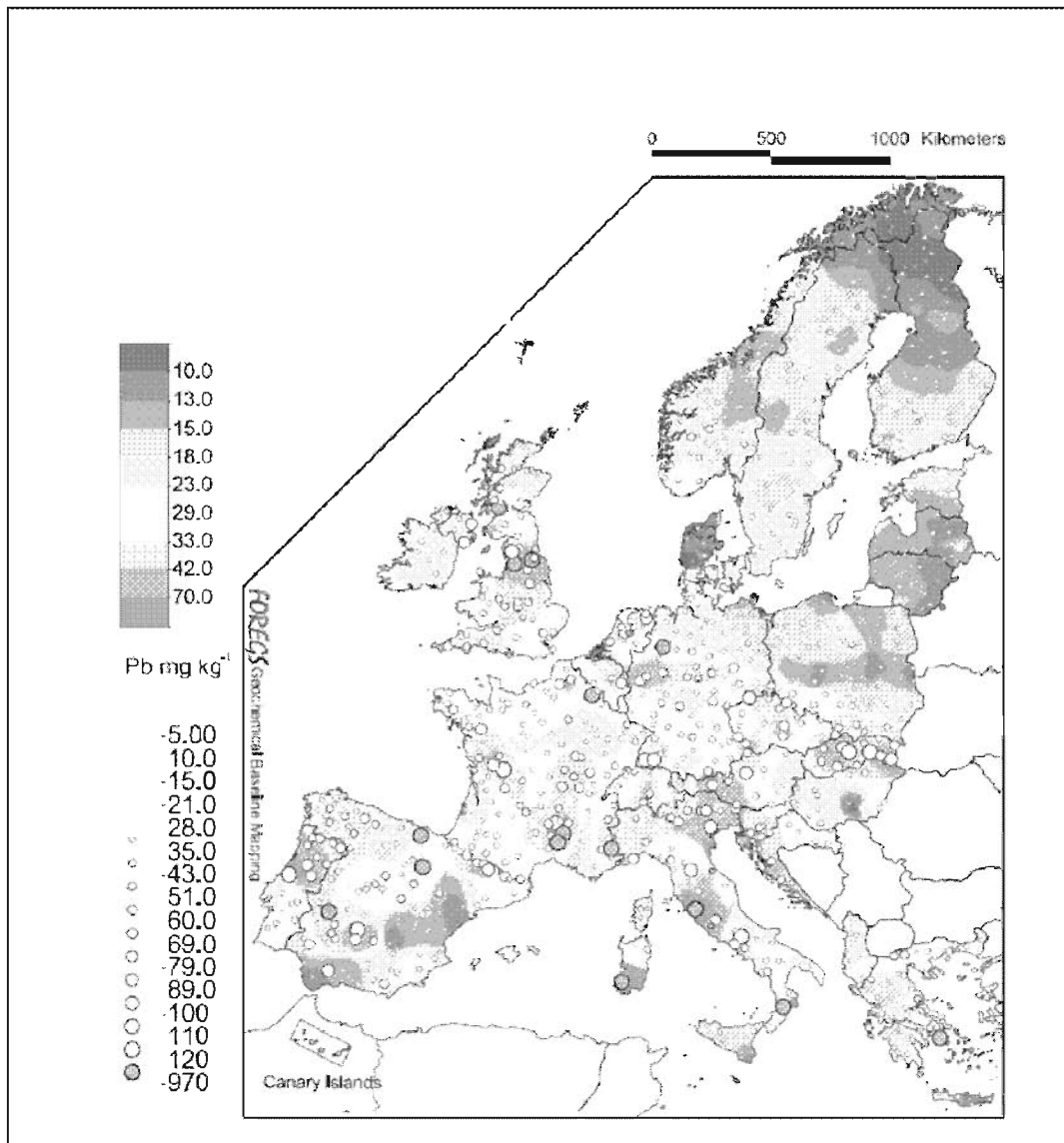
áreas biológicas (agrícolas y de salud). La aplicación en materia ambiental surgió recientemente con la necesidad de conocer el estado geoquímico de la superficie terrestre para cuantificar la contaminación antropogénica (Darnley et al., 1995), e identificar zonas impactadas. Esta aplicación se ha visto aprovechada principalmente en estudios locales, como parte esencial para la evaluación ambiental de un sitio y su correspondiente análisis del riesgo (Frangi and Richard, 1997; Cattle et al., 2002; Razo et al., 2004).

Sin embargo, dado su potencial uso a escalas mayores, diversos programas nacionales comenzaron a tomar en consideración este tipo de cartografía para el estudio de sus suelos. Entre los proyectos nacionales o regionales pueden destacarse los realizados en los Norteamérica (Shacklette et al., 1971; Shacklette and Boerngen, 1984; Smith et al., 2005, ver Figura 2), en Europa (Vrana et al., 1997; Reimann et al., 2000; Navas and Machin, 2002; Plant et al., 2003; Salminen et al., 2005, ver Figura 3) y Asia (Xie and Yin, 1993; Ohta et al., 2005; Ujiie-Mikoshiba et al., 2006).



**Figura 2.** Carta geoquímica de arsénico en suelo superficial para los Estados Unidos de Norteamérica a escala nacional (1 muestra por cada 6000km<sup>2</sup>). (Shacklette et al., 1971).



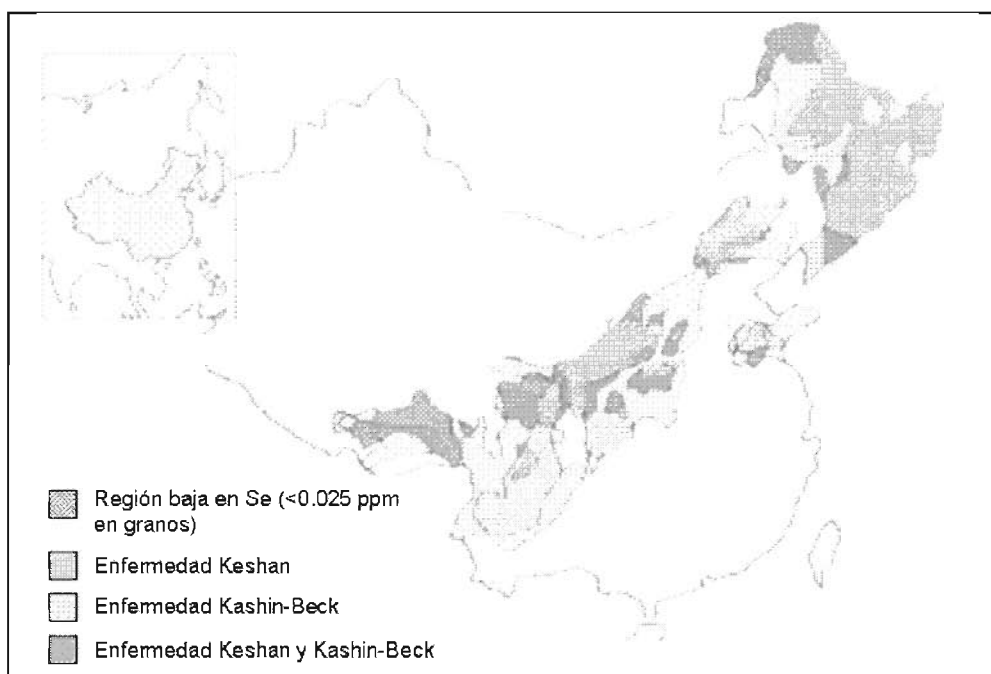


**Figura 3.** Carta geoquímica de plomo en suelo superficial para la comunidad europea a escala continental (1 muestra cada 6,400  $\text{km}^2$ ) Salminen et al., 2005.

Algunas de estas iniciativas ya han dado frutos, tal es el caso de la cartografía geoquímica de China, que puso en evidencia a un patrón de distribución de selenio en forma de un cinturón de 2500 km a lo largo del país con deficiencia de este elemento (Figura 4). Un análisis más detallado de la región demostró la ocurrencia de dos enfermedades con asociación a la deficiencia de Se: Keshan (cardiomiopatía) y Kaschin-Beck (osteo-artritis) (Darnley et al., 1995; Selinus and Frank, 2000; Selinus et al., 2006).



Un segundo ejemplo del potencial uso de los estudios geoquímicos en salud pública corresponde al proyecto regional de geoquímica de suelos en el estado de California, EUA (Figura 5). En él se estableció la hipótesis de que elementos traza como el cromo, níquel y vanadio (derivados de rocas máficas y ultramáficas de la región) pueden tener un papel importante en la incidencia de cáncer de pecho en el estado (USGS, 2004). Al igual que en el anterior caso, los datos de morbilidad serán comparados con la distribución espacial de los elementos obtenida en las cartas geoquímicas.

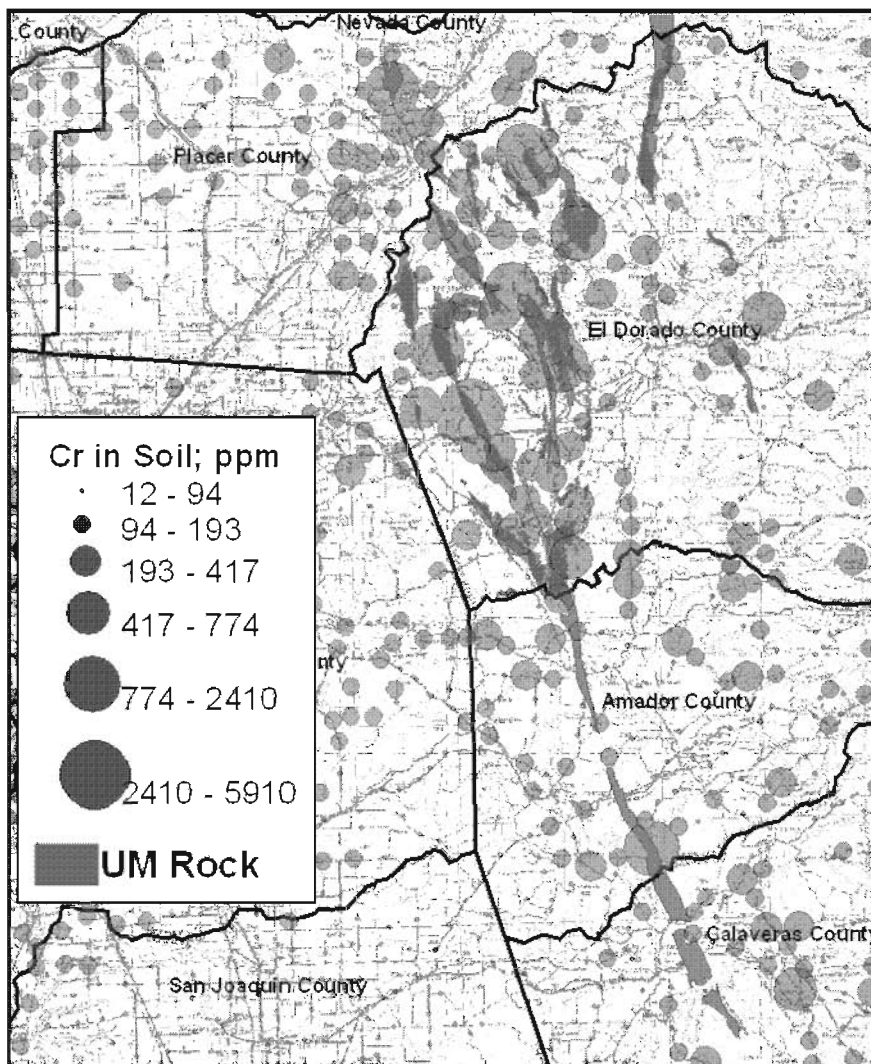


**Figura 4.** Zonas deficientes en selenio en China con alta incidencia de enfermedades Keshan (degeneración del músculo cardíaco: cardiomiopatía crónica) y Kashin-Beck (osteo-artritis: osteoartropatía endémica). (Adaptado de Selinus and Frank, 2000).

Estos casos ejemplifican la utilidad de la cartografía geoquímica de gran escala no solo para representar concentraciones elementales, sino también para interactuar con otros grupos de datos, en este caso de salud. Esta interacción ha apoyado incluso al desarrollo de nuevas disciplinas, como la Geología Médica. Esta nueva área de investigación es la encargada de investigar la influencia de los factores ambientales geológicos sobre la salud humana y animal (Selinus and Frank, 2000), usando la información geoquímica obtenida de los medios ambientales como herramienta básica. Adicionalmente, la cartografía geoquímica ofrece aplicaciones con gran potencial en el ámbito ambiental y



económico, tales como: (1) identificación de áreas de potencial riesgo a la salud por concentraciones elevadas o deficientes de elementos traza (sean de origen natural o antropogénico) y que requieran de estudios más detallados; (2) establecer valores de referencia para cuantificar futuros impactos por actividades humanas; (3) inferir procesos de movilización de elementos y procesos biogeoquímicos; (4) establecer el posible aprovechamiento del recurso (agrícola o ganadero) en función de su calidad geoquímica; (5) identificar zonas con potencial minero; y (6) servir de apoyo para la elaboración de normativas ambientales para monitoreo y restauración.



**Figura 5.** Programa de cartografía geoquímica de suelos en el estado de California, EUA (USGS, 2007).



Desde la perspectiva de una escala aún mayor a la nacional, es de gran interés para temas económicos, de salud y ambientales el definir los patrones geoquímicos de escala continental o mundial. Sin embargo, la elaboración de estos proyectos implica la coordinación de varios países u organizaciones, lo que lleva a una labor logística más complicada. A pesar de esto, diversas instituciones ya se han dado a la tarea de coordinar este tipo de programas mediante la creación y desarrollo de proyectos internacionales como el Cartografía Geoquímica Mundial o el Proyecto de Paisajes Geoquímicos para Norteamérica.

### **1.3 Proyecto de Cartografía Geoquímica Global (GRN)**

La investigación inicial para establecer una base de datos geoquímicos a escala mundial comenzó en 1988 bajo el título de Cartografía Geoquímica Internacional (*International Geochemical Mapping*), el cual fue un proyecto apoyado por el Programa Internacional de Correlación Geológica (IGCP, por sus siglas en inglés), en conjunto con la Unión Internacional de Ciencias Geológicas (IUGS, por sus siglas en inglés) y la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO por sus siglas en inglés). En la conferencia de Río en 1992 se reconoció formalmente la necesidad de crear una base de datos global la cual pudiera contener todos los tipos de información ambiental necesaria, incluyendo los aspectos geoquímicos. En mayo de 1996, el Comité de las Naciones Unidas para los Recursos Naturales reconoció la importancia particular del proyecto, argumentando la falta de conocimiento sobre la variabilidad natural en el desarrollo de estrategias de monitoreo ambiental. Para ese mismo año, se estableció formalmente un grupo de trabajo por parte de la IUGS con la finalidad de coordinar y facilitar las actividades científicas concernientes a la elaboración de líneas base geoquímicas globales, estableciéndose el proyecto de Cartografía Geoquímica Global (Global Reference Network, GRN) (Darnley, 1997).

El proyecto GRN busca la creación de cartas geoquímicas de valores de fondo a una escala continental y global, colectando muestras de referencia (agua, perfiles de suelos y sedimentos) en una malla de muestreo ampliamente espaciada y recabando datos de su composición geoquímica. Los sitios de muestreo seleccionados serán aquellos sin aparente perturbación por actividad humana, similares en procesos parentales y



pedogénicos a los perturbados, de manera que sirvan de comparación para evaluar el impacto antropogénico, además de permitir la observación de patrones geoquímicos naturales (valores de fondo) a escala nacional o continental (Darnley, 1997; Salminen et al., 1998). Para la ejecución del proyecto global se desarrolló un cuadrículado sobre la totalidad de la superficie terrestre, compuesto por celdas de 160 x 160 km que forman la red de referencia global (Figura 6), con una densidad propuesta de 5 muestras por celda. Este cuadrículado tiene su origen en el Ecuador y en el Meridiano de Greenwich. Las celdas están definidas por dos paralelos de latitud  $1.5^\circ$  entre ellos y por dos meridianos desplazados en longitud E y O en bandas latitudinales sucesivas, con el fin de mantener un área constante de 25,600 km<sup>2</sup> (Salminen and Tarvainen, 1998). Actualmente este proyecto global continúa en fase de planeación en diversos países de Asia, África y Latinoamérica, mientras que en China ya ha sido completado y en la Comunidad Europea prácticamente ha concluido con el muestreo de 700 sitios, presentando sus resultados en el Atlas Geoquímico de Europa ( FOREGS,2006).



**Figura 6.** Cuadrículado GRN de 160 x 160 km sobre algunos países de Europa y África (adaptado de Darnley et al., 1995; Salminen et al., 1998).

#### **1.4 Proyecto de Paisajes Geoquímicos (GLP)**

Tiempo después del surgimiento del GRN, se creó otro proyecto internacional de valores de fondo, denominado Paisajes Geoquímicos de Norte América (*North America*



*Geochemical Landscapes Project*, NAGLP), cuyo objetivo es llevar a cabo la cartografía geoquímica de suelos para el territorio completo de Norteamérica. En él participan los Servicios Geológicos de Estados Unidos (*United States Geological Survey*, USGS), Canadá (*Geological Survey of Canada*, GSC) y México (Servicio Geológico Mexicano, SGM).

A diferencia del GRN, el NAGLP se orienta exclusivamente a suelos, manejando para ello una densidad de muestreo de aproximadamente 1600 km<sup>2</sup>. La recolección de muestras se realiza por horizontes de suelo (superficial, O, A, B, C); y el análisis no se orienta únicamente a los aspectos geoquímicos de suelos, sino que incluye análisis microbiológicos, de bioaccesibilidad y un número limitado de compuestos orgánicos (organoclorados, hidrocarburos, etc). La finalidad de este esquema de trabajo es obtener un conocimiento más detallado sobre la composición de los suelos, la distribución de sus componentes, los posibles riesgos que pueden presentar y los procesos físicos y biogeoquímicos que en ellos ocurren. El proyecto se encuentra en proceso de planeación, prueba y refinamiento de protocolos, mediante estudios piloto a escala continental (un transecto vertical y horizontal que recorre EUA y Canadá, y un transecto vertical en el centro de México) y otro estudio piloto a escala regional (transecto en California). En función del financiamiento disponible, el mapeo total podría desarrollarse en un período de 5 a 10 años (USGS, 2004; Smith et al., 2005).



## **CAPITULO 2: ÁREA DE ESTUDIO**

### ***2.1 Descripción General***

El estado de San Luis Potosí se localiza en la parte centro-oriental de la República Mexicana entre los paralelos 21°9'35" y 24°33'09" de latitud Norte y los meridianos 98°19'52" y 102°17'51" de longitud al Oeste de Greenwich. (COREMI, 1992). Se seleccionó la región N-NW del Estado, conocida como Altiplano Potosino, como área para el estudio geoquímico multiescalar (Figura 7). Como primera etapa se estableció una celda de muestreo basada en el proyecto GRN con dimensiones de 160 x 160 km (escala nacional). Posteriormente se delimitó una segunda celda sobre el valle de Matehuala y la Sierra de Catorce, con dimensiones de 40 x 40 km que representa la escala regional (Figura 8). Finalmente se creó una tercera celda de 10x10 km sobre la localidad de Villa de la Paz (zona que representa un área de interés ambiental y de salud) y que corresponde a la escala local del estudio (Figura 9). Cabe mencionar que estas áreas de estudio presentan, en general, un conjunto de características que las hacen particularmente importantes para este tipo de investigaciones, ya sea por las condiciones que imponen o por el potencial uso de los datos:

- i.** Celda GRN inmersa dentro de dos provincias fisiográficas, y particularmente la celda regional cuenta con topografías y climas contrastantes (sierras templadas y valles semiáridos);
- ii.** Marco geológico regional caracterizado por áreas mineralizadas y no mineralizadas de distinto tipo metalogénico;
- iii.** Impacto antropogénico asociado a la explotación minera histórica y agrícola no sustentable, con probable riesgo a la salud humana y la biota;
- iv.** Distintos usos de suelo (agrícola, rural, urbano, natural) e importantes áreas con potencial desarrollo urbano (sobre todo en el Valle de Matehuala).

### ***2.2 Fisiografía***

La celda GRN sobre el Altiplano Potosino recae prácticamente por partes iguales en dos provincias fisiográficas: (1) la provincia Sierra Madre Oriental, conformada por un sistema montañoso de rocas mesozoicas plegadas y una superficie donde predominan las calizas

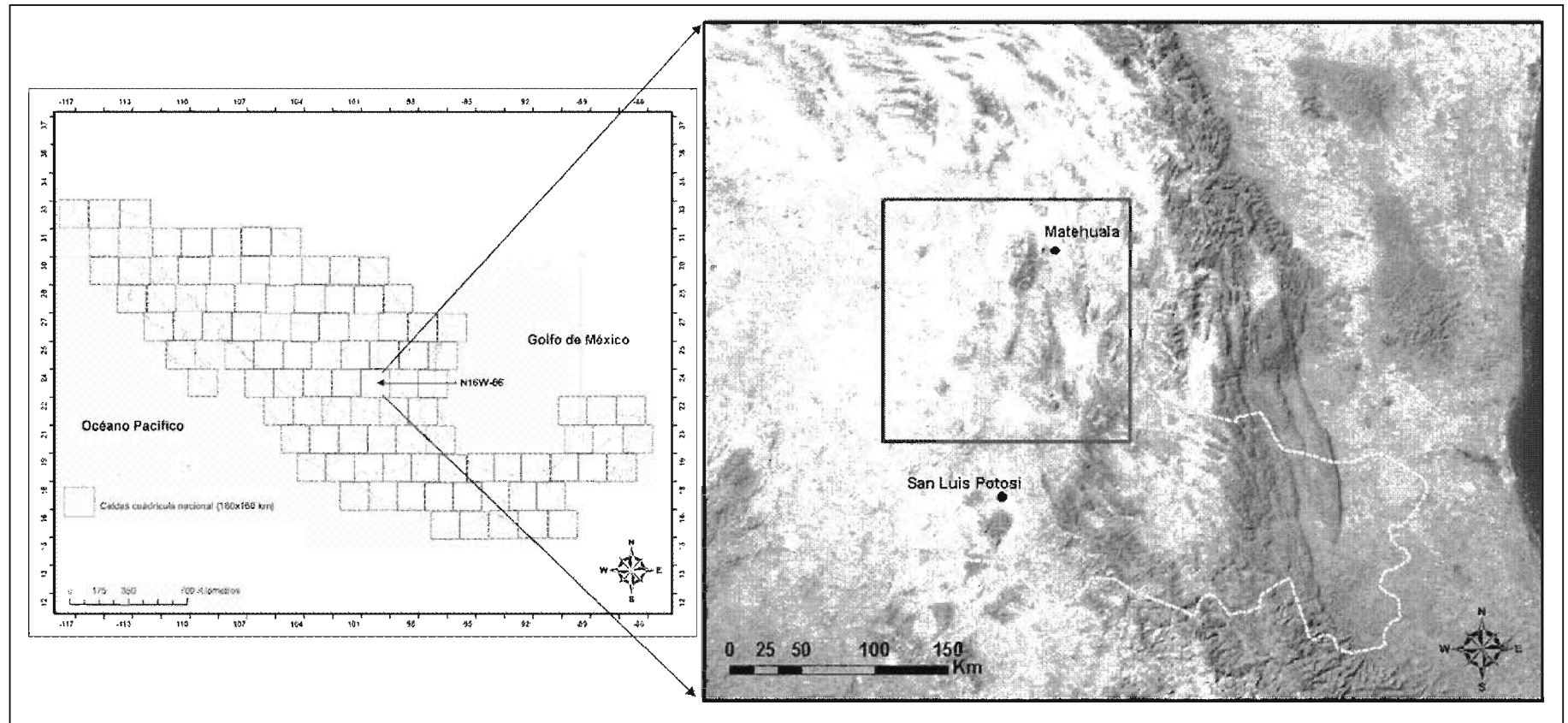


cretácicas (Lugo-Hubp, 1990), y (2) la provincia de la Mesa del Centro, caracterizada por una amplia altiplanicie con algunas sierras y mesetas dispersas en la porción occidental y con suelos que se asientan sobre caliche (horizonte petrocálcico) (COREMI, 1992). De acuerdo al INEGI, la celda GRN puede ser también dividida en tres subprovincias fisiográficas: A) Sierras y lomeríos de Aldama y Río Grande; B) Sierras y llanuras Potosino-Zacatecanas y C) Sierras y llanuras occidentales (Figura 10), perteneciendo las dos primeras a la Mesa del Centro y la última a la Sierra Madre Oriental. Además en esta celda están incluidos algunos de los sistemas orográficos más importantes del estado, como lo son las Sierras de Catorce y de Guadalcázar (altura promedio de 2000 m.s.n.m.). Por otra parte, la celda de estudio regional, y por lo tanto también la local, cae íntegramente en la provincia Sierra Madre Oriental, dentro de la subprovincia de Sierras y llanuras occidentales. Dentro de estas dos celdas es posible encontrar diversas topofomas tales como: 1) Llanuras aluviales de piso rocoso y cementado; 2) Sierras plegadas; 3) Bajadas con lomeríos; 4) Llanuras desérticas de piso rocoso o cementado; 5) Llanuras desérticas; 6) Llanuras desérticas con lomeríos y 7) Lomeríos con bajadas (Figura 11), lo cual influye de manera importante en otras características del sitio como clima y vegetación.

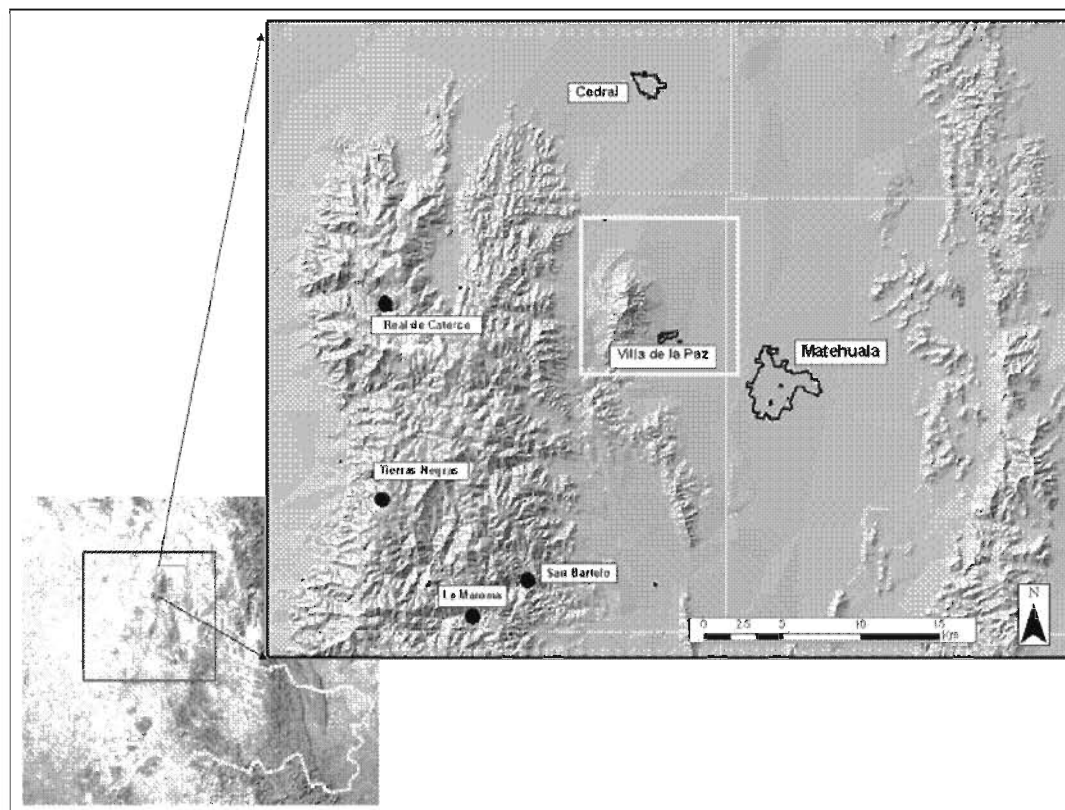
### **2.3. Hidrología**

El Altiplano Potosino cae casi en su totalidad sobre la región hidrológica de El Salado (RH37), la cual está integrada por siete cuencas, localizándose la región de Catorce-Matehuala dentro de la cuenca B. En general, toda el área de estudio se caracteriza por la ausencia de corrientes de agua perennes, sin existir algún río que sobresalga por su importancia. A nivel regional y local las condiciones que impone el clima semiárido son evidentes, ya que existen muchos lechos de arroyos secos que solo llevan agua cuando hay precipitaciones fuertes. Muchas corrientes de la región presentan un patrón hidrográfico de tipo dendrítico y endorreico, que solo fluye durante la época de lluvias en verano y ocasionalmente en invierno (COREMI, 1992). Particular atención merece la zona montañosa de la Sierra de Catorce, que por su clima templado y mayor precipitación que en el resto del valle, mantiene un par de caudales de agua continuos que desembocan hacia el valle Este hasta infiltrarse en ellos (Figura 12). Los arroyos de la Maroma y San Bartolo en el Sur de la Sierra de Catorce han sido incluso aprovechados para cubrir parte de la demanda de agua en la ciudad de Matehuala por medio de acueductos.

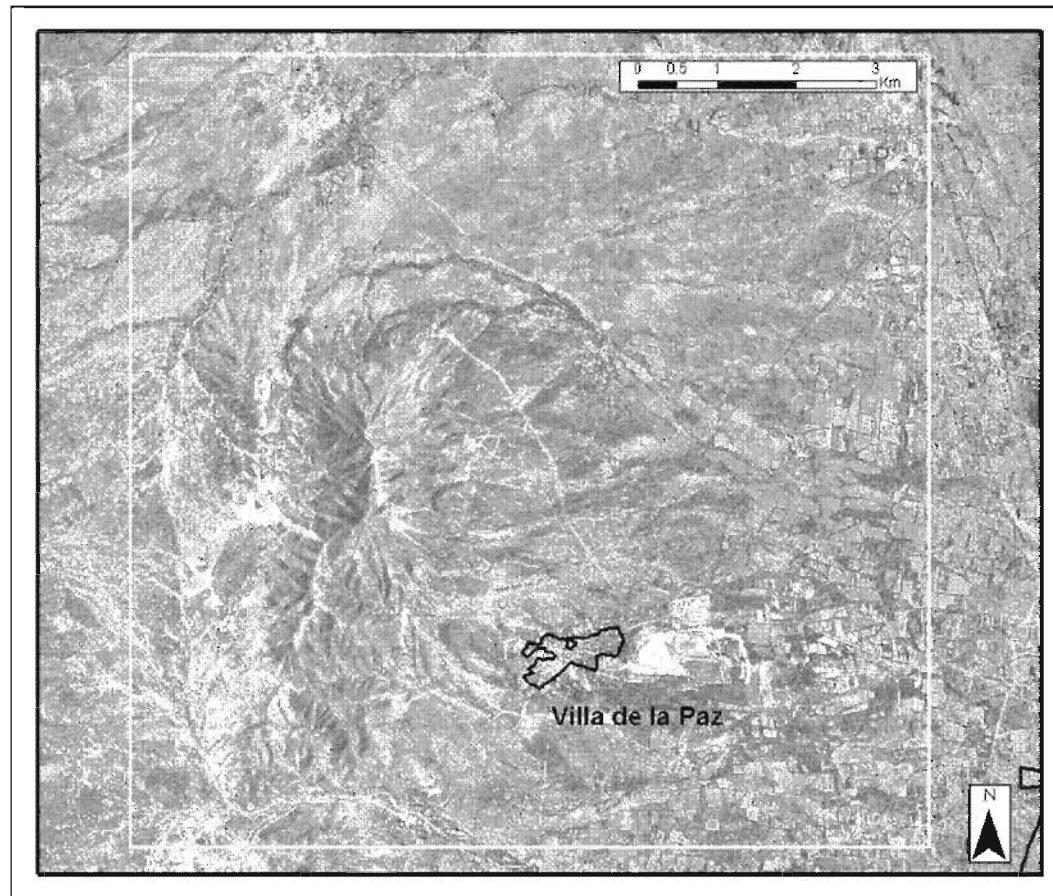




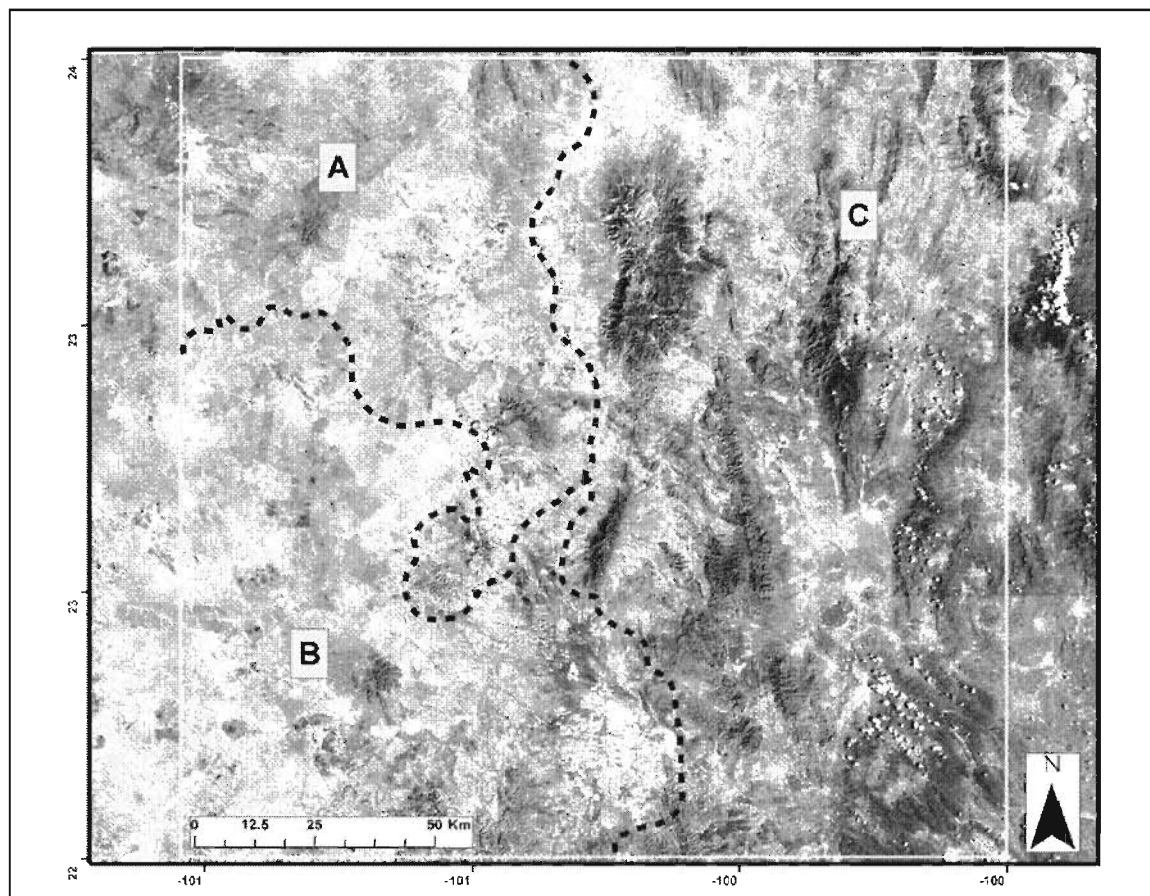
**Figura 7.** Se seleccionó la parte Norte-Noroeste del estado de San Luis Potosí, conocida como el Altiplano Potosino, para realizar el estudio multiescalar de cartografía geoquímica. El área de estudio quedó delimitada por una celda de 160x160 km (en rojo), establecida acorde a lo propuesto por el proyecto internacional GRN y que representa la escala nacional del proyecto.



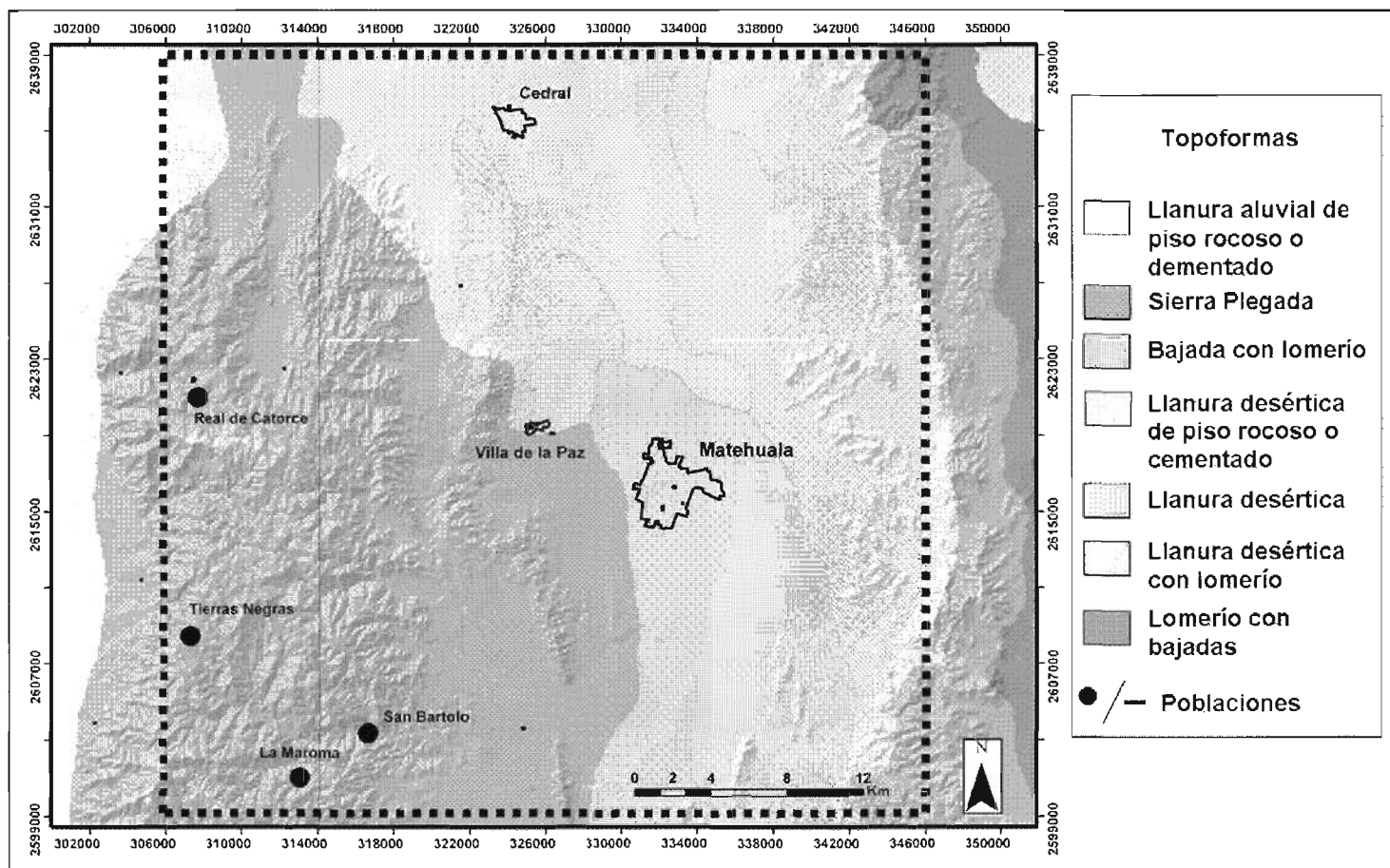
**Figura 8.** Dentro del área de 160x160km se estableció la segunda celda de 40x40 km (cuadro naranja) sobre la región correspondiente a la Sierra de Catorce y el Valle de Matehuala. Finalmente se estableció la celda correspondiente a la escala local del proyecto sobre el distrito minero de Villa de la Paz (cuadro amarillo).



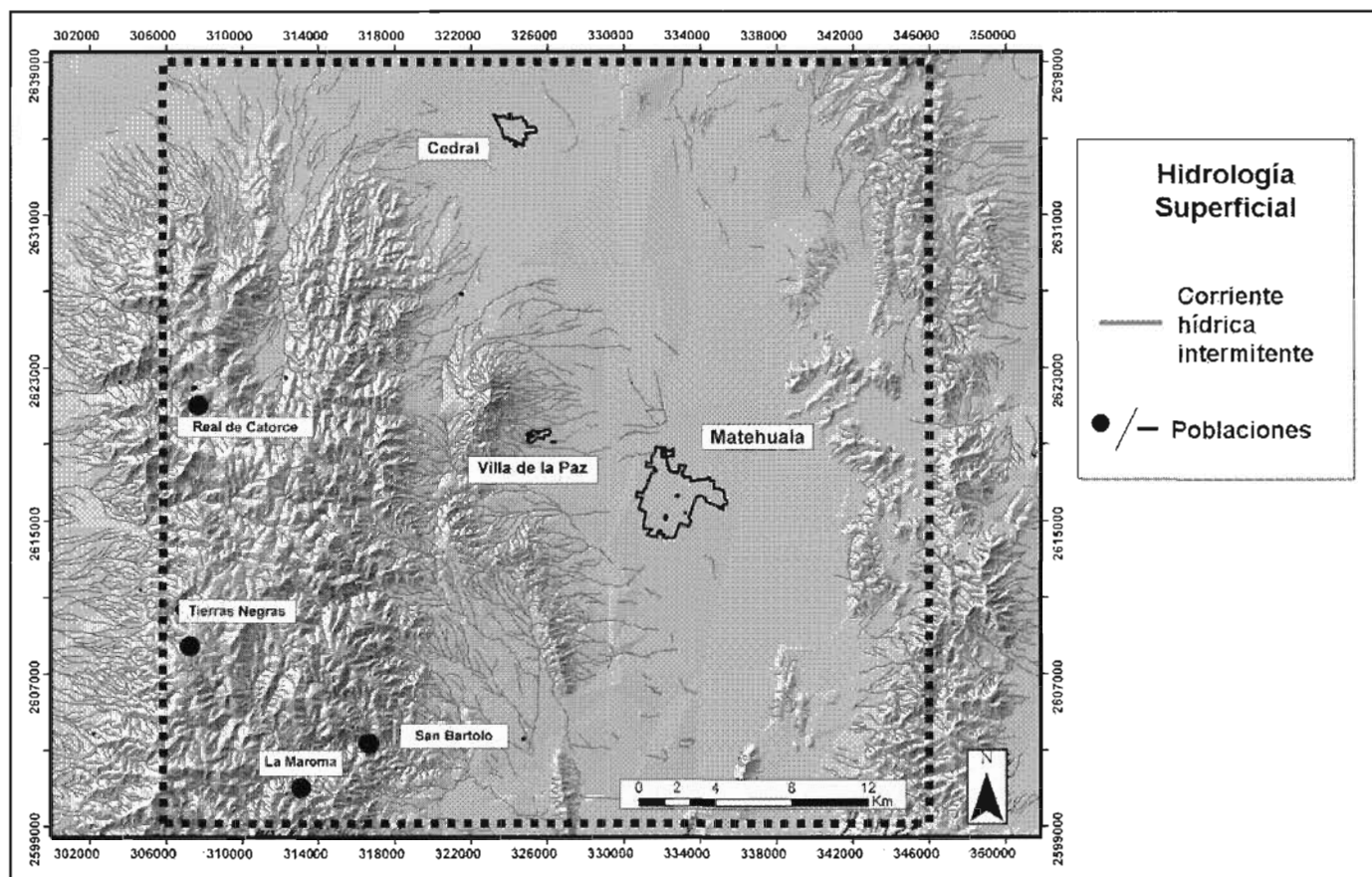
**Figura 9.** Acercamiento sobre el distrito minero de Santa María de la Paz. En la orilla sureste del Cerro del Fraile se localiza el poblado de Villa de la Paz, en cuya porción Este están depositados los jales históricos y recientes asociados a la actividad minera histórica y reciente. La celda para el estudio local (en amarillo) comprende un área de 10x10 km.



**Figura 10.** Subprovincias fisiográficas en la celda GRN (marcada en amarillo) sobre imagen Landsat (INEGI, 2000) del Altiplano Potosino: A) Sierras y lomeríos de Aldama y Río Grande; B) Llanuras y sierras Potosino-Zacatecanas y C) Sierras y llanuras Occidentales. La línea punteada indica los límites entre Subprovincias.



**Figura 11.** Principales topoformas dentro de la región comprendida por la Sierra de Catorce y el valle de Matehuala. La línea punteada delimita la celda de estudio 40x40 km (INEGI, 2000).



**Figura 12.** Hidrología superficial de la región de estudio comprendida por la Sierra de Catorce y el Valle de Matehuala (línea punteada). Prácticamente todas las corrientes son intermitentes, y los cauces llevan agua únicamente en temporada de lluvias, a excepción de algunas zonas localizadas al sur de la Sierra de Catorce (INEGI, 2000).



#### **2.4. Clima y vegetación**

De acuerdo a la clasificación de climas de Copen modificada por E. García y revisada y complementada por INEGI (1980), el clima que predomina en la mayor parte de la celda GRN es del tipo estepario seco y semiseco (BS0 y BS1), con una temperatura media anual de 20 a 16 °C y una precipitación media anual de 300-500 mm en los valles del Altiplano. Las zonas altas del Altiplano (muy localizadas y de poca extensión, como la Sierra de Catorce y Guadalcázar) presentan un clima templado subhúmedo (C(w)), con una temperatura media anual de 12° a 16° C y una precipitación media anual de 500 a 700 mm (Figura 13, 14 y 15).

A escala regional existe un clima estepario seco en el valle de Matehuala y templado en las sierras de Catorce y el Azul, influenciado por un gradiente altitudinal que asciende desde los 1500 msnm en el valle hasta 3000 msnm en la sierra de Catorce. De esta manera la región de Catorce-Matehuala presenta los siguientes climas (Figura 16):

BS0kx': Estepario seco templado con invierno cálido y lluvias escasas todo el año.

BS0hw(x'): Estepario seco semicálido con invierno fresco y lluvias en verano.

BS0kw(x'): Estepario seco templado con verano fresco y lluvias en verano.

BS1kw(x'): Estepario semiseco templado con verano cálido y lluvias en verano.

C(wo)(x'): Templado subhúmedo con lluvias en verano.

C(E)(w1): Semifrío subhúmedo bajo con lluvias en verano.

Como se puede observar, la temporada de lluvias es en verano con una precipitación promedio 300 mm en ese período y anual de 470 mm. En la región Matehuala-Villa de la Paz los vientos soplan predominantemente en dirección N y SE, y durante periodos menores soplan vientos en dirección NE, E y S (Razo et al., 2004). El clima también influye en la presencia de áreas de alta salinidad en algunas zonas de la región Catorce-Matehuala, debido a la alta tasa de evapotranspiración (Knauthe, 2003), principalmente desde el área de Cedral hacia la parte central del valle y al noroeste de Matehuala, asociada a suelos de xerosol gypico.



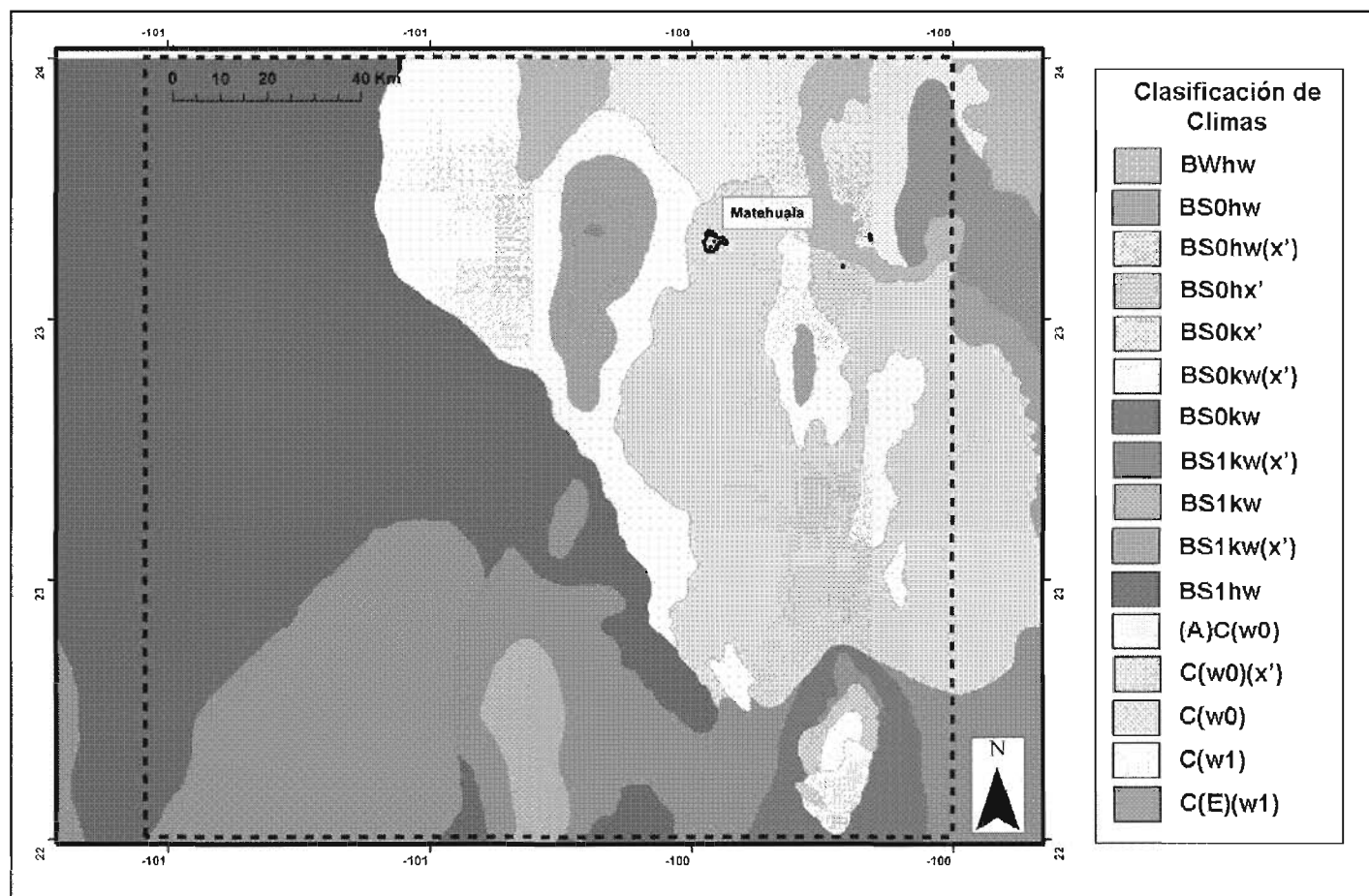
La topografía y climas del Altiplano también influyen fuertemente en la vegetación presente, que incluye desde bosques de pino, encino y chaparrales en las sierras hasta matorral desértico microfilo y rosetófilo en los valles (Figura 17, 18 y 19). Como es de esperarse, esta distribución de especies vegetales está bien representada dentro de la escala regional, donde también existen varias zonas de cultivo de riego y temporal (Figura 20), sin embargo su aprovechamiento está en función de la disponibilidad de agua en la región.

### ***2.5. Síntesis geológica regional y local***

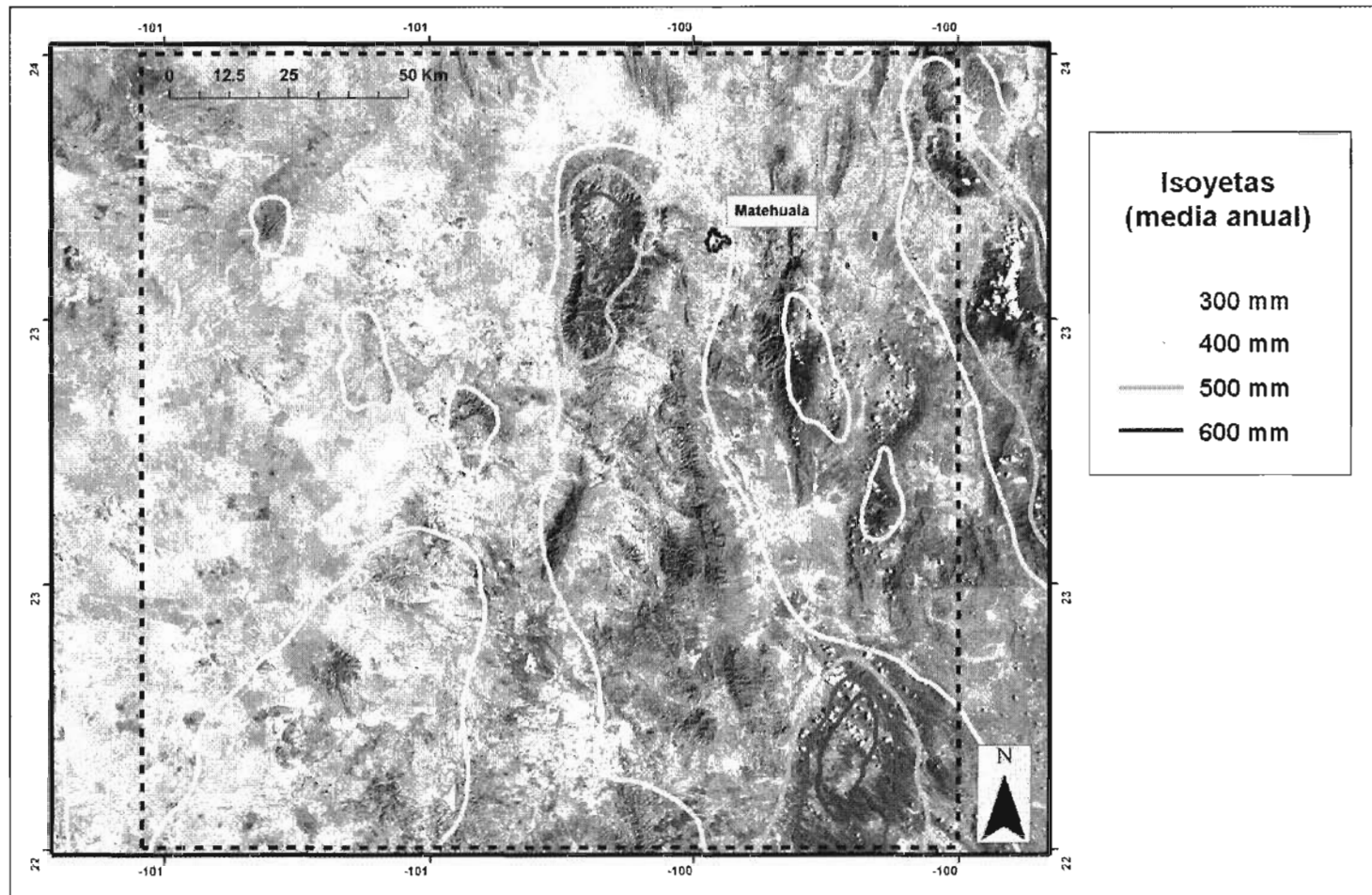
De manera generalizada, la celda de estudio GRN está dominada por rocas sedimentarias y depósitos aluviales, y en menor medida de rocas ígneas extrusivas, éstas últimas presentes básicamente por influencia de la Mesa del Centro. Las rocas ígneas intrusivas están presentes únicamente de manera local, por lo que en esta escala de trabajo su influencia es mínima (Figura 21).

A nivel regional y local es posible hacer una descripción más detallada del sustrato geológico, ya que dentro de estas escalas de trabajo algunas litologías adquieren mayor relevancia por su influencia geoquímica (Figura 22 y 23). En la región de Catorce-Matehuala se pueden encontrar secuencias preoxfordinas, secuencias carbonatadas del Jurásico Superior y Cretácico y relleno aluvial (Barboza-Gudiño et al., 2004). La llamada Sierra de Catorce es una prominente estructura levantada a manera de un pilar tectónico asimétrico y que posee a la vez una estructura interna fuertemente plegada, y en cuyo alrededor se encuentran depósitos aluviales de gran extensión producto de la erosión de las rocas circundantes (Barboza-Gudiño et al., 2004). De acuerdo con el Servicio Geológico Mexicano (COREMI, 1992), el basamento geológico de esta región está conformado por rocas metamórficas del Paleozoico Superior, que afloran en el núcleo de la Sierra de Catorce. La cubierta sedimentaria que sobreyace discordantemente al basamento paleozoico está constituida por lechos rojos del Triásico Superior Continental y una secuencia de sedimentos calcáreos del Jurásico Superior. Los anteriores subyacen en aparente concordancia a un paquete de sedimentos marinos calcáreos del Cretácico. También están presentes algunas formaciones calcáreas con nódulos de pedernal y concreciones de pirita del Cretácico Inferior, así como diques blancos cuarzo-monzoníticos del Terciario.

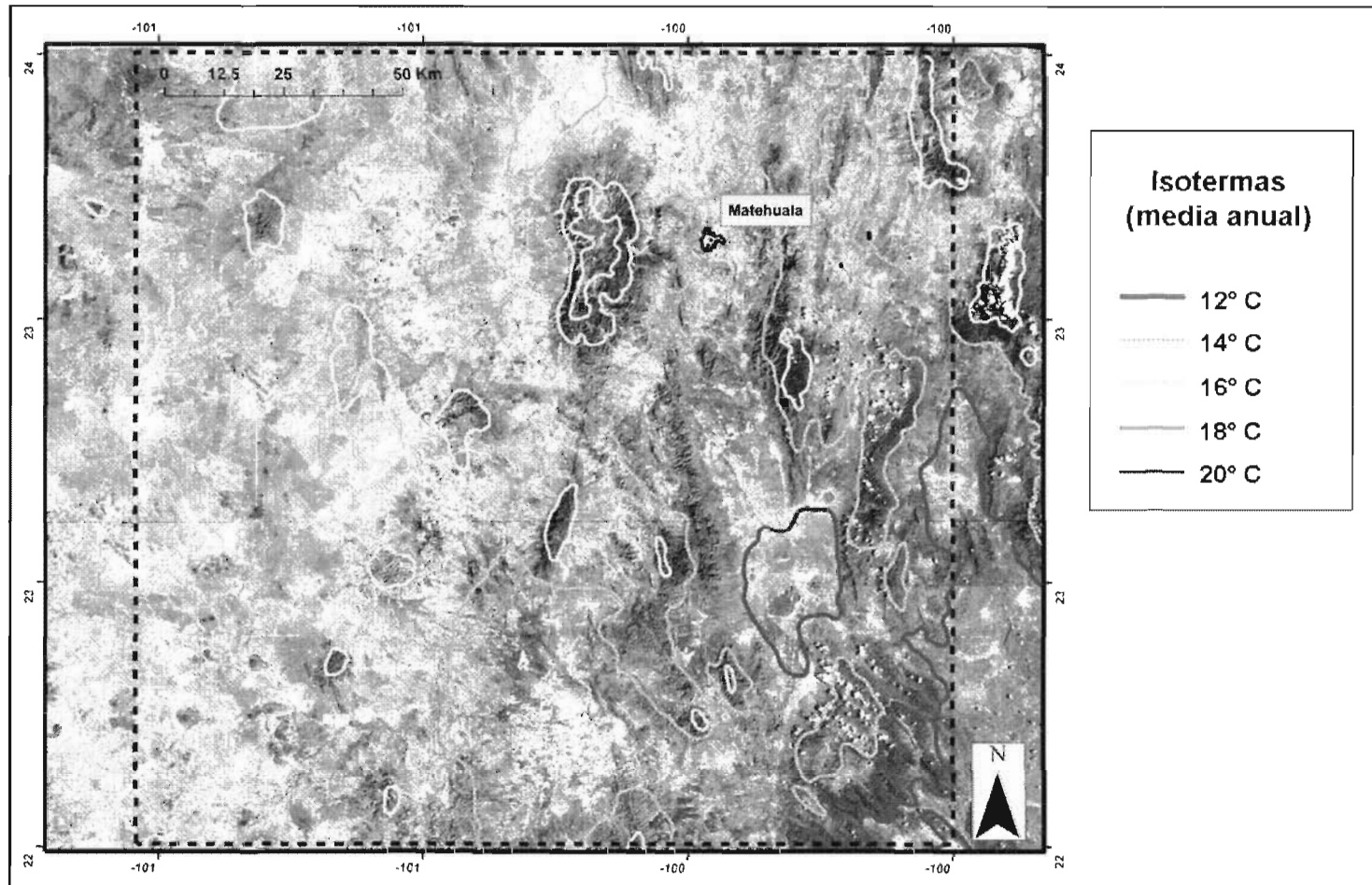




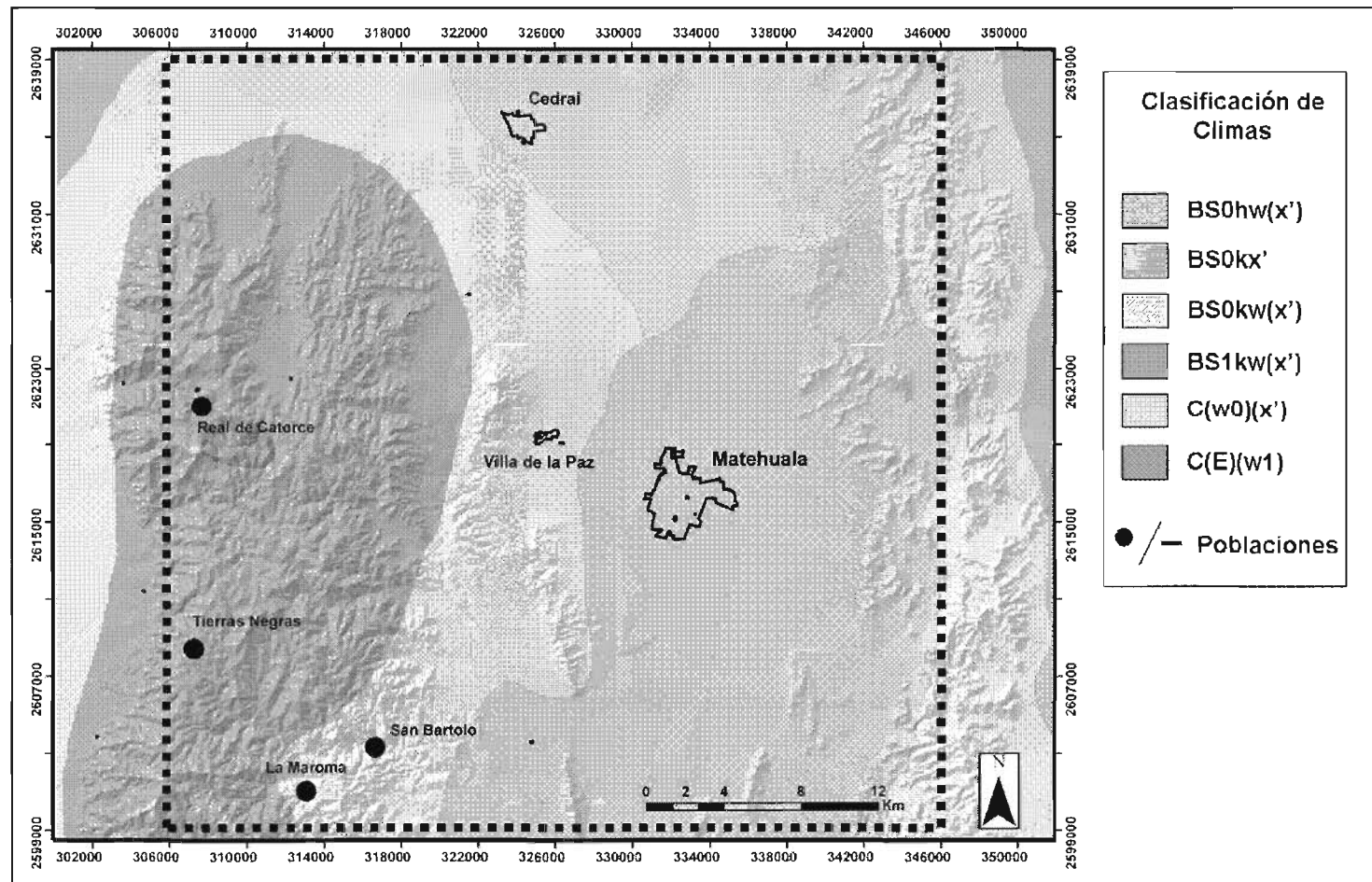
**Figura 13.** Climas presentes en la celda GRN sobre el Altiplano Potosino. La línea punteada delimita el área de estudio de 160 x 160 km. (INEGI, 2000).



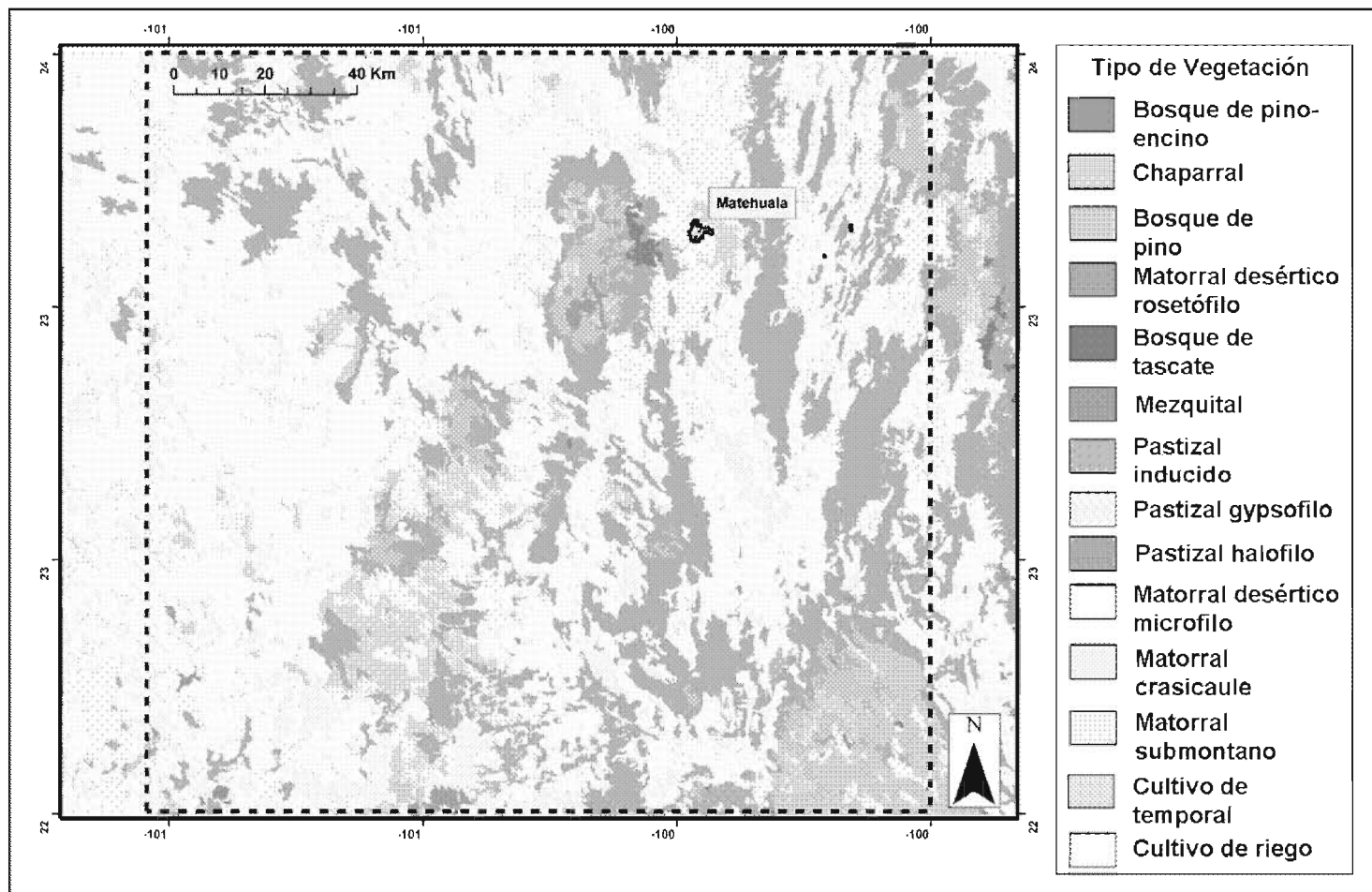
**Figura 14.** Isoyetas (precipitación media anual) correspondientes a la celda GRN sobre el Altiplano Potosino. La línea punteada delimita el área de estudio de 160 x 160 km (INEGI, 2000).



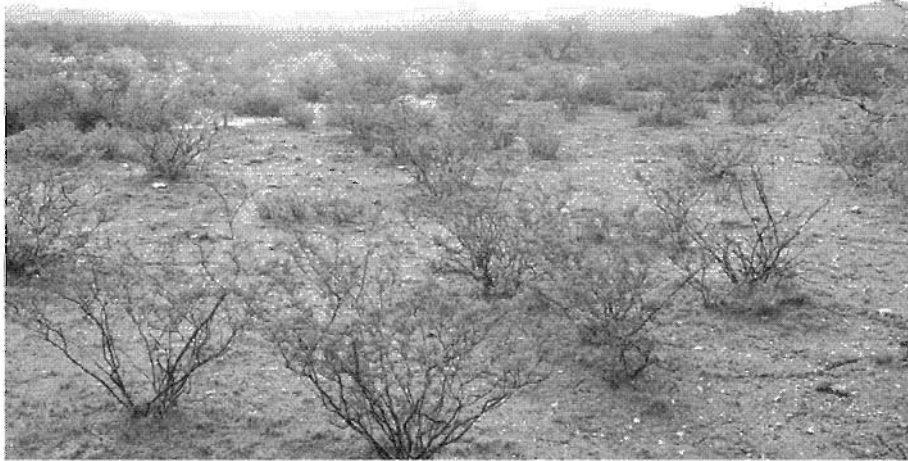
**Figura 15.** Isotermas (temperatura media anual) correspondientes a la celda GRN sobre el Altiplano Potosino. La línea punteada delimita el área de estudio de 160 x 160 km (INEGI, 2000).



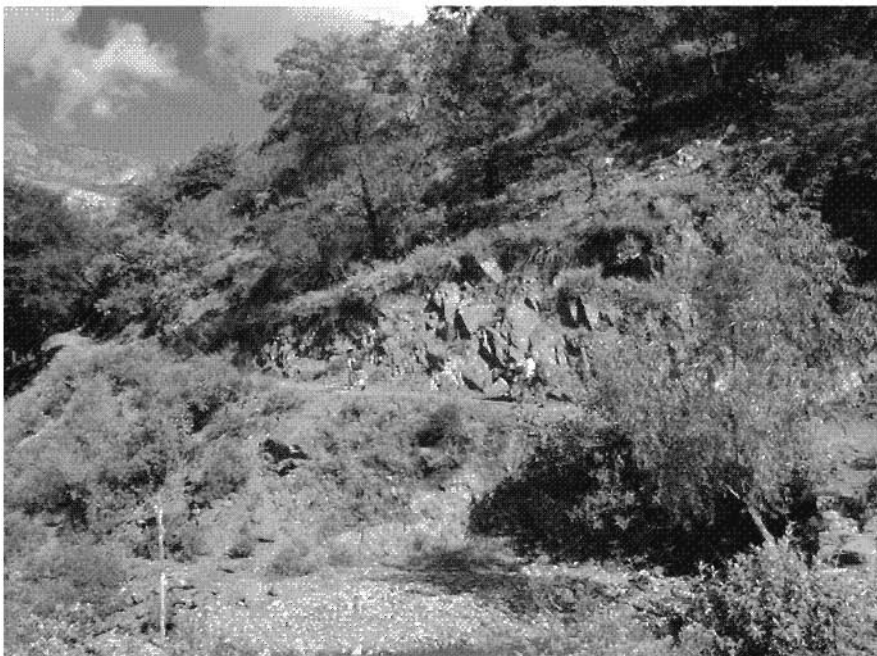
**Figura 16.** Climas correspondientes a la región comprendida entre la Sierra de Catorce y el valle de Matehuala. La línea punteada delimita el área de estudio de 40x40 km (INEGI, 2000).



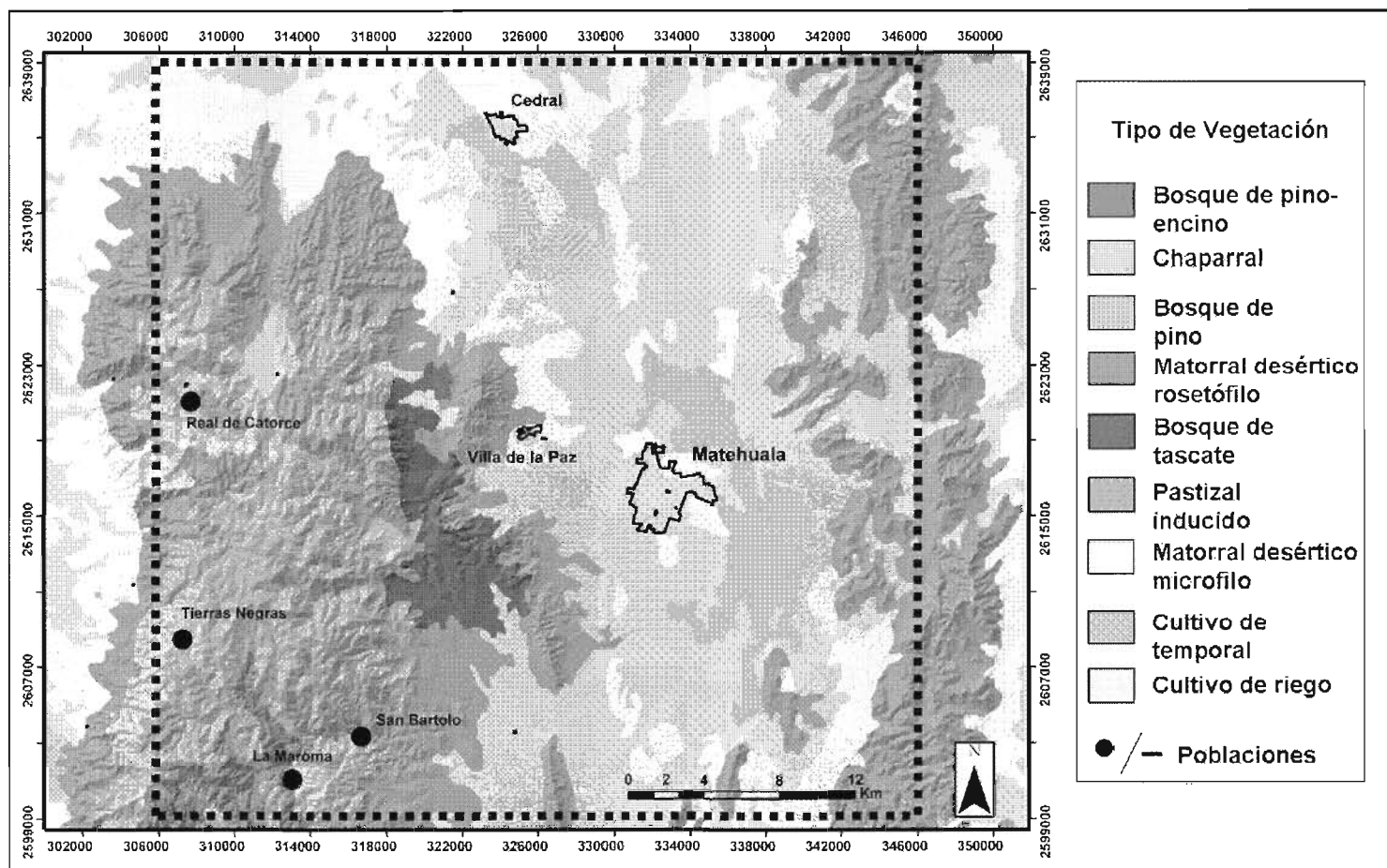
**Figura 17.** Vegetación presente en la celda GRN sobre el Altiplano Potosino. La línea punteada delimita el área de estudio de 160 x 160 km. (INEGI, 2000).



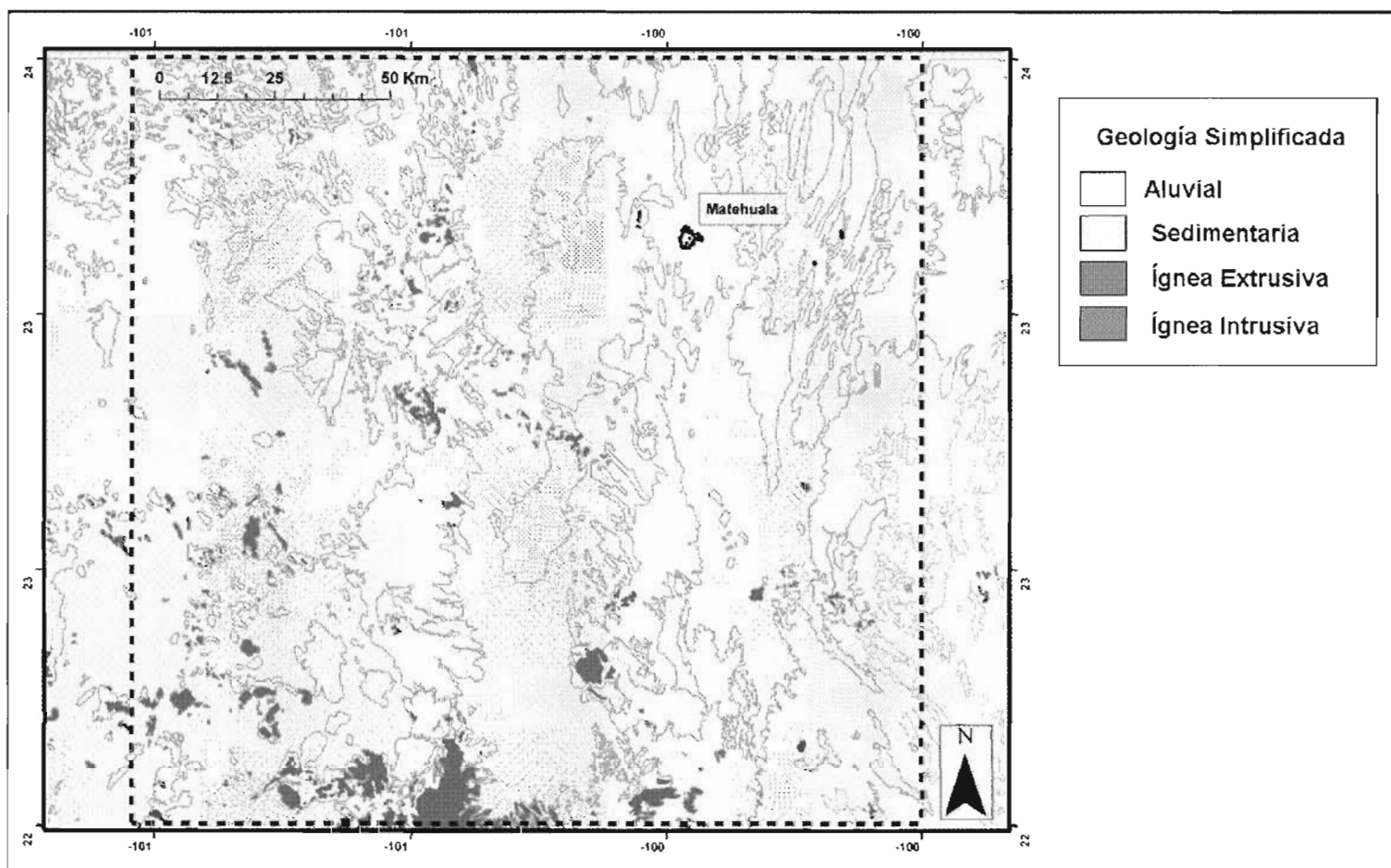
**Figura 18.** Vegetación característica de la zona semiárida del Altiplano Potosino, integrada principalmente por matorrales desérticos microfilos.



**Figura 19.** Vegetación característica de la zona templada del Altiplano Potosino, integrada principalmente por árboles de pino y encino.

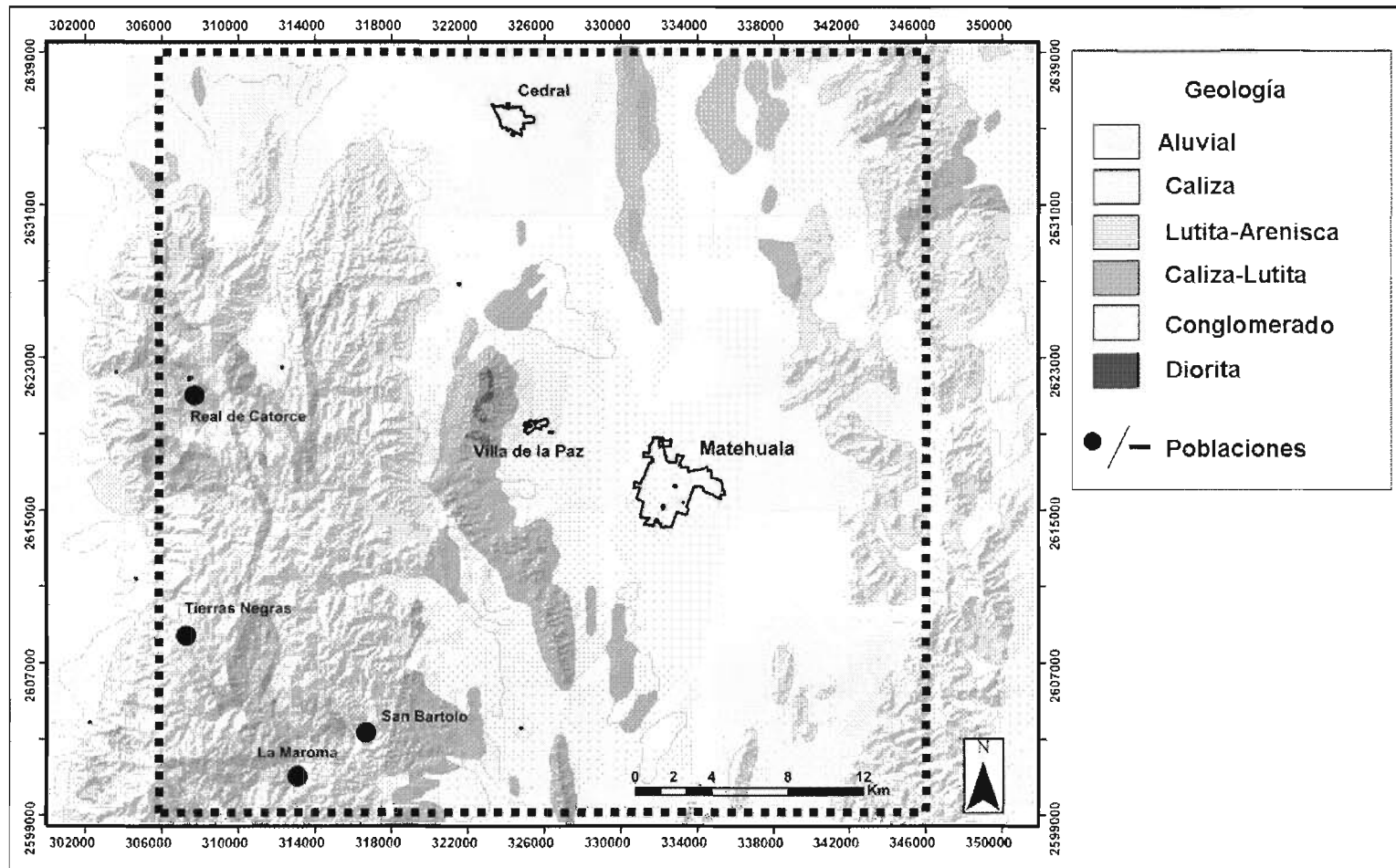


**Figura 20.** Vegetación correspondiente a la región comprendida entre la Sierra de Catorce y el valle de Matehuala. La línea punteada delimita el área de estudio de 40x40 km (INEGI, 2000).

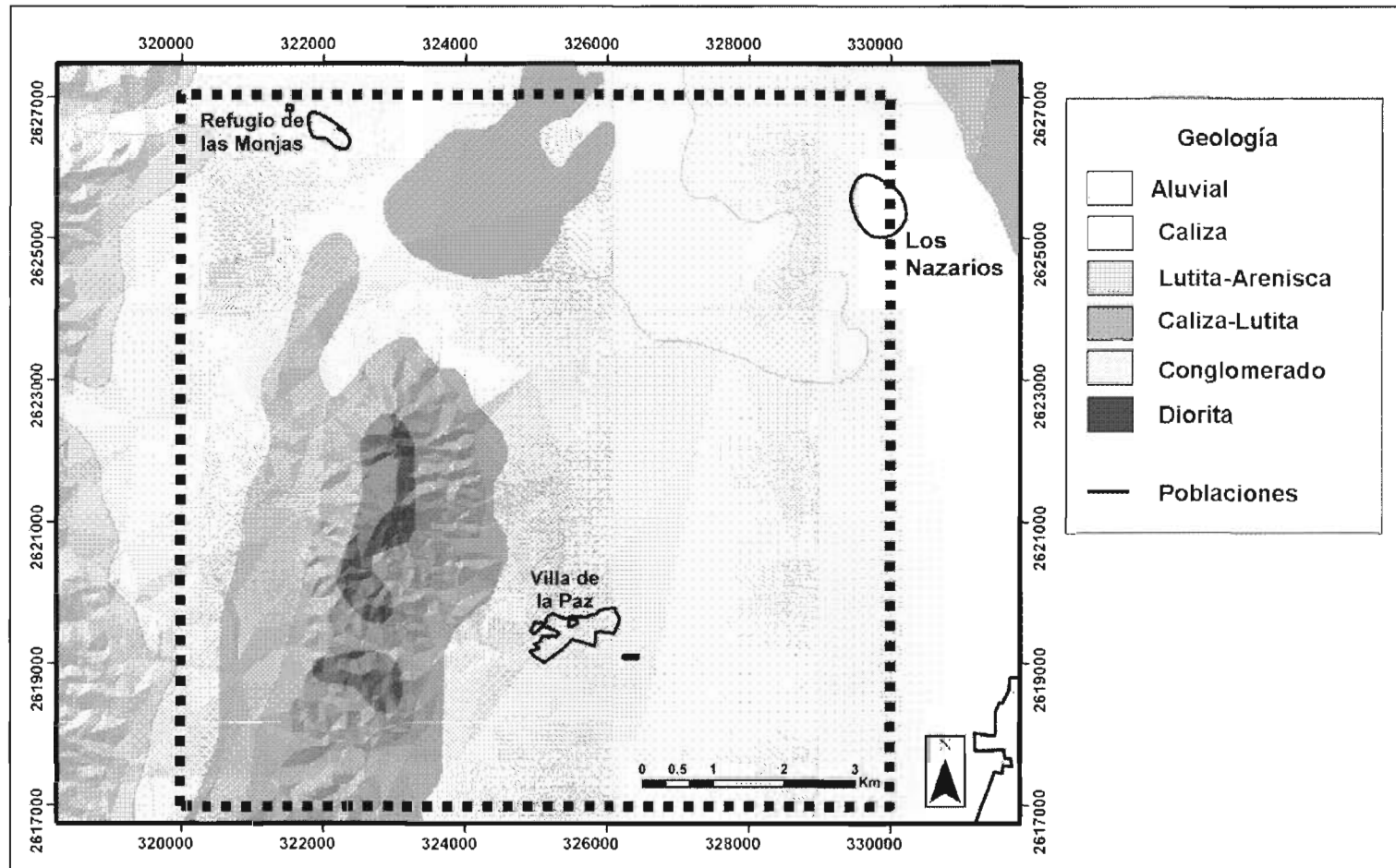


**Figura 21.** Geología simplificada correspondiente a la celda GRN sobre el Altiplano Potosino. La línea punteada delimita el área de estudio de 160 x 160 km. (INEGI, 2000).





**Figura 22.** Geología correspondiente a la región comprendida entre la Sierra de Catorce y el valle de Matehuala. La línea punteada delimita el área de estudio de 40x40 km (INEGI, 2000).



**Figura 23.** Geología correspondiente al distrito minero de Santa María de la Paz. La línea punteada delimita el área de estudio de 10x10 km (INEGI, 2000).



El Cenozoico cubre discordantemente y en diferentes áreas algunas de las rocas arriba mencionadas, siendo representado por rocas volcánicas y rocas clásticas de origen marino. Las rocas ígneas intrusivas presentes en la región son de composición ácida e intermedia, e intrusionan el basamento metamórfico y la cubierta sedimentaria. Algunas partes del área de estudio (ej. distrito minero de Villa de la Paz) presentan un marco geológico intrusionado por cuarzomonzonitas y granodioritas que originaron aureolas metamórficas de contacto. En la parte Este de la Sierra de Catorce se localiza el valle de Matehuala, el cual presenta pisos del Cuaternario correspondientes a conglomerados y aluvión, el cual ocasionalmente presentan capas de caliche a poca profundidad.

## **2.6. Yacimientos minerales**

Los procesos metalogénicos más importantes que dieron origen a la mineralización económica actualmente conocida en el Altiplano son atribuidos al Cenozoico y su génesis tuvo una estrecha relación con diversos procesos tectónicos y magmáticos regionales. Las rocas encajonantes de estos yacimientos comprenden por tanto, formaciones del Paleozoico hasta el Terciario. En las regiones mineras del Altiplano Potosino sobresalen los depósitos minerales encajonados por rocas con un alto contenido de carbonatos, siendo los más importantes los depósitos tipo skarn y polimetálicos de reemplazamiento (COREMI, 1992). Estos yacimientos presentan asociaciones geoquímicas entre Cu, Mn, Fe, Al, Zn, Cd, Ge, Co, Ni, Pb, As y Tl. De acuerdo con el SGM (COREMI, 1992), dentro de la celda GRN existen siete regiones mineras (Figura 24): (i) Catorce (Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Hg y Sb); (ii) Santo Domingo (Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Sb, Hg y Mn); (iii) Charcas (Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Sb y Hg); (iv) Salinas (Au, Ag, Pb, Zn, Cu); (v) Ahualulco (Ag, Pb, Zn, Sn, Mn, Sb y Hg); (vi) Hidalgo (Hg y Ag) y (vii) Guadalcázar (Au, Ag, Zn, Hg, Sr y Sb).

A escala regional, la celda de estudio de 40x40 km forma parte de la región minera de Catorce, donde existen tres distritos mineros históricos y uno en explotación (COREMI, 1992):

- 1) **Distrito Minero de Real de Catorce:** Ubicado en la parte norcentral de la Sierra de Catorce, a una altura de 3000 m.s.n.m. No existe un ordenamiento en la distribución de los cuerpos minerales, pero se encuentran yacimientos de antimonio que pueden tener algo de plata, localizados en niveles superiores, y sulfuros de plomo, zinc y



cobre en niveles inferiores. Existieron varias minas en la zona, así como una hacienda de beneficio en el poblado El Refugio.

- 2) **Distrito minero de Santa María de la Paz:** Se localiza en los Municipios de Villa de la Paz y Matehuala, S.L.P. El poblado de Villa de la Paz se encuentra ubicado en la ladera este de la serranía denominada "El Fraile" a una altura de 1858 m.s.n.m. Con respecto a la mineralización del distrito, existe un yacimiento tipo skarn de Pb-Zn-Ag (Cu-Au), el cual ha sido minado en este sitio desde el Siglo XVIII. Está constituido por dos diferentes tipos de mineralizaciones: una mena de Pb-Zn-Ag y una mena de Cu-Au (Zn). Estas dos mineralizaciones se encuentran separadas por una falla geológica conocida como "Falla de Dolores", la cual ocasiona un desplazamiento vertical de 600 m entre la mineralización Pb-Zn-Ag (que se localiza al E de la falla en el área del poblado de Villa de la Paz) y la mineralización Cu-Au (Zn) (que se localiza hacia el W de la falla en la sierra el Fraile) (Castro, 1995). La zona es explotada en las minas Dolores y Cobriza, siendo actualmente el único distrito minero de la región que se encuentra en operación. Sobre este distrito minero de estableció la celda de 10 x 10 km para realizar el estudio local.
- 3) **Distrito minero de La Maroma:** Se localiza en los municipios de Catorce y Villa de Guadalupe, en la sierra de Catorce, S.L.P. La geología de este distrito está constituida por una gruesa sucesión de rocas sedimentarias mesozoicas de origen continental y marino así como pequeños afloramientos de rocas metamórficas e intrusiones de cuerpos ígneos. En la zona existe un gran número de obras mineras que fueron explotadas en épocas pasadas (dato histórico no disponible), así como una antigua hacienda de beneficio. Aún existen zonas inexploradas que pueden presentar reservas de metales preciosos. La mineralización está íntimamente ligada a los cuerpos ígneos en rocas sedimentarias (areniscas, lutitas, calizas) con presencia de antimonio, mercurio y oro en mantos y vetas (principalmente con presencia de cuarzo), algunos minerales de plomo, zinc y cobre, diseminaciones de pirita, plata en el intrusivo de la Maroma y pequeños afloramientos de skarn.
- 4) **Distrito minero San José Tierras Negras (Wadley):** Está localizado en la parte oeste de la Sierra de Catorce y presenta mineralizaciones de antimonio y mercurio en forma de mantos, mientras que la plata y el plomo existe en forma de vetas. Se



encuentran poco más de 15 minas en el distrito, siendo la principal mina la de San José de Tierras Negras. También existe una planta de beneficio, más sin embargo esta se encuentra cerrada debido al bajo precio del antimonio en el mercado.

### **2.7. Tipos de suelo**

De acuerdo a la información cartográfica existente actualmente, con base a la guía FAO/UNESCO 1968 y modificada por INEGI en 1972, en el Altiplano Potosino existen 5 principales tipos de suelo (Figura 25):

- 1) Litosol: Suelo desarrollado directamente sobre la roca parental. Siendo los más abundantes del país y característicos de las sierras de México. Se caracterizan por un espesor menor de 10 cm, limitado por la presencia de la roca, tepetate o caliche endurecido. Su fertilidad natural y susceptibilidad a la erosión varían en función de otros factores ambientales (principalmente, relieve y vegetación). Puede sostener bosques, cultivos y matorrales.
- 2) Regosol: Suelos someros, con poco desarrollo, por lo que no presentan horizontes muy diferenciados entre sí. En general, son de color claro y pobres en materia orgánica, siendo similares a la roca parental, aunque pueden ser pedregosos. Representan el segundo tipo de suelo por su extensión en el territorio mexicano. Están usualmente asociados a litosoles y a afloramientos de roca o tepetate.
- 3) Xerosol: Suelos secos que se localizan en zonas áridas y semiáridas del centro y norte de México, siendo el tercer tipo de suelo más importante por su extensión. Tienen una capa superficial de color claro por el bajo contenido de materia orgánica, pudiendo existir un subsuelo rico en arcillas o muy semejante al horizonte superficial. Pueden presentar manchas a profundidad, aglomeraciones de cal, cristales de yeso o caliche. Su vegetación natural es matorral y pastizal.
- 4) Rendzina: Suelos someros y pedregosos. Se presentan en climas semiáridos o templados. Se caracterizan por tener un horizonte superficial abundante en materia orgánica y fértil, que descansa sobre roca caliza o materiales ricos en cal. Generalmente son arcillosos y poco profundos (25 cm), pero llegan a soportar vegetación perennifolia.



- 5) Vertisol: Son suelos ricos en arcilla. Son duros y se agrietan cuando están secos y masivos chiclosos cuando están húmedos. Son de color negro o rojo oscuro, con drenaje interno deficiente, ligeramente ácidos y con buen aprovechamiento agrícola.

Estos cinco tipos de suelo están clasificados como de textura franca (similar proporción de arena, limo y arcilla) o arcillosa (INEGI, 1972). Cabe mencionar que algunos (como los xerosoles) presentan subunidades en algunas partes del Altiplano, específicamente en la región de Catorce-Matehuala (Figura 26), tal es el caso de los xerosoles gypsicos, que son suelos que presentan una capa de yeso acumulado en forma de cristales, pudiendo ser de color rosado claro.

Como se puede observar, la celda regional contiene prácticamente todos los principales suelos característicos del Altiplano Potosino (situación similar a lo observado en los climas y geología), por lo que la convierte en un área altamente representativa para este tipo de estudios. Una particularidad adicional de los suelos en las zonas de estudio es que presentan algunas fases físicas dependiendo de la presencia de materiales cementados. Esta fase física (petrocálcica) se caracteriza por la presencia de una capa de caliche duro, cementada y endurecida por carbonatos, y se asocia a litosoles y xerosoles en el área de estudio. Se presenta en profundidades de entre 50 y 100 cm y puede ser considerada como el horizonte C, al considerarse pedogénica.

### **2.8. Impactos Humanos**

Dentro de la celda de estudio correspondiente al Altiplano Potosino habitan aproximadamente 214,000 personas, concentradas principalmente en localidades como Matehuala, Cedral, Charcas, Salinas, Moctezuma, Venado y Villa de Arista. En la región de la Sierra de Catorce-valle de Matehuala se tiene registrada una población de aproximadamente 113,000 personas (53% del total del estimado anterior), de las cuales más de 80,000 viven en el municipio de Matehuala (INEGI, 2000). En el aspecto económico, en la región del Altiplano históricamente se han realizado distintas actividades productivas, preponderantemente minería, seguida de agricultura de temporal, ganadería extensiva, comercio y turismo.

En las últimas décadas, la región del valle de Matehuala ha tenido un crecimiento industrial que ha sido impulsado de manera importante por encontrarse sobre la carretera



57, una de las principales vías de comunicación del país. Las industrias de esta región comprenden principalmente maquiladoras de ropa, tejidos industriales, ensamble de componentes para automóviles, arneses y componentes eléctricos, alimentos y bebidas (Noyola, 2006). Sin embargo, probablemente el factor antropogénico más importante a resaltar en toda la zona del Altiplano, y principalmente en la región de Catorce-Matehuala, es su actividad minero-metalúrgica (histórica y activa).

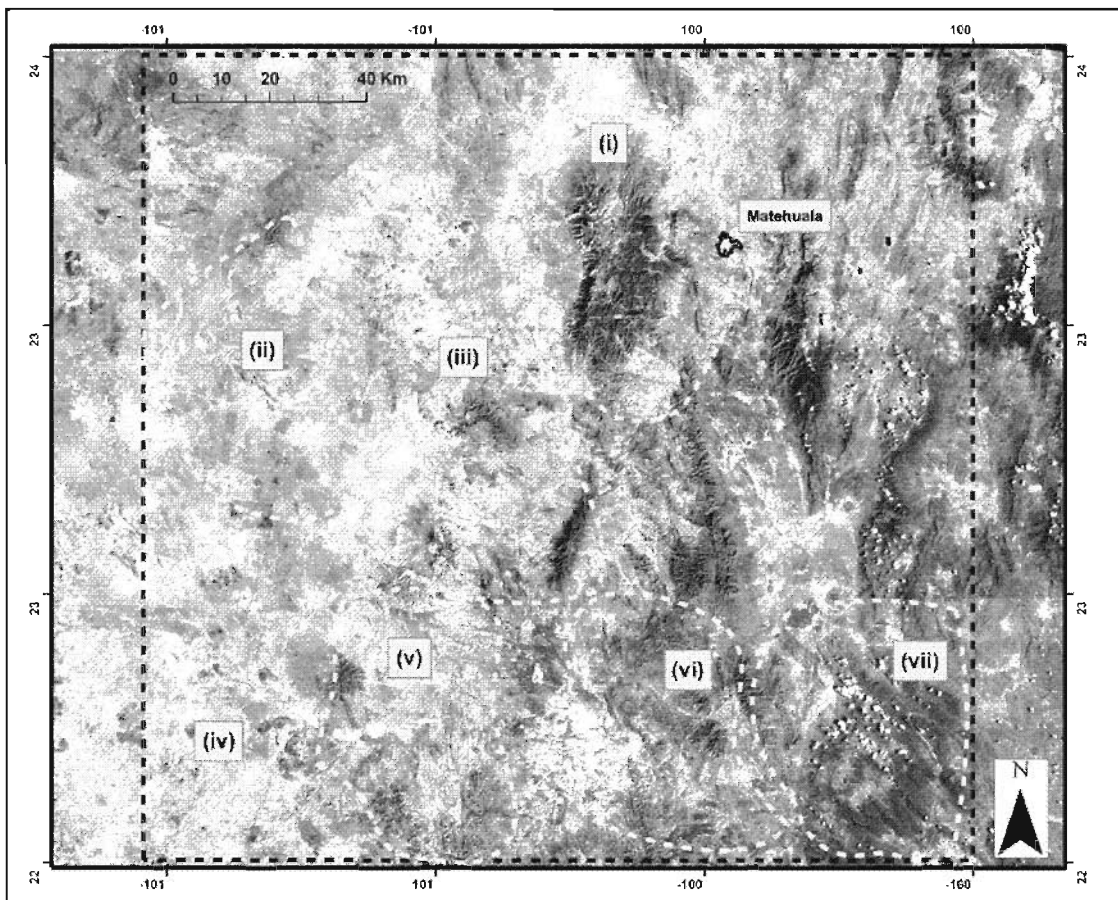
Como se mencionó anteriormente, en esta región existen varios distritos mineros ya abandonados como Tierras Negras, Catorce y la Maroma, siendo actualmente el único en operación el distrito minero de Santa María de la Paz, en la localidad de Villa de la Paz. Esta localidad sobresale por su larga historia de explotación (1864 a la fecha), y porque diversos estudios han identificado impactos negativos en el ambiente y la salud poblacional por la mala disposición de sus residuos (jales y terreros) y consecuente dispersión (Figura 27) (Castro et al., 1997; Yáñez et al., 2003; Razo et al., 2004).

La localidad de Real de Catorce también fue importante a nivel nacional por su actividad minera histórica. Existieron diversas haciendas de beneficio sobre la Cañada de los Catorce, Laureles, Vanegas, Potrero, Matehuala y principalmente en Cedral. Para finales del siglo XVIII funcionaban en Cedral siete haciendas de beneficio por patio, cazo y fuego (Antonio Ávalos, comunicación personal).

Otro importante impacto humano en la región corresponde al causado por la actividad metalúrgica histórica. En la ciudad de Matehuala operó desde 1905 hasta 1965 la Compañía Metalúrgica de Matehuala (ASARCO), integrada por una fundición de plomo con capacidad de 350,000 ton/año (Noyola, 2006). Hoy en día en el norte de la ciudad pueden observarse restos de las escorias del proceso en los terrenos de la ya abandonada fundición. En esta área también se encuentran restos de algunas pequeñas fundiciones más antiguas, que datan desde épocas de la colonia y cuyo número no ha sido bien establecido (Figura 28). Cabe mencionar que en la época que operó la fundición, no existía ningún tipo de sistema para disminución de emisiones. Es probable que todas las emisiones contaminantes de la planta se depositaran en las áreas cercanas de la planta y en general en toda el área circundante. Aún se está estudiando que tan peligrosas son las antiguas escorias de fundición como fuentes de contaminantes (Noyola, 2006).

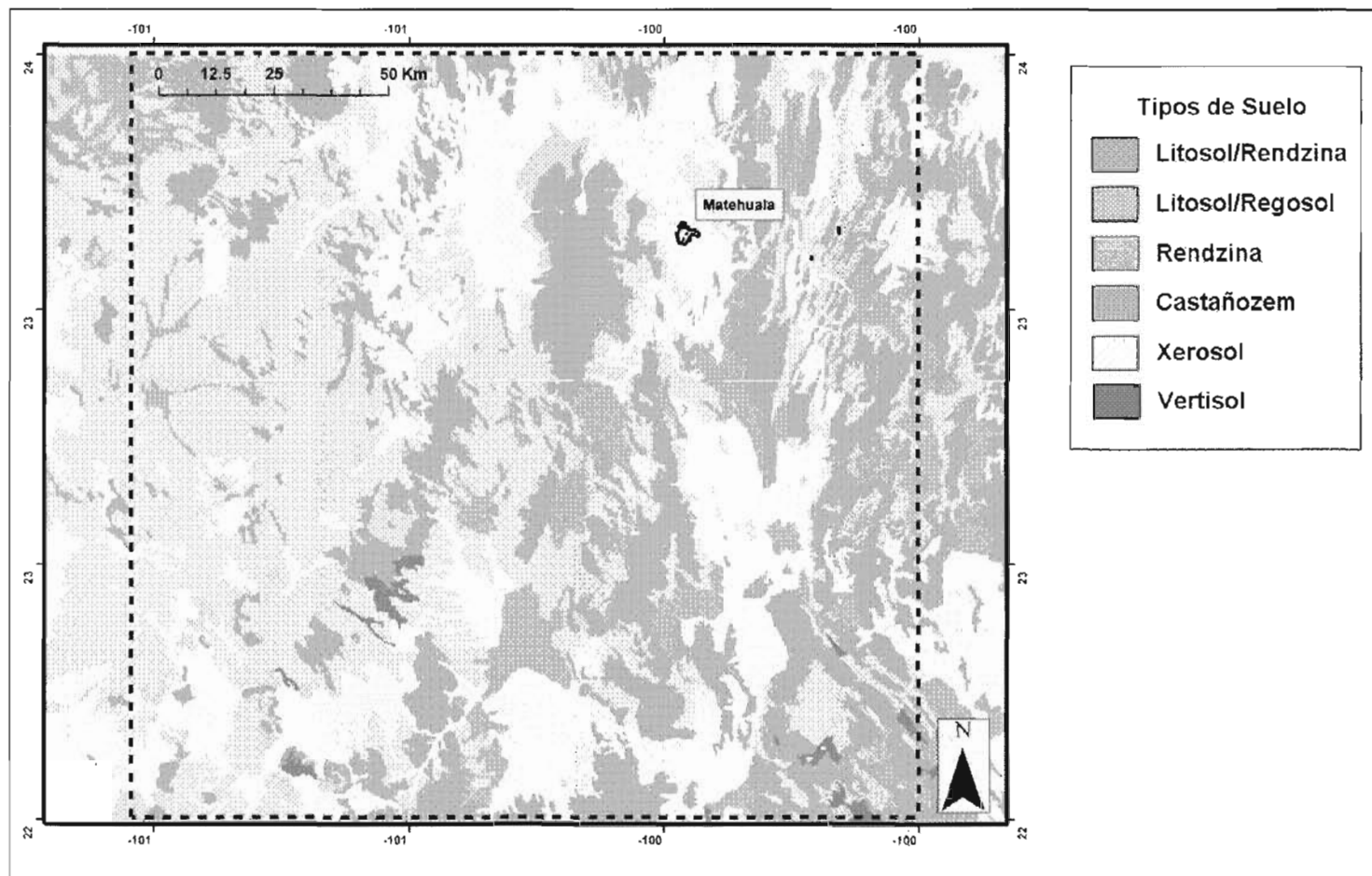


Hasta la fecha, los estudios ambientales reportados en la zona de Villa de la Paz-Matehuala han puesto en evidencia tres diferentes escenarios de contaminación por EPT's (As, Cu, Zn, Pb y Cd): [1] un área con alto grado de contaminación, relacionada con la dispersión fluvial de los jales mineros a través de arroyos; [2] un área con bajo grado de contaminación, afectada por la dispersión eólica de partículas desde los jales y por emisiones de la actividad metalúrgica histórica; y [3] altas concentraciones de arsénico y plomo en suelo y sedimentos, atribuidas a las antiguas fundiciones (Castro, 1995; Castro et al., 1997; Razo et al., 2004). Sin embargo, puesto que se trata de un distrito minero con evidencias geoquímicas de mineralización superficial y profunda, la presencia anormal de EPT's en suelo podría estar en parte asociada a un cuarto escenario: la concentración natural de estos elementos.



**Figura 24.** Regiones mineras dentro de la celda GRN sobre el Altiplano Potosino: (i) Catorce; (ii) Santo Domingo; (iii) Charcas; (iv) Salinas; (v) Ahuualulco; (vi) Hidalgo y (vii) Guadalcázar.





**Figura 25.** Principales tipos de suelo en la celda GRN sobre el Altiplano Potosino. La línea punteada delimita el área de estudio de 160 x 160 km. (INEGI, 2000).

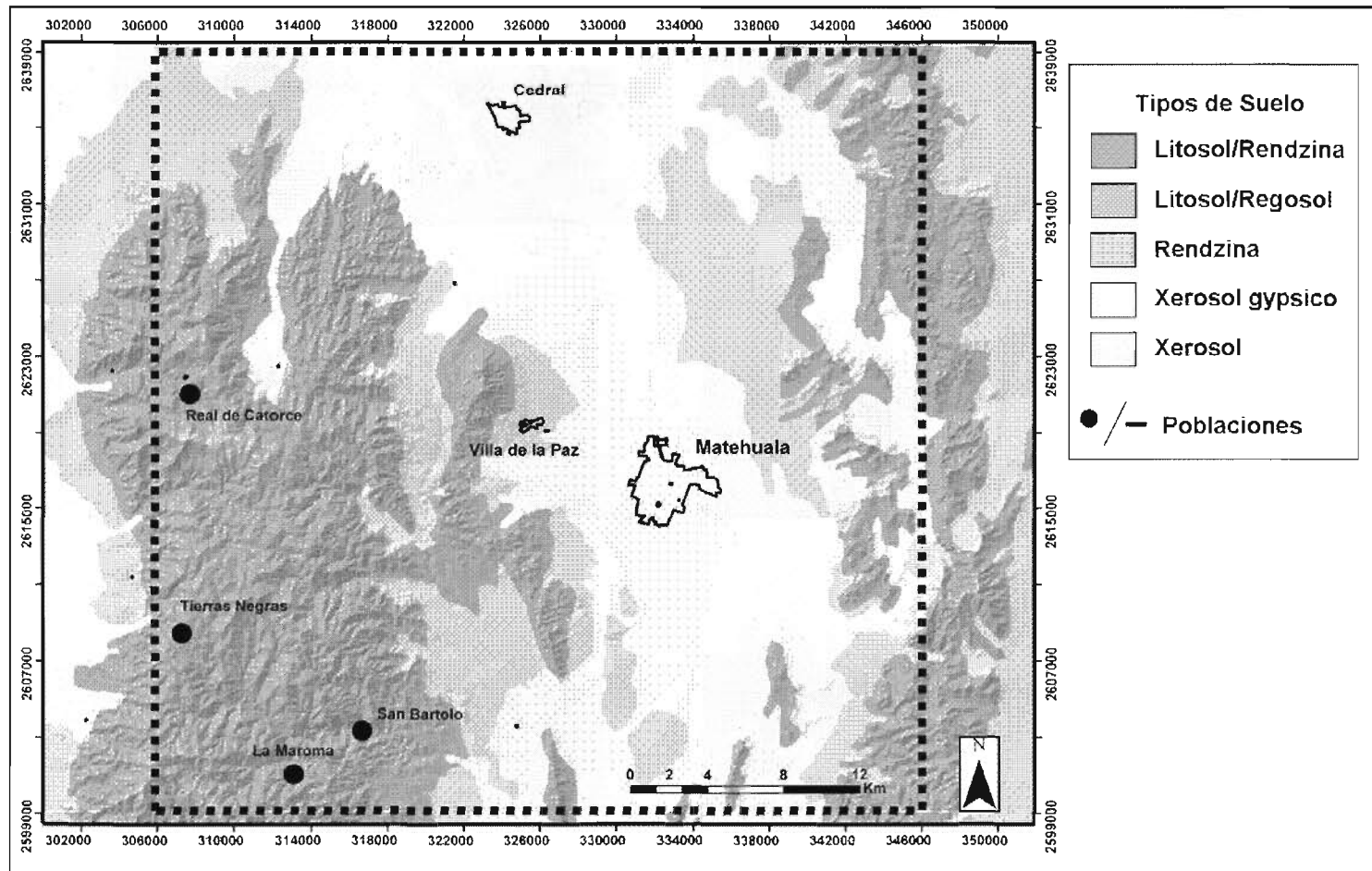
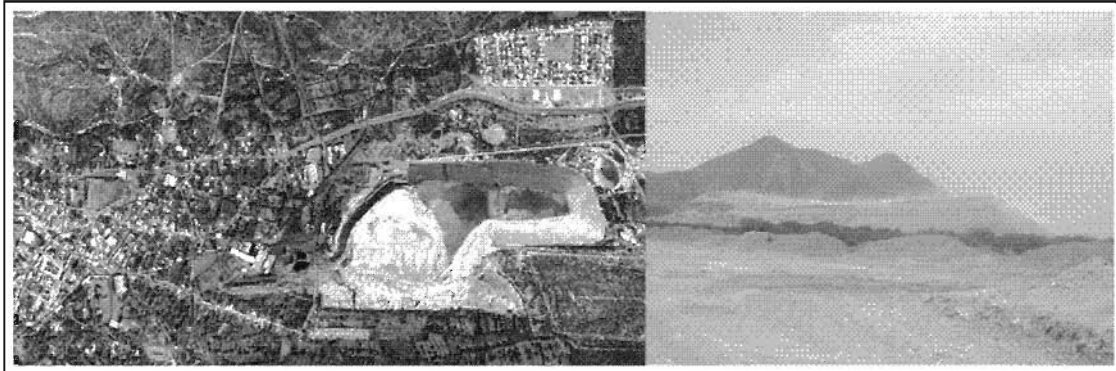


Figura 26. Tipos de suelo correspondientes a la región comprendida entre la Sierra de Catorce y el valle de Matehuala. La línea punteada delimita el área de estudio de 40x40 km (INEGI, 2000).



**Figura 27.** Jales mineros situados al Este de la población de Villa de la Paz. Se puede apreciar la dispersión eólica de las partículas finas.



**Figura 28.** Escorias producto de la fundición histórica de ASARCO establecida al Norte de la ciudad de Matehuala.



### **CAPÍTULO 3: MUESTREO**

El muestreo es tal vez la parte más determinante de tiempo en un proyecto de cartografía geoquímica, y al ser el primer eslabón del trabajo práctico debe de ser realizado con el mayor control posible. Las muestras se pueden re-analizar, los datos reinterpretar, pero es completamente impráctico volver a muestrear. Por esta razón el diseño de muestreo empleado se estableció en base a tres requisitos esenciales:

- 1) Claridad en los procedimientos: Establecer protocolos bien definidos y simples de seguir, de manera que no necesite extensivos entrenamientos y se disminuya al mínimo la variabilidad del proceso.
- 2) Practicidad y robustez: De manera que los protocolos puedan aplicarse o incluso ajustarse a diversas situaciones encontradas en campo, sin afectar los resultados finales.
- 3) Perspectiva escalar: Es necesario diseñar el programa de muestreo en función de los objetivos a cumplir, pero más que nada mantener la noción de la escala de trabajo, ajustando el diseño de muestreo (celdas, densidad, etc.) al tamaño del fenómeno que se pretende identificar (local, regional, nacional). El salirse de esta perspectiva (ej. una densidad de muestreo muy grande) puede llevar a no identificar los patrones geoquímicos deseados.

En base a los puntos anteriores, se elaboró un diseño de muestreo basado en las propuestas presentadas por el GRN y el NAGLP, aunque se realizaron algunas modificaciones necesarias para cumplir con los objetivos del trabajo. Los aspectos considerados fueron la delimitación de las áreas de trabajo, la densidad de muestreo, los criterios para la selección de sitios y el procedimiento de muestreo.

#### **3.1. Celdas de estudio y densidad de muestreo**

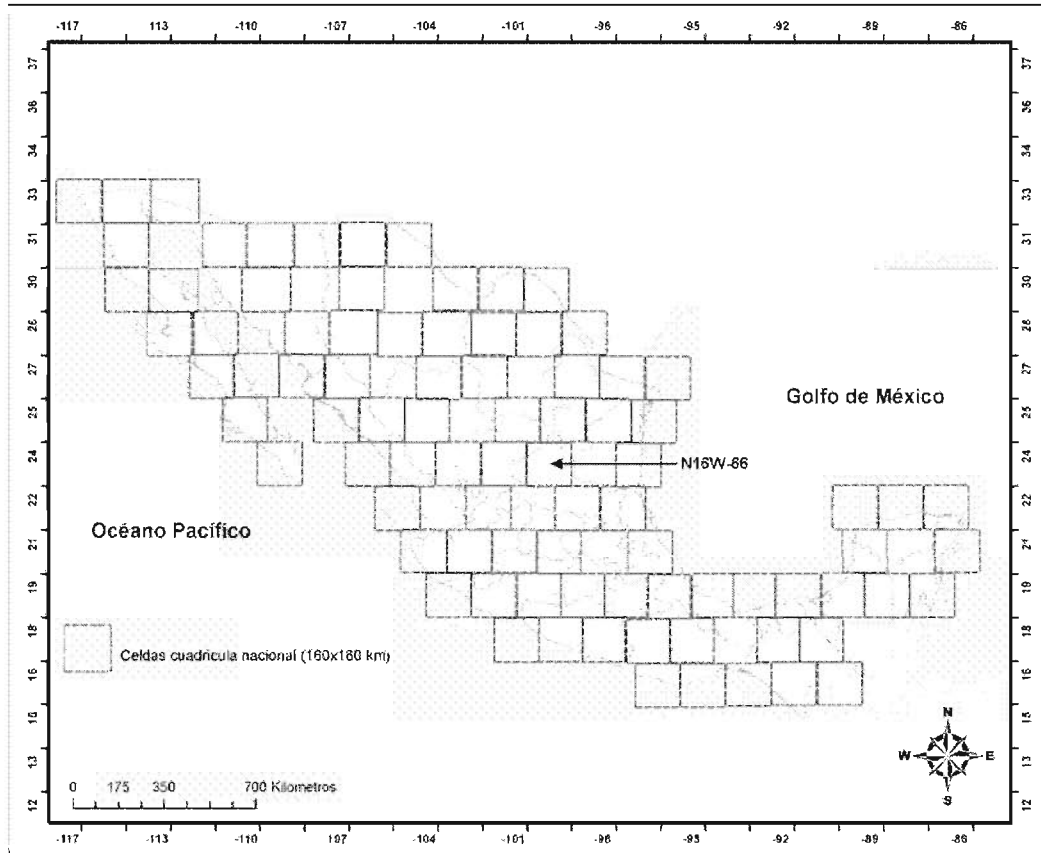
Para el estudio a escala nacional se seleccionó la celda N16W-66, que cubre casi en su totalidad el Altiplano Potosino y que pertenece a la malla propuesta por el proyecto internacional GRN en México para valores de fondo a gran escala (Figura 29). La celda está delimitada por las coordenadas  $22.5^{\circ}, -101.725^{\circ}$ ;  $24^{\circ}, -100.1833^{\circ}$  para dar una



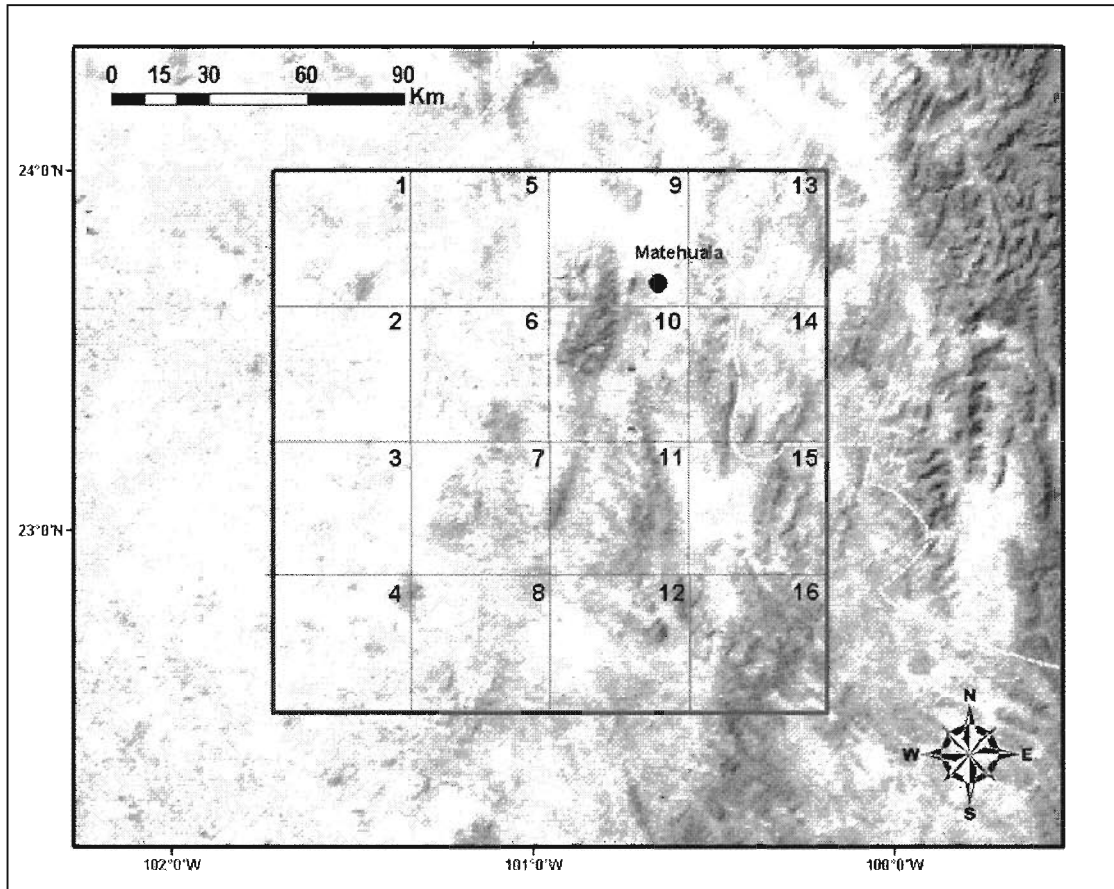
superficie total de 160x160 km. Dentro de ella se establecieron 16 sucdas de 40x40 km, con un punto de muestreo dentro de las mismas (Figura 30). Esto equivale a una densidad de muestreo de 1600km<sup>2</sup>, la cual cae dentro de los rangos recomendados para identificar patrones geoquímicos nacionales/regionales establecidos por el proyecto GRN (Darnley et al., 1995) y es además acorde a la densidad de muestreo propuesta por el proyecto trinacional NAGLP. La malla de muestreo se elaboró con referencia a coordenadas geográficas, debido a que estas se ajustan mejor para estudios de gran escala y por su mayor compatibilidad a nivel internacional.

El siguiente paso fue establecer el área de trabajo para el estudio a escala regional, con el propósito de realizar un proyecto piloto sobre el área de la Sierra de Catorce-Valle de Matehuala. Se diseñó una celda de 40x40 km (independiente de las subceldas anteriores del GRN) con coordenadas 306000, 2599000, 346000, 2639000 y fue conformada por 100 subceldas de 4x4 km (Figura 31). Esta densidad de muestreo (16 km<sup>2</sup>) se propuso con la finalidad de establecer líneas base y valores de fondo, así como para identificar patrones geoquímicos regionales tomando como antecedente el trabajo realizado por Razo et al. (2004) sobre Villa de la Paz-Matehuala. En este estudio se identificó una anomalía geoquímica sobre un área de aproximadamente 12 km de largo y 4 km de ancho, con altas concentraciones de EPT's. Se estimó que por lo menos tres muestras serían suficientes para identificar esta anomalía a escala regional (un número mayor de muestras incrementaría notablemente la densidad de muestreo regional y los costos, y un número menor podría resultar insuficiente). La malla de muestreo se elaboró con referencia a coordenadas UTM (Unidades Transversales de Mercator), las cuales tienen una extensión de 1 km, tanto vertical como horizontalmente. El uso de las UTM fue seleccionado porque permiten realizar cuadrículados en mapas cartográficos con un alto nivel de exactitud, ideal para estudios regionales y locales.

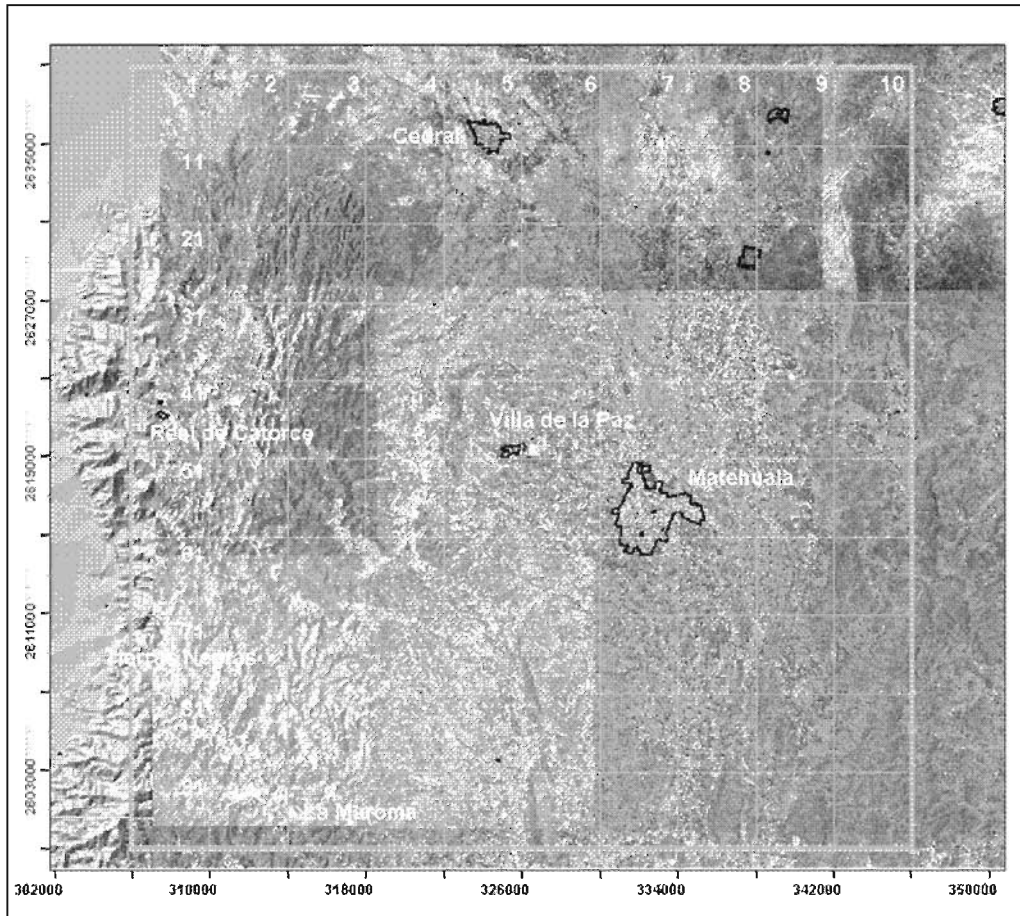
Finalmente, para el estudio a escala local se estableció dentro de la celda regional una tercera malla con coordenadas 320000, 2617000, 330000, 2627000. Su dimensión es de 10x10 km, dividida en 100 subceldas de 1 km<sup>2</sup> cada una (Figura 32). Esta celda cubre en su totalidad al distrito minero de Villa de la Paz, y la densidad de muestreo fue establecida para identificar patrones geoquímicos y valores de fondo locales. De manera similar a la malla anterior, esta fue construida empleando coordenadas UTM.



**Figura 29.** Cuadrícula global propuesta por el proyecto internacional GRN correspondiente al territorio mexicano. Cada celda tiene un área de 160x160 km. La celda N16W-86 fue seleccionada para el presente trabajo ya que cubre casi en su totalidad el Altiplano Potosino.

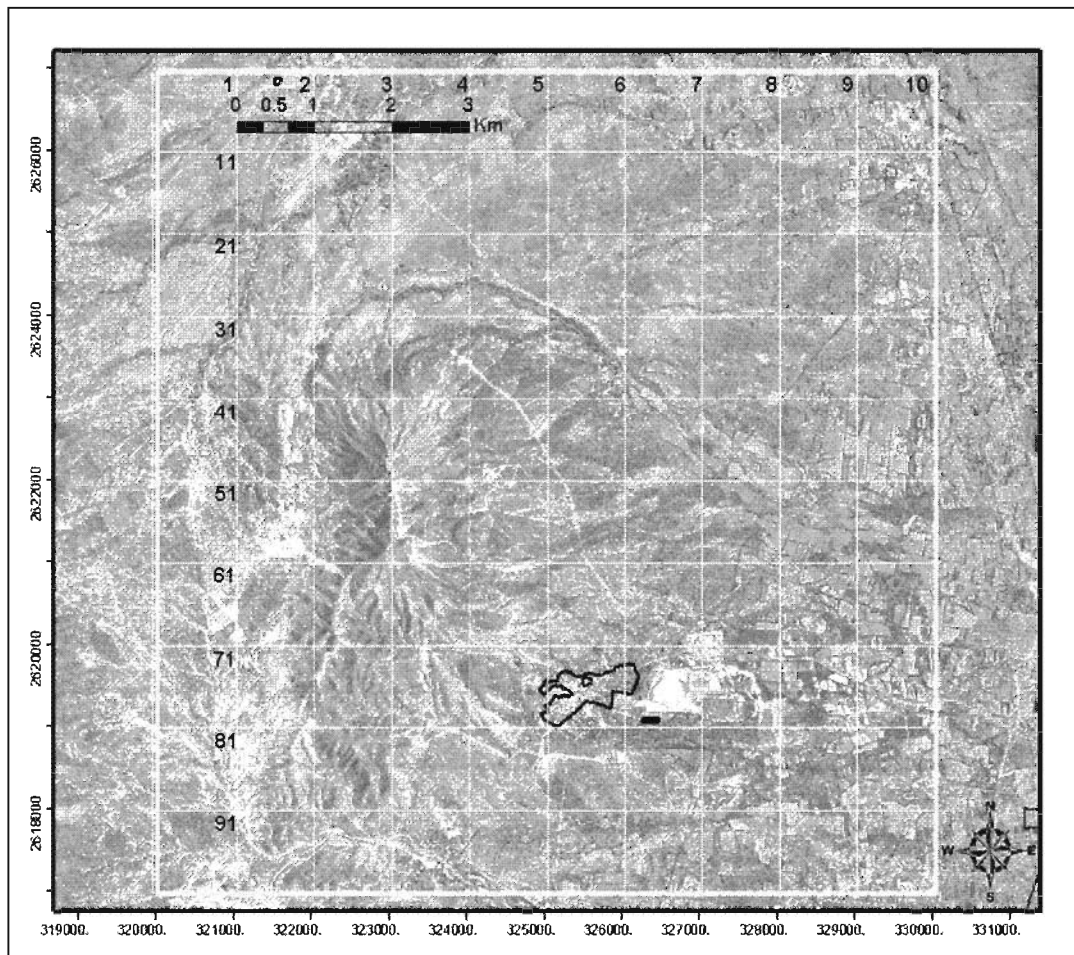


**Figura 30.** Subdivisiones de la celda GRN N16W-66 de 160x160 km sobre el Altiplano Potosino. Cada subcelda tiene un área de 40x40 km, y se tomó una muestra en cada una de ellas. Las celdas se numeraron del 1 al 16 de manera vertical para su identificación, comenzando en la esquina superior izquierda y finalizando en la esquina inferior derecha.



**Figura 31.** Subdivisiones de la celda regional de 40x40 km sobre la Sierra de Catorce y el Valle de Matehuala. Cada subcelda tiene un área de 4x4 km, y se tomó una muestra de cada una de ellas. Las celdas se numeraron consecutivamente para su identificación del 1 al 100, comenzando en la esquina superior izquierda y finalizando en la esquina inferior derecha.





**Figura 32.** Subdivisiones de la celda local de 10x10 km sobre el distrito minero de Santa María de la Paz. Cada subcelda tiene un área de 1 km<sup>2</sup>, y se tomó una muestra de cada una de ellas. Las celdas se numeraron consecutivamente para su identificación del 1 al 100, comenzando en la esquina superior izquierda y finalizando en la esquina inferior derecha.



### **3.2. Selección del sitio de muestreo**

Cada escala de trabajo tiene sus objetivos particulares, por lo que los protocolos de selección del sitio de muestreo varían en función de estos. La celda GRN busca establecer valores de fondo a gran escala, para lo que requiere el muestreo de suelos no impactados en lo posible por actividades humanas. A su vez, la celda regional pretende establecer el panorama geoquímico actual de los suelos, construir un mapa de líneas base y establecer valores de fondo regionales, por lo que se consideran dentro del muestreo tanto suelos impactados como no impactados. Finalmente la celda local tiene como objetivo principal el establecer los valores de fondo sobre una zona ya impactada por actividad minera, por lo que requiere de la selección de sitios con la mínima influencia humana.

En base a estos objetivos se establecieron criterios para la selección del sitio de muestreo, los cuales se detallan a continuación:

1) Escala Nacional: Dentro de cada subcelda se eligió aleatoriamente una franja latitudinal de 1km de ancho para establecer el sitio de muestreo, seleccionando el tipo de suelo y paisaje más común dentro de esta área. Adicionalmente se verificaron los siguientes requisitos de mínimo impacto antropogénico (Smith et al., 2005):

1. No muestrear a menos de 200 m de autopistas
2. No muestrear a menos de 50 m de calles o caminos rurales
3. No muestrear a menos de 200 m de cualquier edificio o barda.
4. No muestrear a menos de 200 m de canales de agua.
5. No muestrear a menos de 200m de zonas con aparente disturbio puntual (zanjas, construcciones, fogatas).
6. No muestrear a menos de 200 m de granjas e invernaderos.
7. No muestrear a menos de 5 km de áreas urbanas.
8. Evitar sitios a menos de 8km de plantas eléctricas, fundiciones, residuos mineros y tiraderos de basura.



En caso de que el sitio de muestreo se localizará en una zona que no cubriera con las dos últimas condiciones, se seleccionaba de manera aleatoria un nuevo punto, hasta cumplir con los requisitos estipulados.

2) Escala Regional: En este caso se decidió no optar por un muestreo completamente aleatorio dentro de las subceldas, con la finalidad de obtener una mayor representatividad de la muestra y para identificar la influencia litológica y edáfica sobre la geoquímica regional. Para esto se emplearon criterios de estratificación basados en el material parental y tipo de suelo. Se creó un primer estrato conformado por la litología dominante en la subcelda y dentro de él se estableció su principal tipo de suelo. Para esto se contó con los mapas geológicos y edafológicos de la región, verificando en campo la información. Dentro del estrato final se estableció aleatoriamente el sitio de muestreo, representado por un área de 200x200m. En los casos de subceldas con dos litologías predominantes se tomaron muestras de ambas. Cabe aclarar que debido al objetivo del levantamiento a esta escala (líneas base), los sitios habitados o con probable impacto pueden estar incluidos, aunque no se tomaron muestras de sitios que pudieran reflejar una contaminación muy puntual. Por tal motivo únicamente se respetaron los primeros 5 puntos de los criterios de mínimo impacto antropogénico.

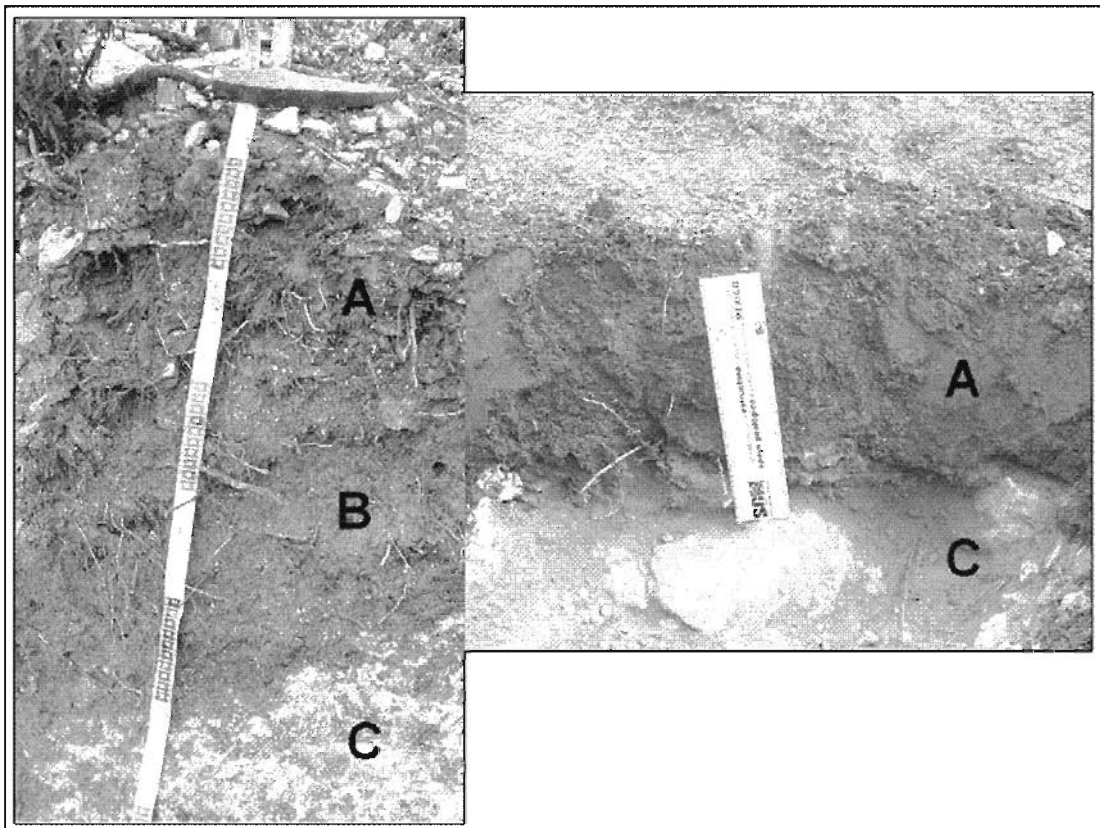
3) Escala local: Esta tercera escala de trabajo presenta objetivos similares a los de la escala nacional (establecer valores de fondo) pero en una escala mucho menor. Sin embargo, la selección del sitio de muestreo no fue similar debido a que cumplir con los criterios de mínimo impacto antropogénico resulta más complicado, ya que en general la zona es un sitio impactado por actividad minera. Por lo tanto, la selección del sitio fue a juicio dentro de las subceldas, verificando cuidadosamente el área seleccionada para la toma de muestra y guardando en lo posible (dado el tamaño de las subceldas) los primeros seis requisitos de mínimo impacto.

En todos los casos, se consideró el criterio de accesibilidad al sitio. Dado que la selección es aleatoria, es necesario verificar las restricciones al punto establecido, tanto topográficas como de propiedad privada. En caso necesario se solicitó permiso de acceso a predios cercados y ejidos, llegando incluso a seleccionarse un nuevo sitio de muestreo que cumpliera con todos los requisitos y lo más cercano al sitio originalmente establecido en caso de acceso negado o imposibilitado por factores del paisaje.



### 3.3. Muestreo

Para todas las escalas de trabajo, dentro de cada punto se colectó un perfil de suelo, por lo que la profundidad del muestreo fue variable al ser determinada por la presencia y desarrollo de los horizontes. La intención principal era recolectar los horizontes A (superficial), B (intermedio) y C (profundo), aunque en la mayor parte del área de estudio solo se encontraron suelos formados por horizontes A y C (Figura 33). Adicionalmente, dentro de las celdas regional y local se tomaron los primeros 5cm de suelo superficial (de manera independiente a las demás muestras), recomendado para estudios de riesgo en salud (USGS, 2004), pero estas muestras fueron almacenadas para posteriores estudios.

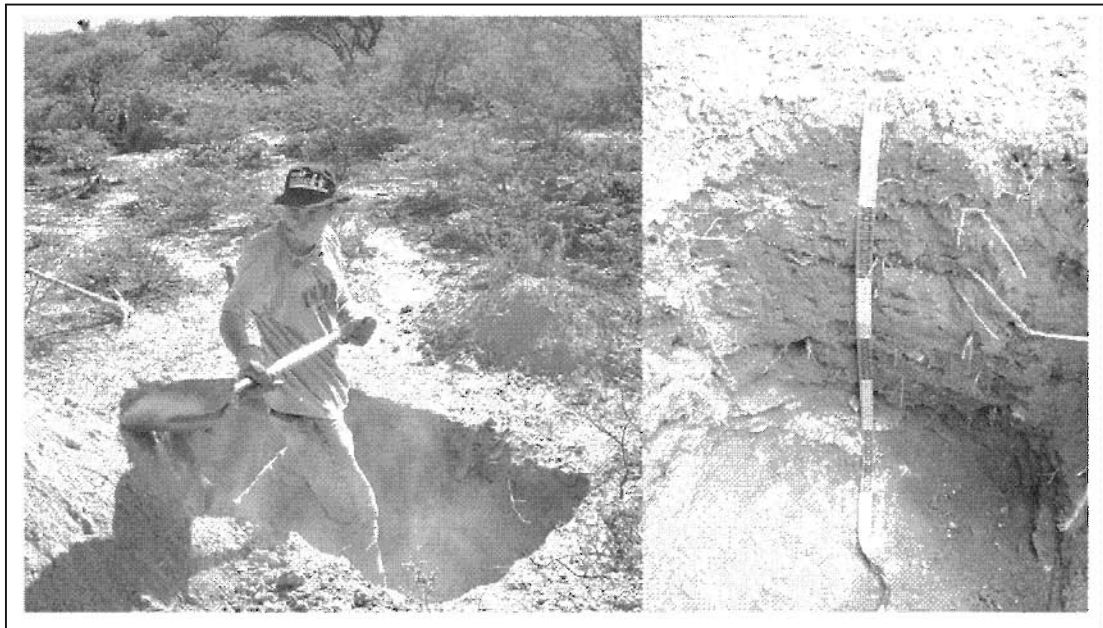


**Figura 33.** Perfiles de suelo del área de estudio. En la primera imagen se observa un perfil desarrollado con horizontes A, B y C. En la segunda se presenta un perfil típico de la zona, caracterizado únicamente por horizonte A y C, siendo este último usualmente caliche.

El protocolo de toma de muestra fue similar para las tres escalas, en donde una vez ubicado el sitio de muestreo se excavó una zanja que dejara al descubierto el perfil de



suelo hasta alcanzar el horizonte C, integrado por material parental no consolidado (Figura 34). En cada muestra se removían raíces y rocas grandes, hasta juntar aproximadamente 2 kg de suelo por horizonte observado. El muestreo local presentó una ligera variante, ya que se removieron los primeros 5 cm de suelo del primer horizonte del perfil (horizonte A), con la finalidad de disminuir la influencia de partículas depositadas en el suelo superficial y provenientes de los residuos mineros. Las muestras se guardaban en bolsas de plástico gruesas, y se etiquetaban con el número de subcelda y el horizonte correspondiente. De manera conjunta se llenó una hoja de campo con las características del perfil y el paisaje, así como su localización geográfica y fecha. Finalmente se fotografiaba el perfil de suelo (previo a la toma de muestra) y el paisaje del sitio.



**Figura 34.** Excavado de la zanja para el muestreo de perfiles. La profundidad quedaba delimitada por la presencia del horizonte C.

Cabe mencionar que la mayor parte de las muestras corresponde a sitios con suelo residual (desarrollado en el sitio, directamente sobre el material parental) por lo que no existió problema en alcanzar el horizonte C. Sin embargo hubo sitios (<20% del total) en donde las características topográficas (ej. sierras) provocaban la presencia de suelos someros (litosoles), y en otros casos la presencia de suelos arrastrados de partes superiores del paisaje (y a la cual no se podía tener acceso). En tales situaciones no fue



posible la toma del horizonte C, por lo que se tomó muestra del horizonte superficial A y de la roca madre R, verificando que la litología del punto fuera similar a la observable en el resto de la topografía y que por lo tanto diera un aproximado del horizonte C (Figura 35).



**Figura 35.** Suelo arrastrado de partes altas en una zona montañosa del área de estudio. Se tomaba muestra del horizonte A y C, que en este caso estaba representado por la roca madre, la cual era similar en el resto de la topografía.

También es necesario mencionar algunas particularidades adicionales sobre la toma de algunas muestras profundas, que permitieron brindarle una mejor continuidad a los datos. Tal es el caso de suelos clasificados como rendzinas y suelos aluviales. En el primer caso, las rendzinas ocupan una parte importante del área de estudio, principalmente en la escala regional y local. Dado que presentan únicamente horizontes A y R (Figura 36), se consideró necesario tomar muestra del horizonte R, en ausencia de un horizonte C. En el caso de los suelos aluviales (principalmente xerosoles), el horizonte C estaba



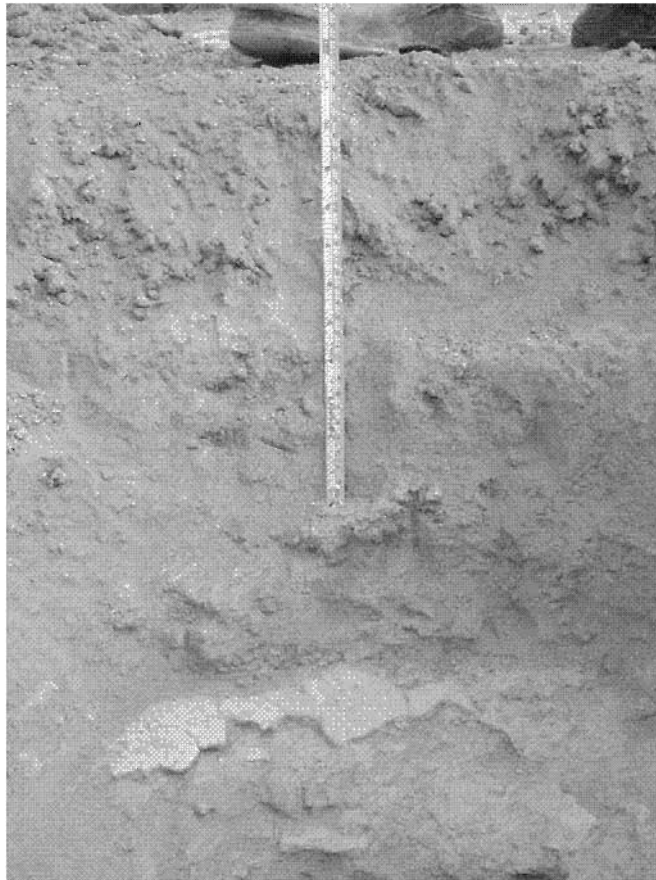
comúnmente representado por un horizonte petrocálcico conocido como caliche. Este material puede formar capas muy duras, o en su defecto ser relativamente suaves pero que pueden alcanzar espesores de varios metros de profundidad (Figura 37). Por tal motivo, se puede considerar a este horizonte como pedogénico y tratarse como un horizonte C. En casos especiales (principalmente en las zonas más bajas de los valles), se encontraron suelos aluviales de gran profundidad en donde el horizonte C se estimaba a varios metros de profundidad. En tales casos se adoptó un criterio de máxima profundidad de muestreo, de manera que alcanzada la profundidad de 1.50 m se tomaba la muestra de suelo.



**Figura 36.** Suelo tipo rendzina en el área de Catorce-Matehuala. Básicamente está conformado por un horizonte A oscuro y un horizonte R de calizas.



Finalmente, una vez puesta en marcha la campaña de muestreo, se observó la dificultad de tomar los puntos de algunas subceldas en la escala regional y local. El principal problema para la escala regional fue la accesibilidad al sitio, ya que algunas subceldas se localizaban en predios privados o en sitios de muy difícil acceso (principalmente al centro de la sierra de Catorce). Por tal motivo, se descartaron 23 subceldas de las 100 originalmente propuestas para esta escala, considerando que en las 77 subceldas restantes se abarcaran todas las zonas habitadas y que representaran todos los tipos de suelo y litologías regionales, tomando un total de 88 perfiles (incluyendo subceldas muestreadas doble por presencia de dos litologías dominantes, Figura 38).



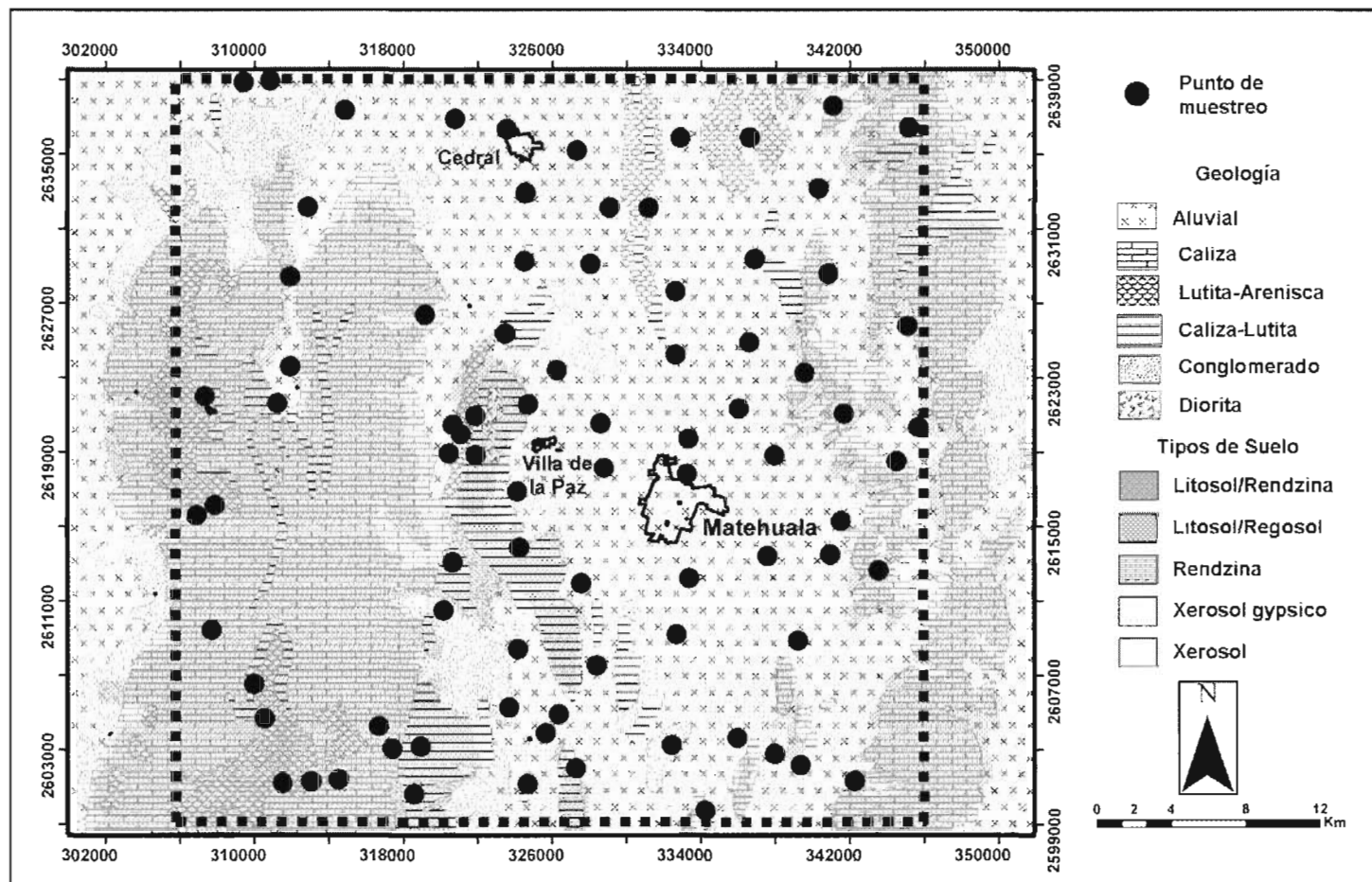
**Figura 37.** Suelo de tipo xerosol con un horizonte petrocálcico (caliche).

Para el caso de la celda local, los principales problemas fueron la negación de acceso a propiedad privada y situaciones en que la subcelda se encontraba sobre áreas urbanas o zonas altamente impactadas. Por tales motivos se tomaron perfiles en 85 de las 100

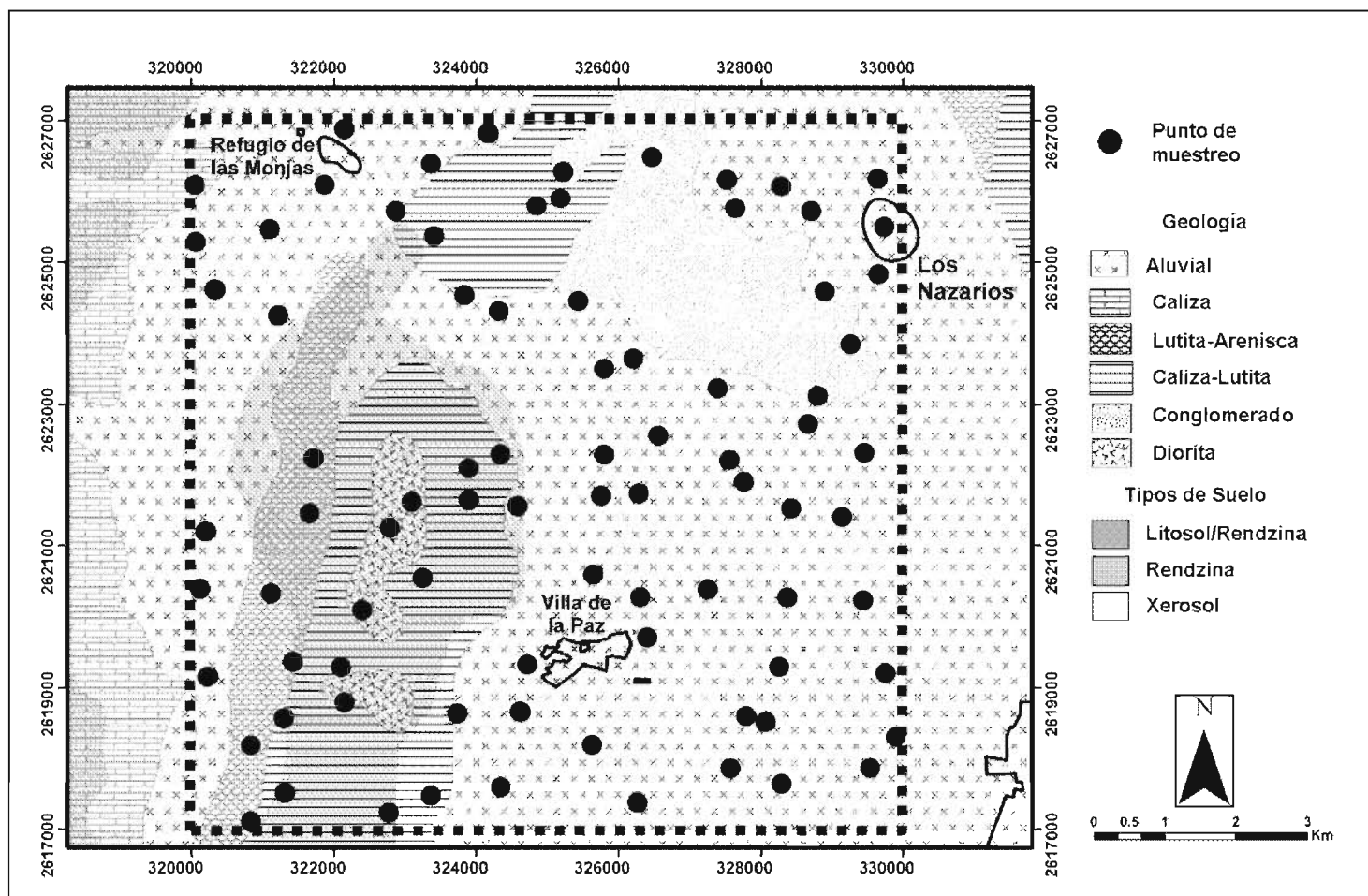




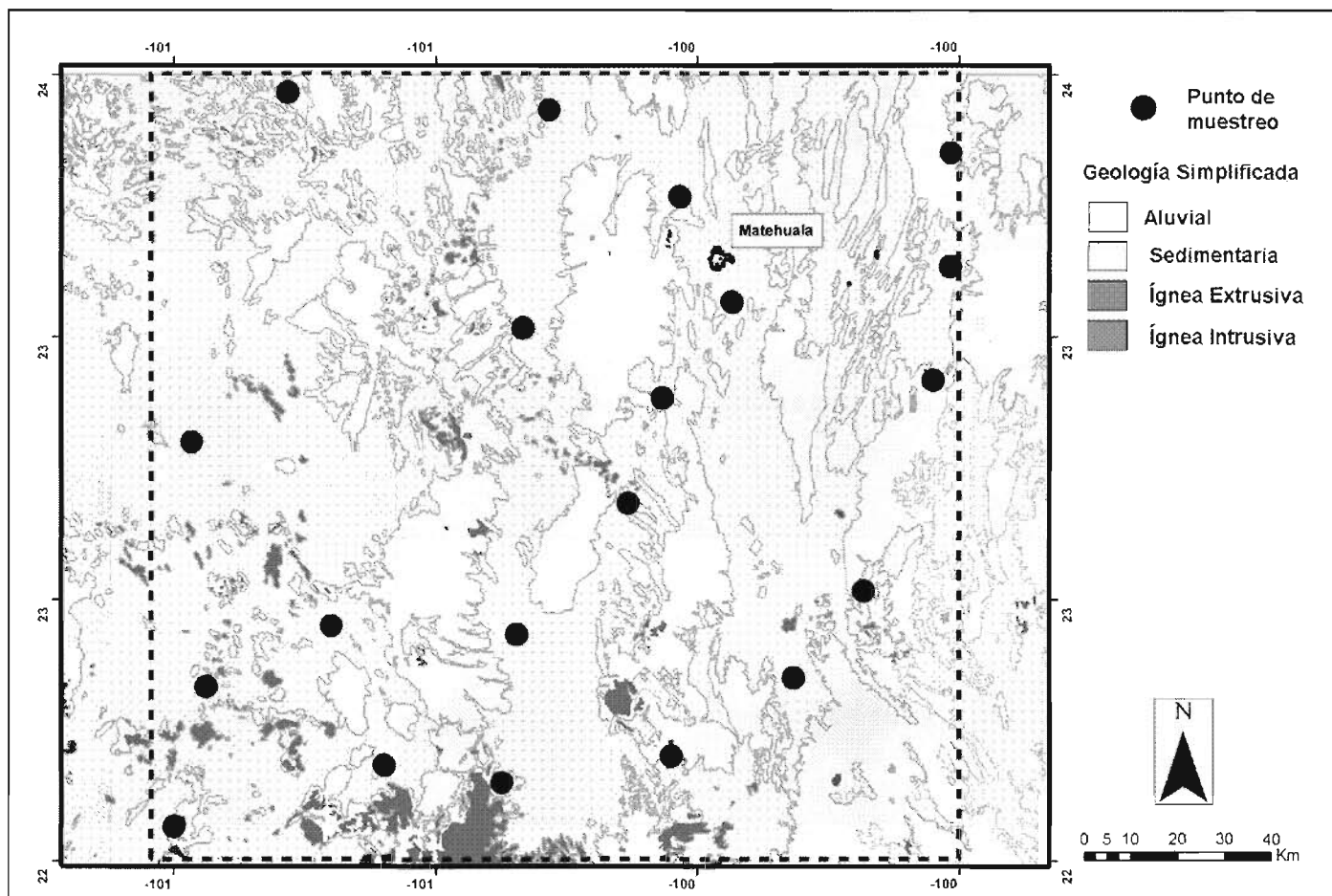
subceldas establecidas en un inicio (Figura 39). Para el caso de la escala nacional, no existió problema alguno para la toma de muestras debido a las dimensiones de las subceldas, por lo que toda la celda se muestreo en su totalidad dando como resultado la toma de 20 perfiles de suelo (Figura 40)



**Figura 38.** Área de estudio de 40x40 km sobre la Sierra de Catorce y el valle de Matehuala. Se presentan los 88 puntos en donde se recolectaron los perfiles de suelo para el estudio a escala regional así como la geología y tipo de suelo de la zona.



**Figura 39.** Área de estudio de 10x10 km sobre el distrito minero de Santa María de la Paz. Se presentan los 85 puntos en donde se recolectaron los perfiles de suelo para el estudio a escala local así como la geología y tipo de suelo de la zona.



**Figura 40.** Área de estudio de 160x160 km sobre el Altiplano Potosino. Se presentan los 20 puntos en donde se recolectaron los perfiles de suelo para el estudio a escala nacional así como la geología simplificada del Altiplano.



## CAPÍTULO 4: PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y ANÁLISIS QUÍMICO

### 4.1 Requerimientos Analíticos

Además del muestreo, el análisis químico es el otro eslabón delicado dentro de la cadena de trabajo práctico en los proyectos geoquímicos. Es necesario cumplir con requisitos específicos para la cuantificación de elementos, para así dar paso a una correcta interpretación de resultados. De acuerdo al Foro Europeo de Servicios Geológicos (FOREGS), los cuatro requisitos analíticos principales son (Salminen et al., 2005):

- 1) Los métodos analíticos deben ser suficientemente sensibles para determinar la detección de un amplio rango de elementos hasta el nivel de fondo,
- 2) La precisión analítica debe de ser buena e incluso significativamente mejor que la variación geoquímica natural,
- 3) La exactitud geoquímica debe de ser buena y dentro de los estándares establecidos,
- 4) Todos los datos y registros correspondientes al análisis deben estar bien documentados y ser rastreables dentro del proceso.

En función de estos requisitos se seleccionaron los métodos y las herramientas de control que permitieran su cumplimiento. Los equipos analíticos que mejor se ajustan para cumplir el primer punto son el ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*) y el ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emisión Spectroscopy*), siendo hasta el momento dos de los equipos más recomendados y usados para proyectos de cartografía geoquímica (Darnley et al., 1995; Smith et al., 2005; Salminen et al., 2006). En general, la eficiencia en determinaciones multielementales de ambos equipos disminuye los costos (Darnley et al., 1995), mientras que en lo particular su extrema sensibilidad (especialmente del ICP-MS) permite la determinación de elementos de baja abundancia natural al tener límites de detección por debajo de muchos valores de fondo, de manera que estos pueden ser estimados con mayor certeza.

Para el análisis químico se seleccionó un laboratorio externo que contara con la infraestructura requerida por el proyecto (ALS-Chemex, Canadá), que además cuenta con



certificaciones de calidad internacional (ISO). En general, se analizaron 62 elementos, muchos de los cuales son de interés ambiental o de salud (ej. As, Pb, Co, Hg, etc.), mientras que otros también son de interés económico (ej. Ag, Cu, Zn) o representan un campo emergente en los estudios ambientales y de salud (ej. Tierras raras). En la Figura 41 se presentan todos los elementos seleccionados para el proyecto de cartografía geoquímica. Así mismo, en la Tabla 1 se presentan los límites de detección correspondientes a todos los elementos analizados.

**Tabla 1.** Límites de detección por ICP-MS e ICP-AES, en mg/kg, para los elementos analizados en este estudio (ALS-Chemex, 2006).

Elemento	LDD	Elemento	LDD	Elemento	LDD	Elemento	LDD
Ag	0.01	Eu*	0.03	Na	100	Ta	0.01
Al	100	Fe	100	Nb	0.05	Tb*	0.01
As	0.1	Ga	0.05	Nd*	0.1	Te	0.01
B <sup>..</sup>	10	Gd*	0.05	Ni	0.2	Th	0.2
Ba	10	Ge	0.05	P	10	Ti	50
Be	0.05	Hf	0.02	Pb	0.2	Tl	0.02
Bi	0.01	Hg	0.01	Pr*	0.03	Tm*	0.01
Ca	100	Ho*	0.01	Rb	0.1	U	0.05
Cd	0.01	In	0.005	Re	0.001	V	1
Ce	0.01	K	100	S	100	W	0.05
Co	0.1	La	0.2	Sb	0.05	Y	0.05
Cr	1	Li	0.1	Sc <sup>..</sup>	0.1	Yb*	0.03
Cs	0.05	Lu*	0.01	Se	0.2	Zn	2
Cu	0.2	Mg	100	Sm*	0.03	Zr	0.5
Dy*	0.05	Mn	5	Sn	0.2		
Er*	0.03	Mo	0.05	Sr	0.2		

<sup>..</sup>Elemento únicamente analizado para el estudio regional de líneas base

\* Elementos únicamente analizados para el estudio nacional de valores de fondo

<sup>..</sup> Elemento únicamente analizado para el estudio regional y nacional

En lo correspondiente al cumplimiento de los puntos analíticos dos y tres, se establecieron controles de calidad que abarcaron desde la toma de muestra hasta el análisis químico, de manera que se verificara la precisión y exactitud de los resultados obtenidos. Estos controles se explican con detalle en un apartado posterior (control de calidad). Finalmente todos los resultados de campo y analíticos para las tres escalas de trabajo fueron debidamente registrados en Tablas digitales (Excel y Dbase) para su



manejo y respaldo, las cuales se presentan en los anexos A (escala nacional), B (escala regional) y C (escala local).

<b>IA</b>																		<b>O</b>			
	<b>IIA</b>											<b>IIIA</b>					<b>IVA</b>	<b>VA</b>	<b>VIA</b>	<b>VIIA</b>	
Li	Be												B								
Na	Mg	<b>IIIB</b>	<b>IVB</b>	<b>VB</b>	<b>VIB</b>	<b>VIIB</b>	<b>VIIIB</b>				<b>IB</b>	<b>IIB</b>	Al		P	S					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo					Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re					Hg	Tl	Pb	Bi							

Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th		U											

**Figura 41.** Elementos seleccionados para el proyecto de cartografía geoquímico-ambiental en suelos del Altiplano Potosino. En azul, elementos considerados esenciales para una gran diversidad de organismos. En rojo, elementos considerados tóxicos para muchos organismos, aún en bajas concentraciones. En verde, elementos correspondientes al grupo de Tierras Raras, analizados únicamente para la escala nacional.



#### **4.2 Preparación de la muestra**

Las muestras fueron secadas en estufa a 35°, para posteriormente ser disgregadas a mano y tamizadas a <2mm. Cada muestra fue homogeneizada y separada en tres porciones representativas, una para el análisis elemental; otra para el análisis fisicoquímico y otra para ser almacenada. La muestra correspondiente al análisis elemental fue pulverizada con un mortero mecánico de ágata a una fracción <180 µm, homogeneizada y enviada a digerir para su posterior análisis por ICP-MS/AES.

#### **4.3 Digestión de las muestras**

La selección del método de digestión dependerá del objetivo del estudio y el uso final que se le quiera dar a los resultados obtenidos. En general existen dos tipos de extracciones:

- 1) Digestión total: consiste usualmente en una mezcla de ácidos (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF y HClO<sub>4</sub>), diseñada para disolver la mayor parte de la matriz sólida (carbonatos, óxidos, sulfuros, silicatos y materia orgánica), por lo que las concentraciones obtenidas deben reflejar el contenido total de los elementos en la muestra (EPA, 1996). Esta disolución es considerada como la más consistente y reproducible entre laboratorios, puesto que es menos dependiente del procedimiento y del operador (USGS, 2004). Se pueden usar para obtener tanto valores de fondo como líneas base.
- 2) Digestión total-recuperable (o parcial): es una extracción que usa convencionalmente HNO<sub>3</sub> concentrado o una mezcla de HCl y HNO<sub>3</sub> concentrados (agua regia), pero que no está diseñada para destruir la totalidad de la matriz sólida, por lo que las concentraciones obtenidas pueden no reflejar el contenido total de los elementos en la muestra (EPA, 1998). Esta técnica da origen a las llamadas "líneas base ambientales", ya que a diferencia de la digestión total representa únicamente las concentraciones geodisponibles al ambiente bajo condiciones extremas (Tarvainen and Kallio, 2002). El resto de los elementos no extraídos por este proceso de digestión (llamados fase residual, principalmente asociados a silicatos y sulfuros primarios) no son considerados como una amenaza ambiental, a pesar de estar presentes en la matriz, debido a que se liberan muy lentamente al medio. A menos





que sea posible validar la extracción total de un elemento, solo se pueden obtener valores de fondo aproximados con esta técnica.

Las propuestas internacionales de cartografía geoquímica establecen que el procedimiento de extracción recomendado es la digestión total, ya que permite obtener resultados de mayor reproducibilidad y con valor permanente (Darnley et al., 1995). Por otra parte, no existe un consenso sobre la metodología idónea para los proyectos geoquímicos a escalas regionales o locales, ya que muchas veces varían los objetivos de dichos estudios. En el presente trabajo, dado que el muestreo regional tiene propósitos completamente ambientales, se empleó la digestión total-recuperable a base de agua regia. Así mismo, la metodología de digestión total fue utilizada para el muestreo nacional y local, debido a que su finalidad principal es establecer valores de fondo en base a los criterios internacionales.

Los procedimientos generales de digestión y análisis empelados fueron los siguientes (ALS-Chemex, 2005):

- 1) Digestión total: Se toman 0.250 gramos de la muestra pulverizada y perfectamente homogeneizada. Se le agregan ácidos perclórico, nítrico y fluorhídrico y se lleva casi hasta sequedad en placa de calentamiento. Posteriormente se agrega ácido clorhídrico y se vuelve a calentar. Finalmente se lleva a un volumen de 12.5 ml con ácido clorhídrico al 11%, se mezcla y se analiza por ICP-AES para algunos elementos (ver Tabla 2). Se analizan los resultados, y en caso de altas concentraciones de Bi, Mo, Ag y W se diluyen. La muestra es entonces analizada por ICP-MS para el resto de los elementos (ver Tabla 2). Es necesario mencionar que dadas las condiciones de la digestión (185°C), grandes cantidades de mercurio se pueden perder por volatilización. Por tal motivo el análisis de este elemento requiere un procedimiento especial, que emplea una digestión por agua regia a 115° en baño de agua por una hora. Se toman otros 0.50 gramos de la muestra pulverizada para este procedimiento, se realiza la digestión, se deja enfriar y se diluye a 12.5 ml con agua desionizada. Se toma una alícuota y se agrega cloruro de estaño para reducir el mercurio, y se analiza por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS).



**Tabla 2.** Método de análisis para cada elemento utilizando el procedimiento de digestión total.

Elemento	Técnica	Elemento	Técnica	Elemento	Técnica	Elemento	Técnica
Ag	AES+MS	Fe	AES	Nb	MS	Tb*	MS
Al	AES	Ga	MS	Nd*	MS	Te	MS
As	AES+MS	Gd*	MS	Ni	AES+MS	Th	MS
Ba	AES	Ge	MS	P	AES	Ti	AES+MS
Be	AES+MS	Hf	MS	Pb	AES+MS	Tl	MS
Bi	AES+MS	Hg	AAS	Pr*	MS	Tm*	MS
Ca	AES	Ho*	MS	Rb	MS	U	MS
Cd	AES+MS	In	MS	Re	MS	V	AES
Ce	MS	K	AES	S	AES	W	AES+MS
Co	AES+MS	La	MS	Sb	MS	Y	MS
Cr	AES	Li	MS	Sc	MS	Yb*	MS
Cs	MS	Lu*	MS	Se	MS	Zn	AES
Cu	AES	Mg	AES	Sm*	MS	Zr	MS
Dy*	MS	Mn	AES	Sn	MS		
Er*	MS	Mo	AES+MS	Sr	AES+MS		
Eu*	MS	Na	AES	Ta	MS		

AES: Resultados reportados a partir del análisis por ICP-AES

MS: Resultados reportados a partir del análisis por ICP-MS

AES+MS: Resultados reportados a partir de la combinación de análisis por ICP-AES e ICP-MS.

AAS: Resultados reportados a partir de Espectrometría de Absorción Atómica

2) Digestión parcial: Se toman 0.50 gramos de la muestra pulverizada y perfectamente homogeneizada. Se le agrega agua regia (ácidos nítrico y clorhídrico) y se calienta por 45 minutos en bloque de grafito. Se deja enfriar y se diluye con agua desionizada a un volumen de 12.5 ml, se mezcla y se analiza por ICP-AES para elementos mayores y algunos otros (ver Tabla 3). Se revisan los resultados para identificar altas concentraciones de Bi, Mo, Ag y W, y en su caso diluir. Posteriormente se analiza por ICP-MS para el resto de los elementos.



**Tabla 3.** Método de análisis para cada elemento utilizando el procedimiento de digestión parcial.

Elemento	Técnica	Elemento	Técnica	Elemento	Técnica	Elemento	Técnica
Ag	AES+MS	Cu	AES+MS	Na	AES	Ta	MS
Al	AES	Fe	AES	Nb	MS	Te	MS
As	AES+MS	Ga	AES+MS	Ni	AES	Th	MS
B	AES	Ge	MS	P	AES	Ti	AES
Ba	AES	Hf	MS	Pb	AES	Tl	AES+MS
Be	AES	Hg	AES+MS	Rb	MS	U	AES+MS
Bi	AES+MS	In	MS	Re	MS	V	AES
Ca	AES	K	AES	S	AES	W	AES+MS
Cd	AES+MS	La	AES	Sb	AES+MS	Y	MS
Ce	MS	Li	MS	Sc	AES	Zn	AES
Co	AES	Mg	AES	Se	MS	Zr	MS
Cr	AES	Mn	AES	Sn	MS		
Cs	MS	Mo	AES+MS	Sr	AES		

AES: Resultados reportados a partir del análisis por ICP-AES

MS: Resultados reportados a partir del análisis por ICP-MS

AES+MS: Resultados reportados a partir de la combinación de análisis por ICP-AES e ICP-MS.

#### **4.4 Otros parámetros fisicoquímicos**

Adicionalmente al análisis elemental, se determinaron algunos parámetros fisicoquímicos tales como pH, conductividad y contenido de materia orgánica. Los parámetros fisicoquímicos de los suelos tienen gran influencia sobre la geoquímica de los mismos, siendo muy importante su determinación para un adecuado entendimiento del panorama geoquímico de una región. Dos de los principales parámetros a considerar por el papel que juegan en la retención y movilidad de los elementos (y por lo tanto en su distribución espacial) son el pH y el contenido de materia orgánica (Chen et al., 1999; Plant et al., 2001; Grosz et al., 2004; Rantitsch, 2004; Sipos et al., 2004).

El pH es un control importantes para la especiación y movilidad, puesto que a condiciones de pH alcalino los aniones y oxianiones son más móviles (Te, Se, Mo, As, P, B), mientras que a valores de pH ácido los cationes se movilizan (Cu, Pb, Cd) (Plant et al., 2001). Por otra parte, tanto la textura como la formación de complejos con materia orgánica funcionan como medio de control para la movilidad y biodisponibilidad de los elementos (Salminen and Tarvainen, 1997; Salminen and Gregorauskiene, 2000; Plant et al., 2001). Se ha reconocido que el proceso de formación de complejos orgánicos a partir



de la materia orgánica existente en el suelo permite crear asociaciones con diversos metales pesados tales como el Cu, Zn, Cd y Pb (Yong et al., 1999; Li and Thornton, 2001; Kabala and Szerzen, 2002).

El pH y la conductividad fueron determinados mediante una suspensión suelo-agua en proporción 1:2.5. Se agito le mezcla por 5 minutos y se dejo reposar 15 min antes de tomar la medida, empleando un potenciómetro Orion y un conductímetro. La materia orgánica se determinó mediante el método de Walckley-Black, que consiste básicamente en su oxidación por dicromato de potasio y posterior cuantificación indirecta por titulación del cromo restante con sulfato de amonio ferroso. La materia orgánica se calculó en base al porcentaje de carbono total obtenido por el método de Walckley-Black, considerando un factor de conversión de 0.58.



## **CAPÍTULO 5: MANEJO DE DATOS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS**

Toda la información generada fue integrada en bases de datos digitales. Las hojas de campo, controles de preparación, controles de calidad y resultados analíticos se pasaron a formatos de Microsoft Excel, agrupados por escala de trabajo. Las hojas de campo recabaron información concerniente a fecha de muestreo, sitio de muestreo, coordenadas, número de celda, tipo de suelo, litología, vegetación, uso de suelo, erosión, topografía, paisaje, número y profundidad de horizontes, uso de duplicados de campo y observaciones personales.

Es necesario mencionar que para el análisis específico de valores de fondo se decidió no utilizar todos los 50 elementos analizados, seleccionando únicamente un grupo de 5 elementos de interés ambiental. Sin embargo, en las estadísticas generales se reportan todos los elementos para ambas digestiones.

### **5.1 Análisis estadístico general**

Los resultados son presentados por escala de trabajo, donde como primer paso se elaboraron tablas con las estadísticas descriptivas (media, mediana, desviación estándar, máximo, mínimo) que muestran la distribución de los elementos en cada horizonte de suelo por escala de trabajo. Es común en los estudios geoquímicos reportar parámetros como la media y la desviación estándar, sin embargo éstos son fuertemente afectados por la presencia de outliers (Bounessah y Atkin, 2003). Dado que en los datos a manejar se incluyeron todos los valores extremos, la confiabilidad de la media y la desviación estándar como indicadores de valor central y variabilidad se ve disminuida. Por esta razón es recomendado el uso de la mediana y la MAD (*median absolute deviation*), ya que son indicadores robustos contra valores extremos y outliers, proporcionando valores más realistas de tendencia central y dispersión (Salmainen and Tarvainen, 1997; Reimann and Filzmoser 2000; Navas y Machin, 2002).

Para representar los datos agrupados por tipo de suelo y por litología para cada horizonte se emplearon las gráficas boxplot, de manera que sea posible observar las diferencias o similitudes entre diversos grupos. Los boxplots proveen información gráfica que se basa en la estructura inherente de los datos sin importar su distribución y son resistentes al



15% de outliers en el grupo de datos (Reimann 2004; Bounessah and Atkin, 2003). En ellos el grupo de datos es dividido en 4 partes iguales, empleando la mediana (línea central) y el segundo y tercer cuartil (que se conocen como bisagras), los cuales forman la caja central que contiene el 50% de los datos y a partir de la cual se extienden los bigotes. Cualquier valor más allá de éstos fue definido como outlier.

Se aplicaron algunas pruebas estadísticas usualmente empleadas en geoquímica ambiental para identificar asociaciones e influencias, tales como comparación múltiple, análisis de factores, y análisis de coeficientes de correlación. Estas pruebas requieren comúnmente de una distribución normal de los datos, sin embargo como se verá más adelante, la mayoría de los elementos no presentan simetría en su distribución. Es un problema usual que los datos geoquímicos estén fuertemente sesgados hacia la derecha (sesgo positivo), lo que asemeja a una distribución lognormal (Myers and Thorbjornsen, 2004; Reimann, 2004). Se esperaba que la transformación logarítmica normalizara la distribución, aunque por la dependencia espacial de los datos esto no siempre da resultado (Reimann and Filzmoser, 2000). Para evaluar la necesidad y utilidad de la transformación logarítmica se determinó el sesgo de los datos y se empleó la prueba de Shapiro-Wilks a una  $p < 0.05$  para rechazar la hipótesis nula de normalidad, tanto en los datos naturales como en los log-transformados. En caso de que la distribución no se normalizara, se decidió manejar aquellos datos (transformados o naturales) cuyo sesgo fuera más cercano a cero (Ohta et al., 2005). Aplicando este criterio la mayoría de los elementos presentaron una mejor simetría en su distribución después de ser log transformados.

Para establecer diferencias significativas entre grupos de datos e incluso entre horizontes fue necesario emplear pruebas estadísticas de comparación. Es usual aplicar t de student o ANOVA para estos casos, no obstante estas pruebas requieren condiciones tales como normalidad de los datos, homoscedasticidad y una N similar entre grupos (Zar, Ohta et al., 2005), lo cual en varias ocasiones no fue posible. En tales situaciones se pueden emplear pruebas no paramétricas, específicamente la suma de rangos de Mann-Whitney (dos grupos independientes) y la comparación múltiple de Kruskal-Wallis (3 o más grupos independientes). Un valor de  $p < 0.05$  en estas pruebas permite rechazar la idea de que las diferencias entre medianas son debido a coincidencia, indicando que por lo menos uno de los grupos es diferente a los otros. Si  $p > 0.05$ , entonces los datos no permiten



concluir si las medianas difieren en general, aunque tampoco permiten concluir que sean iguales (Motulsky, 1999). En este estudio la prueba de Mann-Whitney se empleó para comparar las concentraciones entre horizontes A y C para las escalas de trabajo, mientras que la prueba de Kruskal-Wallis se aplicó entre las muestras agrupadas por litología (horizontes A y C) y tipo de suelo (solo en horizonte A).

Los softwares empleados para el análisis estadístico y las diversas pruebas fueron: Statistica 6.0 (Statsoft), para estadísticas descriptivas, análisis gráfico, correlaciones paramétricas y no paramétricas; Prisma 4.0 (GraphPad) para ANOVA y pruebas no paramétricas de comparación; y S-Plus (Seissoft) para cálculo de la MAD.

### **5.2 Análisis estadístico para valores de fondo y EDA-SDA**

No es posible definir con certeza una anomalía geoquímica si no se conocen los valores de fondo del área de estudio, situación que tomado más relevancia en el caso de los estudios ambientales. Como se mencionó en la introducción, existen diversos métodos para estimar estos valores, pero cada uno conduce a resultados diferentes. En la Tabla 4 se presenta como ejemplo los límites superiores del rango de fondo obtenido por cuatro métodos distintos para algunos elementos de la escala regional: media  $\pm 2$  desviaciones estándar., mediana  $\pm 2$  MAD, el bigote superior del boxplot y la técnica iterativa 2sigma.

Es posible observar que los umbrales presentados en la Tabla 4 difieren significativamente unos de otros, en algunos casos hasta con 4 órdenes de magnitud. El método de las medias +2 desviaciones estándar proporciona los valores más altos, seguido del bigote superior del boxplot. Los valores más bajos son obtenidos por la mediana +2 MAD y la técnica iterativa 2sigma, dando resultados muy parecidos entre ellas. Si se elaboraran mapas geoquímicos con cada uno de los rangos establecidos, se obtendrían diferentes áreas de anomalías, e incluso las que fueran anomalías para un método para otro podrían no serlo (tal sería el caso entre la media +2DE y la iterativa 2 sigma). Por lo tanto, existe la incertidumbre de cuál de estos resultados es el más correcto, situación de gran interés en ciencias ambientales, sobretodo si se considera que los valores de fondo obtenidos pueden superar los valores normativos e influir en la toma de decisiones, como es el caso del arsénico, cuyo valor propuesto para México es de 22 mg/kg (Semarnat, 2007).



**Tabla 4.** Límite superior del valor de fondo regional en el horizonte A para varios EPT (en mg/kg) obtenidos mediante cuatro técnicas distintas.

Elemento	Media +2DE	Mediana +2MAD	Boxplot	Iterativa 2 sigma
<b>Ag</b>	5.4	0.7	2.02	0.29
<b>As</b>	160.0	41.4	68.50	31.41
<b>Cd</b>	4.4	1.28	2.02	1.05
<b>Co</b>	12.8	7.95	9.50	7.69
<b>Cu</b>	258.9	38	49.50	27.48
<b>Hg</b>	7.4	0.29	0.83	0.18
<b>Ni</b>	30.6	24.35	31.9	25.59
<b>Pb</b>	327.0	46.7	73.90	35.61
<b>Tl</b>	0.5	0.28	0.40	0.29
<b>Zn</b>	240.3	103	134.00	93.47

Es evidente que las decisiones ambientales sobre valores de fondo y anomalías geoquímicas no pueden ser únicamente basadas en un método meramente numérico, ya que los resultados varían en función de la técnica seleccionada. Es necesario un análisis estadístico más detallado aunado una interpretación espacial de la información y de los resultados obtenidos. Esta labor se puede realizar mediante el empleo de la técnica conocida como Análisis de Datos Exploratorio (EDA), apoyada con las actuales técnicas de los sistemas de información geográfica (SIG), análisis espacial y cartografía geoquímica.

Siempre es necesaria una inspección de los datos para observar su distribución inherente (ej. normal, sesgada, etc.) y para identificar outliers, lo cual permite comprender mejor la información geoquímica antes de aplicar otras técnicas estadísticas para la determinación de valores de fondo. La principal razón de esto recae en que desde hace varias décadas se ha documentado que los valores de fondo y las anomalías geoquímicas forman poblaciones separadas y potencialmente identificables, caracterizadas por diferentes parámetros estadísticos (Zhang et al., 2005). Sin embargo el empalme de estas poblaciones da como resultado una distribución polimodal y dificulta la identificación de los grupos, lo cual representa el principal problema en la determinación de los valores de fondo.





En teoría la distribución de todo el conjunto de datos se podría descomponer en distribuciones paramétricas correspondientes a varios procesos (Rantitsch, 2004), pudiendo incluso descomponerse la misma población de fondo (ej. por tipo de suelo, litología). A su vez, las anomalías se presentan como extremos y outliers dentro de la distribución, donde la contaminación siempre es una anomalía positiva (Matschullat et al., 2000). La geoquímica ambiental está interesada especialmente en estos outliers, como indicadores de un proceso geoquímico inusual, tal como mineralización o contaminación, debido a que pertenecen a otra distribución y población que se origina de un proceso diferente (Reimann et al., 2004).

Esta caracterización de la base de datos se puede realizar mediante el EDA, el cual está integrado por técnicas gráficas simples para estudiar los datos a detalle, siendo recomendado como el primer paso en investigación geoquímica y ambiental (Reimann and Filzmoser, 2000). Algunas de las técnicas empleadas son los histogramas, boxplots, scatter plots, gráficas de cuantiles y de probabilidad.

Los histogramas permiten observar la distribución de los datos e identificar posibles outliers, sin embargo pueden fallar en mostrar subpoblaciones (Zhang et al., 2005). Por tal motivo son más útiles los boxplots, ya que pueden mostrar las características empíricas de la distribución de los datos, su dispersión, sesgo y outliers (Bounessah y Atkin, 2003), así como para identificar similitudes o diferencias entre grupos y para establecer las clases entre concentraciones para la elaboración de los mapas geoquímicos (Kurlz, 1988). Las gráficas de probabilidad también son herramientas poderosas ya que son capaces de comprimir grandes cantidades de datos, correspondientes a amplios rangos de concentraciones, en curvas relativamente simples cuya variabilidad en su figura puede reflejar relaciones geoquímicas, haciéndolas probablemente la herramienta del EDA más útil para establecer valores de fondo. Las gráficas de probabilidad pueden mostrar segmentos (redondeo severo de los resultados o valores bajo los límites de detección), desviaciones de la distribución normal o lognormal o la presencia de outliers (Reimann et al., 2004) Sus despliegues delinean poblaciones que tienen afinidad de origen como líneas continuas, cambiando mediante rupturas e inflexiones entre una y otra. Múltiples inflexiones pueden ser atribuidas a múltiples procesos y poblaciones, pero es un reto identificarlas apropiadamente (Reimann et al., 2004; Zhang et al., 2005).



Por tal motivo es necesaria una interpretación espacial de los umbrales de fondo definidos por el EDA con las características edafológicas, litológicas y antropogénicas del área de estudio, de manera que sea posible tratar de comprender espacialmente los procesos que influyen sobre la distribución geoquímica de los datos en las curvas de probabilidad y sus rupturas aparentes entre poblaciones. Entre más entendamos los procesos que producen o influyen sobre las distintas poblaciones representadas en los datos, mayor será la confianza en la separación de valores de fondo y anomalías (Sinclair, 1991), sobre todo si el área de estudio es muy compleja o muy extensa. En el presente trabajo se empleará la técnica del EDA y el análisis espacial como herramienta de análisis de valores de fondo para los elementos de interés ambiental seleccionados.

### **5.3. Factores de enriquecimiento**

La actual redistribución de elementos potencialmente tóxicos sobre la superficie terrestre se ha convertido en un importante tema de interés ambiental, sobre todo cuando se hace necesario identificar las fuentes de los contaminantes para atribuir responsabilidades. Los factores de enriquecimiento (EF) han sido empleados en las ciencias ambientales como una herramienta para determinar la contribución de elementos en suelos superficiales, con el objetivo de identificar y cuantificar el impacto humano. Este factor no dimensional se pueden determinar para cada elemento, definiendo la proporción entre la concentración de un elemento traza y un normalizante, tanto para la muestra analizada como para una referencia establecida. La fórmula es la siguiente (Covelli and Fontolan, 1997; Miko et al., 1999; Reimann and de Caritat, 2004):

$$EF = \frac{(X/Y)_{muestra}}{(X/Y)_{referencia}}$$

Donde X es el elemento traza de interés y Y es el elemento normalizante, pudiéndose emplear para este fin elementos considerados conservativos (poco influenciados por actividades humanas o procesos de intemperismo) tales como Al, Fe, Li, Sc, Rb, Ti y Zr (Blazer et al., 2000; Reimann and de Caritat, 2000). La referencia puede ser una línea base regional, un valor de fondo local o las concentraciones de los elementos en el horizonte C.



Es importante mencionar que los EF deben de considerarse en el contexto de indicadores geoquímicos de un enriquecimiento o agotamiento de elementos en suelos superiores y que su interpretación debe acoplarse con el resto de las características del área de estudio (ej. litologías, tipos de suelo, mineralizaciones, fuentes antropogénicas, patrones geoquímicos). Por lo tanto, el presente trabajo pretende emplear los EF dentro de este contexto para así evaluar la potencial aplicación de esta herramienta dentro de los estudios de cartografía geoquímica, analizando la información que se puede generar a partir de ellos para poder concluir si su uso se justifica dentro de los proyectos piloto. El estudio de EF se realizó únicamente para la escala regional (líneas base), principalmente porque el muestreo de sitios impactados y no impactados proporcionará una base de datos ideal para la evaluación de esta herramienta, con la hipótesis de poder identificar contribuciones antropogénicas en el área de estudio.

Sin embargo, el empleo de los EF requiere de ciertas consideraciones y precauciones previas. Aunque usualmente son usados para apoyar hipótesis sobre el origen antropogénico de grupos particulares de elementos, los EF pueden tener valores elevados no solo por la contaminación, sino también por procesos naturales. Los EF pueden ser empleados con mayor seguridad en áreas cercanas a una fuente específica de contaminación antropogénica, que está introduciendo elementos a un ecosistema en ausencia de cualquier otra contribución natural, por lo que su utilidad se incrementa solo cuando las fuentes han sido bien definidas (Reimann and de Caritat, 2004). Este es otro motivo por el cual se decidió emplear los EF dentro del estudio regional, donde existen fuentes de impacto humano ya conocidas.

Otro problema surge con la selección del medio de referencia. Algunas veces se han empleado las concentraciones promedio de la corteza terrestre, pero actualmente es impensable justificar su uso debido a la variabilidad geoquímica regional y local (Reimann and de Caritat, 2004). También se ha propuesto emplear las concentraciones de horizontes profundos (ej. horizonte C) (Miko et al., 1999), pero aunque la geología es un fuente importante para la distribución de elementos en el perfil de suelo, muchas veces no es el único factor determinante, pues se debe de considerar la influencia de otros factores como la pedogénesis y la biogeoquímica del suelo. Otra opción son el uso de valores de fondo regionales o locales, sin embargo su validez tiende a disminuir conforme se varía la escala de estudio.



Así mismo, surge la cuestión del elemento normalizante más adecuado para el análisis. Es relativamente sencillo seleccionar un elemento no generado por actividades humanas en un área de estudio definida, y se establece la premisa de que la proporción del elemento de interés con el normalizante se mantiene constante en el área de estudio. Sin embargo pocas veces se considera que también es necesario evaluar la variabilidad geoquímica del elemento normalizante, incluso cuando se manejan escalas regionales, ya que éste se verá afectado por diversos factores naturales como el tipo de suelo o el material parental. Aunado a esto, la proporción necesaria para el EF solo se mantendrá si los elementos analizados (de interés y referencia) se encuentran geoquímicamente asociados.

#### ***5.4 Elaboración de cartas geoquímicas***

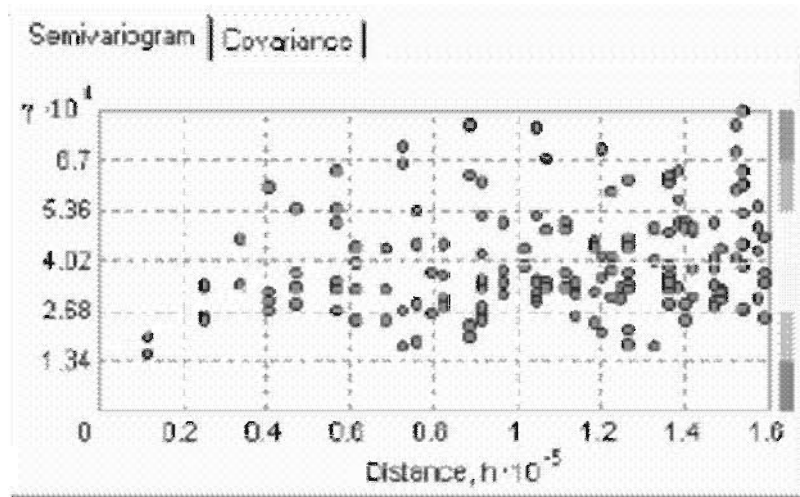
La cartografía geoquímica provee de información invaluable para los estudios ambientales que no puede ser obtenida de una simple carta geográfica, geológica o edafológica (Tao, 1998). Permiten describir la distribución espacial de un elemento, permitiendo identificar patrones de concentración y facilitando la toma de decisiones. Por tales motivos, a partir de los resultados de las concentraciones de elementos de interés ambiental y de los resultados de parámetros fisicoquímicos, se elaboraron sus respectivas cartas, empleando para ello modelos digitales de elevación, ortofotos del área de estudio, datos vectoriales y el método geoestadístico de interpolación kriging ordinario, integrados mediante el software ArcView 9.0 (ESRI).

Una herramienta muy importante es el método de interpolación, basado en geoestadísticas. Su funcionamiento general se basa en el principio de autocorrelación espacial, el cual establece que pares de sitios cercanos en distancia deben de tener valores muy similares, y conforme la distancia aumenta entre los pares de puntos la similaridad disminuye. Más allá de cierta distancia la relación se pierde, indicando que los valores entre pares de sitios ya no están espacialmente correlacionados. La aplicación de este principio permitiría predecir valores para sitios no muestreados que se encontraran entre un conjunto de sitios conocidos (aleatorios y del mismo tipo y atributo), llevando a la interpolación de puntos (ESRI, 2003).

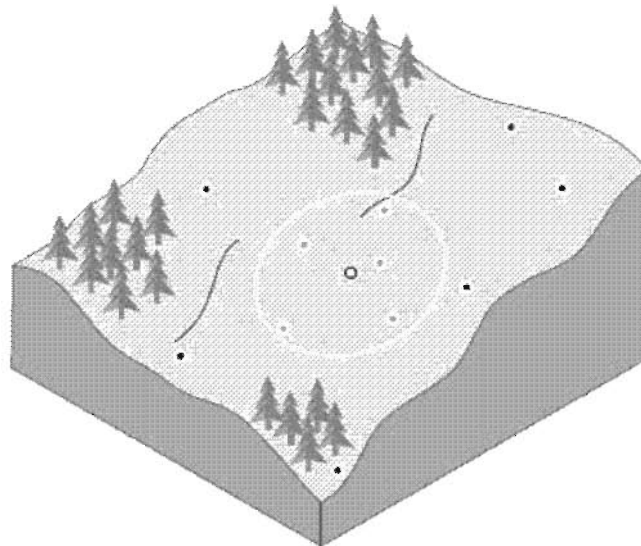


Esta herramienta permite crear capas continuas de valores para un atributo determinado, empleando para la predicción ya sea fórmulas matemáticas (métodos determinísticos) o modelos de correlación (estocásticos). Éstos últimos permiten obtener un estimado de la confiabilidad del resultado, y entre ellos sobresale el *Kriging Ordinario* (OK) por su facilidad de uso. El OK asume que los datos tienen una media constante (sin tendencia) y desconocida, donde los valores conocidos fluctúan alrededor de ella y están correlacionados, encontrándose por encima o por debajo de la media de una forma similar a la de sus vecinos (ESRI, 2003). Para iniciar el proceso de interpolación, se creó un semivariograma experimental que representara la estructura espacial de los datos recabados, lo cual permitió observar la autocorrelación espacial entre los puntos (Figura 42). Cabe mencionar que el kriging es un método estocástico sensible a la distribución no normal de los datos, por lo que se emplearon los datos log transformados de ser necesario. Una vez generado el semivariograma, se seleccionó un modelo matemático que mejor se ajustara a él (esférico, circular o exponencial), verificando la anisotropía para todos los casos (dependencia espacial en función de la dirección y la distancia) (Warrick et al., 1996). Posteriormente se establece un vecindario de predicción, donde queda definido el número de puntos que serán usados para la predicción y su área máxima de búsqueda (Figura 43), para finalmente crear la superficie interpolada.

Los resultados de la interpolación se validaron mediante comparación cruzada (cross-validation o jack-knifing), en donde cada valor introducido para generar el mapa fue removido, predicho por el modelo y comparado con el estimado obtenido, siendo de esperar una mínima diferencia entre ellos (Warrick et al., 1996). De esta manera es posible obtener el error de predicción, evaluado mediante tres estimados: la desviación estándar, cuyo valor debe de ser lo más pequeño posible; y la media del error (ME) y media del error estandarizada (MES), las cuales deben de ser cercanas a cero (ESRI, 2003). Adicionalmente es posible estimar dos parámetros más: la desviación estándar estandarizada, cuyo valor debe ser cercano a 1, y el error estándar promedio (ASE), que evalúa la variabilidad de las predicciones a partir de los valores conocidos, y cuyo valor debe de ser idealmente similar al del RMS.



**Figura 42.** Semivariograma experimental que permite observar la correlación espacial de los puntos (ESRI, 2003).



**Figura 43.** Representación del vecindario de predicción, indicando los puntos a usar para la interpolación de un punto desconocido (ESRI, 2003).

Una vez generada la superficie interpolada, es necesario establecer los rangos de concentración, llamados clases; que permitan visualizar patrones geoquímicos. Para seleccionar estas clases se emplearon los boxplots, que han demostrado representar



satisfactoriamente la variación geoquímica de un elemento (Kurlz, 1988; Reimann 2004), incluso para mapeos de zonas semiáridas (Bounessah y Atkin, 2003). Para este estudio se manejaron 5 clases: 25% inferior, 50% central, 25% superior del grupo de datos, así como outliers y outliers extremos.

Un problema común en las cartas geoquímicas (originado por la heterogeneidad del área de estudio y la densidad de muestreo) surge por la interpolación de los puntos. Se dan casos en que pequeñas variaciones (altas o bajas, en algunas ocasiones puntuales) son enmascaradas por el resto de las muestras y no son representadas en la superficie interpolada, por lo que muchas veces es imposible crear un mapa que represente completamente y sin error los datos de campo. Por tal motivo, se consideró anexar el mapa interpolado con un mapa que incluya las concentraciones puntuales originales (mapa de puntos), creado mediante símbolos crecientes en función de las clases obtenidas del boxplot. Este mapa representa de manera directa los resultados obtenidos por sitio de muestreo, la densidad del muestreo y la concordancia con el mapa interpolado.

Finalmente la distribución de los datos se presenta mediante una curva de probabilidad normalizada (NPP), que integrada al mapa interpolado, al de puntos y a la leyenda de clases, dan origen al mapa final de cada elemento.



## **CAPÍTULO 6: CONTROL DE CALIDAD**

### **6.1 Análisis de Varianza (ANOVA)**

El propósito de implementar procedimientos de control de calidad es el identificar y minimizar los errores de muestreo y analíticos, para de esta forma permitir la correcta detección de variaciones geoquímicas atribuibles a la zona de estudio. Para estimar las fuentes de error aleatorio se tomó un determinado número de duplicados de campo (correspondiente a por lo menos el 10% del total de muestras recolectadas) para ser analizados como muestras independientes y así aplicar un Análisis de Varianza (ANOVA). El procedimiento de toma de duplicados varió ligeramente entre escalas, pero en esencia el criterio fue similar (Figura 44):

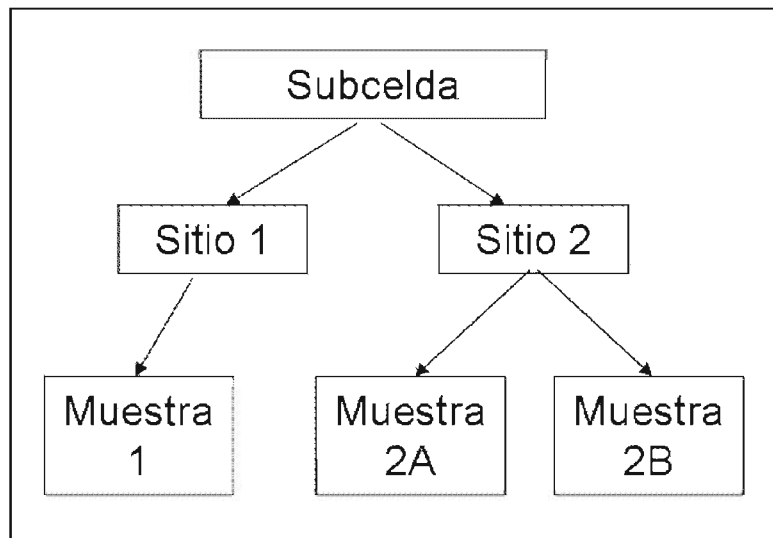
- 1) Para la escala nacional, en una de cada cuatro subceldas se seleccionó de manera aleatoria otro punto de muestreo adicional al ya establecido (llamado punto de control de calidad), en el cual se excavaron y muestrearon dos perfiles de suelo con 10 m de distancia entre ellos (Darnley et al., 1995; Smith et al., 2005). Las muestras de uno de éstos perfiles fueron divididas en dos muestras independientes para su análisis químico (duplicados de laboratorio), dando un total de tres muestras de control de calidad.
- 2) Para la escala regional y local se seleccionaron aleatoriamente celdas para ser muestreadas por duplicado (celdas de control de calidad). Se tomó el perfil correspondiente a esa celda más un perfil duplicado a 10 m de distancia. El duplicado se dividió en dos muestras independientes durante la preparación en laboratorio para su análisis químico, dando un total de tres muestras de control de calidad (Darnley et al., 1995; Smith et al., 2005).

En ambos casos, la concentración obtenida en el análisis de las muestras representa el valor verdadero más la variabilidad introducida por el error de muestreo y el error de laboratorio (preparación, digestión y análisis). La aplicación de un ANOVA de 2 factores no balanceado permite establecer la variabilidad regional (varianza entre celdas o puntos de muestreo, atribuible a la diferencia geoquímica regional, por ejemplo distinto sustrato geológico) y los errores de muestreo y laboratorio (varianza entre muestras, también





llamada varianza técnica o dentro del sitio). Se estableció como criterio que la varianza técnica no contribuyera con más del 25% de la total y fuera no significativa, de manera que la variación espacial observada efectivamente correspondiera a patrones geoquímicos y no meramente a errores en los resultados (Plant et al., 1976; Gough et al., 1994; Brandvold et al., 1998).



**Figura 44.** Esquema de toma de muestras para la aplicación de un ANOVA de 2 factores no balanceado como control de calidad, (Darnley et al., 1995). Los sitios tienen una separación de 10 metros. Las muestras del sitio 2 fueron divididas durante su preparación en laboratorio previo al análisis químico.

Cabe mencionar que previo a la aplicación del ANOVA, o de cualquier otra prueba estadística, se descartaron aquellos elementos que tuvieran más del 25% de resultados por debajo del límite de detección, ya que no se consideró factible su uso para el análisis estadístico o para la producción de mapas. Para elementos con menos del 25% de estos casos se ajustó el resultado a  $\frac{1}{2}$  el límite de detección (Reimann and Filzmoser, 2000; Zhang et al., 2005). Los elementos descartados en base a este criterio fueron B, Ge, Re y Ta para la digestión parcial del estudio regional; Re para la digestión total del estudio local y Te para la digestión total del estudio nacional. Los elementos aptos para análisis fueron log transformados (Plant et al., 1979) y se les aplicó el ANOVA de 2 factores con un nivel de significancia de 95% ( $p < 0.05$ ) (Plant et al., 1979; Matysek and Sinclair, 1984).



De acuerdo a los resultados del ANOVA presentados en la Tabla 5, dentro de la escala regional se cumplió satisfactoriamente con el criterio establecido de 25% de varianza técnica para la mayoría de los elementos, con excepción del níquel y telurio (25.08 y 33.01 % respectivamente). Sin embargo, el resultado de varianza técnica para ambos elementos fue no significativa, lo que aunado a su poca diferencia con el criterio propuesto, permitió su uso para el resto del estudio geoquímico. Otra situación se presentó con el Ce, K, La, Mg, Sb y Sn, ya que aunque sus porcentajes de varianza técnica resultaron menores al 25%, hubo diferencia significativa entre las muestras de control. Sin embargo, si el componente de la varianza técnica es pequeño pueden no existir grandes diferencias entre los controles y el resultado de significancia deberse a desviaciones menores dentro de los grupos de muestras o a desviaciones altas dentro de algunos cuantos grupos (Matysek and Sinclair, 1984). La revisión de los datos apoya la primera opción por lo que se considera adecuado el uso de estos elementos en el resto del proyecto.

Para el caso del ANOVA aplicado a las muestras de control de calidad para el estudio local de valores de fondo (Tabla 6), se puede observar que se cumplió de manera satisfactoria con el criterio del 25% de varianza técnica para casi todos los elementos, siendo la única excepción el selenio (44 %), lo cual afecta su utilidad para el resto del estudio. Con respecto a los resultados obtenidos en las digestiones parciales de la escala anterior, estos fueron muy similares aunque se observaron mejoras para el Mn, Ni y Te y un aumento del 22% en la varianza técnica para el mercurio. El incremento en la precisión de éstos tres elementos puede atribuirse a la mayor capacidad del proceso de digestión para destruir la matriz de suelo, mientras que el aumento de varianza para el Se y Hg puede deberse a diferencias notables dentro de dos de los grupos de muestras control, además de posibles problemas con la técnica de análisis ya que los resultados de Se sufrieron de un redondeo severo (valores cerrados en ppm). Por otro lado, el Bi, Cr, Fe y Mn presentaron diferencias significativas entre controles pero dado que su componente de varianza técnica fue pequeño (<3%) y al revisar de manera particular estas muestras, se pudo concluir que el resultado se debe a desviaciones menores dentro de los grupos, por lo que se considera adecuado el uso de estos elementos en el resto del proyecto.



**Tabla 5.** Resultados del análisis de varianza establecido como control de calidad en el estudio regional (digestión por agua regia). El criterio de aceptación de varianza técnica se estableció en 25%. Los datos corresponden a 10 grupos de 3 muestras cada uno (N= 30).

Elemento	Varianza entre celdas (%)	Varianza técnica (%)	Elemento	Varianza entre celdas (%)	Varianza técnica (%)
Ag	99.34	0.66	Mo	99.09	0.91
Al	99.79	0.21	Na	98.11	1.89
As	93.93	6.07	Nb	91.27	8.73
Ba	95.65	4.35	Ni	74.92	25.08
Be	98.91	1.09	P	98.03	1.97
Bi	99.31	0.69	Pb	99.05	0.95
Ca	98.49	1.51	Rb	99.48	0.52
Cd	99.36	0.64	S	97.12	2.88
Ce*	99.39	0.61	Sb*	98.99	1.01
Co	94.27	5.73	Sc	99.56	0.44
Cr	91.86	8.14	Se	94.15	5.85
Cs	98.89	1.11	Sn*	99.61	0.39
Cu	99.03	0.97	Sr	99.86	0.14
Fe	99.68	0.32	Te	66.99	33.01
Ga	99.79	0.21	Th	99.15	0.85
Hf	99.72	0.28	Ti	99.55	0.45
Hg	97.65	2.35	Tl	97.94	2.06
In	99.66	0.34	U	97.82	2.18
K*	99.85	0.15	V	99.23	0.77
La*	99.38	0.62	W	81.68	18.32
Li	99.21	0.79	Y	99.72	0.28
Mg*	99.11	0.89	Zn	99.83	0.17
Mn	89.38	10.62	Zr	96.85	3.15

\* Varianza técnica significativa a una  $p < 0.05$ .

Finalmente, los resultados del ANOVA aplicado al estudio nacional de valores de fondo (Tabla 7) presentaron un comportamiento similar al de la escala local (misma digestión) pero en general con valores de varianza técnica más elevados (5% más altos en promedio). Aún así se cumplió de manera satisfactoria con el criterio del 25% de varianza técnica para casi todos los elementos, siendo nuevamente la única excepción el selenio (29%) aunque en menor porcentaje que en la escala anterior. Algunos otros elementos presentaron aumentos con respecto al porcentaje de varianza técnica, como fue el caso de Ag y Mn, que se explica por altas variaciones para estos elementos en dos de los



grupos de muestras. A pesar de esta situación ninguno de los elementos dentro de la escala nacional presentó diferencias significativas dentro de los grupos.

**Tabla 6.** Resultados del análisis de varianza establecido como control de calidad en el estudio local de valores de fondo (digestión total). El criterio de aceptación de varianza técnica se estableció en 25%. Los datos corresponden a 10 grupos de 3 muestras cada uno (N= 30).

Elementos	Varianza entre celdas (%)	Varianza técnica (%)	Elementos	Varianza entre celdas (%)	Varianza técnica (%)
Ag	98.58	1.42	Mo	95.35	4.65
Al	99.19	0.81	Na	99.26	0.74
As	96.94	3.06	Nb	98.92	1.08
Ba	98.80	1.20	Ni	98.08	1.92
Be	98.75	1.25	P	99.25	0.75
Bi*	99.87	0.13	Pb	99.61	0.39
Ca	99.54	0.46	Rb	99.06	0.94
Cd	99.71	0.29	S	95.46	4.54
Ce	99.08	0.92	Sb	98.76	1.24
Co	95.07	4.93	Se	55.39	44.61
Cr*	97.17	2.83	Sn	99.53	0.47
Cs	99.29	0.71	Sr	99.76	0.24
Cu	99.47	0.53	Ta	98.74	1.26
Fe*	98.89	1.11	Te	97.19	2.81
Ga	99.02	0.98	Th	98.34	1.66
Ge	78.05	21.95	Ti	99.39	0.61
Hf	98.42	1.58	Tl	95.27	4.73
Hg	75.60	24.40	U	93.06	6.94
In	99.01	0.99	V	98.64	1.36
K	99.40	0.60	W	82.06	17.94
La	98.93	1.07	Y	98.94	1.06
Li	95.96	4.04	Zn	99.81	0.19
Mg	98.56	1.44	Zr	98.83	1.17
Mn*	98.69	1.31			

\* Varianza técnica significativa a una  $p < 0.05$ .

## 6.2 Precisión entre duplicados analíticos

Para evaluar la precisión durante la fase de laboratorio químico se emplearon duplicados analíticos de muestras al azar para ambos tipos de digestiones (10% del total de muestras, manejados como muestras independientes a partir del cuarteo e identificadas



aleatoriamente dentro del lote). Posteriormente se estimó la diferencia de porcentaje relativa (RPD) entre duplicados, con el criterio de que su valor no superara un límite del 20% (Chirenje et al., 2001). Este criterio se cumplió satisfactoriamente en todas las escalas de trabajo (ver Tabla 8, 9 y 10), sin observarse una diferencia sustancial entre un proceso de digestión y otro. Cabe mencionar que este control de calidad es un complemento del ANOVA, ya que este último evalúa el error introducido durante todo el proceso (desde muestreo hasta análisis), mientras que los duplicados analíticos se enfocan únicamente en el aspecto de cuarteo y análisis de la muestra. Sin embargo los resultados de RPD obtenidos no concuerdan del todo con lo observado en el ANOVA.

**Tabla 7.** Resultados del análisis de varianza establecido como control de calidad en el estudio nacional de valores de fondo (digestión total). El criterio de aceptación de varianza técnica se estableció en 25%. Los datos corresponden a 8 grupos de 3 muestras cada uno (N= 24).

Elementos	Varianza entre celdas (%)	Varianza técnica (%)	Elementos	Varianza entre celdas (%)	Varianza técnica (%)	Elementos	Varianza entre celdas (%)	Varianza técnica (%)
Ag	84.48	15.52	La	94.60	5.40	Tl	98.46	1.54
Al	98.11	1.89	Li	95.52	4.48	U	93.51	6.49
As	91.15	8.85	Mg	90.06	9.94	V	95.91	4.09
Ba	96.43	3.57	Mn	75.64	24.36	W	86.46	13.54
Be	93.81	6.19	Mo	97.74	2.26	Y	99.03	0.97
Bi	95.71	4.29	Na	98.85	1.15	Zn	99.23	0.77
Ca	97.52	2.48	Nb	97.82	2.18	Zr	98.18	1.82
Cd	96.20	3.80	Ni	96.40	3.60	Dy	97.19	2.81
Ce	94.70	5.30	P	98.38	1.62	Er	96.53	3.47
Co	93.59	6.41	Pb	88.80	11.2	Eu	97.44	2.56
Cr	96.41	3.59	Rb	98.72	1.28	Gd	97.28	2.72
Cs	95.82	4.18	S	92.59	7.41	Ho	97.04	2.96
Cu	96.17	3.83	Sb	94.38	5.62	Lu	94.18	5.82
Fe	98.46	1.54	Sc	98.83	1.17	Nd	98.77	1.23
Ga	97.34	2.66	Se	70.89	29.11	Pr	97.74	2.26
Ge	75.59	24.41	Sn	87.04	12.96	Sm	97.29	2.71
Hf	92.32	7.68	Sr	98.51	1.49	Tb	96.02	3.98
Hg	88.45	11.55	Ta	98.03	1.97	Tm	95.98	4.02
In	90.77	9.23	Th	98.73	1.27	Yb	98.57	1.43
K	96.75	3.25	Ti	98.36	1.64			



En el caso de la digestión parcial, se observaron varianzas técnicas importantes para el Te, Ni y en menor medida para W, así como diferencias significativas entre duplicados para Ce, K, La, Mg, Sb y Sn. No obstante los RPD con mayores valores fueron únicamente para Hg, Se, Sn y W. Un comportamiento similar sucedió entre los RPD y el ANOVA del estudio local, donde solo concordaron los valores de Ge, Hg y W pero no el de Se (el cual presentó la mayor varianza técnica del proyecto), y para el estudio nacional concordaron los valores de Ag, Ge, Se y Mn aunque otros elementos también reportaron RPD's altos (10-20%).

**Tabla 8.** Porcentajes de diferencia relativa entre duplicados analíticos en la digestión parcial. El criterio de aceptación para la precisión se estableció en <20%. N=16

<b>Ag</b>	6.1	<b>Cr</b>	4.7	<b>Li</b>	9.5	<b>S</b>	9.1	<b>U</b>	7.3
<b>Al</b>	5.6	<b>Cs</b>	6.9	<b>Mg</b>	4.5	<b>Sb</b>	6.9	<b>V</b>	4.9
<b>As</b>	5.7	<b>Cu</b>	6.5	<b>Mn</b>	3.4	<b>Sc</b>	8.3	<b>W</b>	16.4
<b>Ba</b>	7.0	<b>Fe</b>	3.5	<b>Mo</b>	6.8	<b>Se</b>	11.3	<b>Y</b>	3.8
<b>Be</b>	8.4	<b>Ga</b>	7.2	<b>Na</b>	2.2	<b>Sn</b>	10.3	<b>Zn</b>	5.4
<b>Bi</b>	8.0	<b>Hf</b>	6.7	<b>Nb</b>	6.9	<b>Sr</b>	2.7	<b>Zr</b>	5.9
<b>Ca</b>	3.7	<b>Hg</b>	17.5	<b>Ni</b>	8.7	<b>Te</b>	8.5		
<b>Cd</b>	4.2	<b>In</b>	9.0	<b>P</b>	4.7	<b>Th</b>	6.6		
<b>Ce</b>	4.8	<b>K</b>	4.2	<b>Pb</b>	5.5	<b>Ti</b>	5.5		
<b>Co</b>	5.8	<b>La</b>	4.9	<b>Rb</b>	8.7	<b>Tl</b>	8.5		

**Tabla 9.** Porcentajes de diferencia relativa entre duplicados analíticos en la digestión total del estudio local. El criterio de aceptación para la precisión se estableció en <20%. N=16

<b>Ag</b>	8.6	<b>Cr</b>	8.1	<b>La</b>	5.4	<b>Rb</b>	5.8	<b>Tl</b>	8.4
<b>Al</b>	4.4	<b>Cs</b>	4.8	<b>Li</b>	6.3	<b>S</b>	6.8	<b>U</b>	7.3
<b>As</b>	17.5	<b>Cu</b>	6.5	<b>Mg</b>	4.9	<b>Sb</b>	8.4	<b>V</b>	4.8
<b>Ba</b>	3.6	<b>Fe</b>	5.3	<b>Mn</b>	5.2	<b>Se</b>	9.2	<b>W</b>	16.4
<b>Be</b>	8.8	<b>Ga</b>	6.2	<b>Mo</b>	10.1	<b>Sn</b>	8.4	<b>Y</b>	3.8
<b>Bi</b>	5.4	<b>Ge</b>	15.2	<b>Na</b>	5.3	<b>Sr</b>	5.3	<b>Zn</b>	5.4
<b>Ca</b>	4.9	<b>Hf</b>	5.7	<b>Nb</b>	8.1	<b>Ta</b>	6.2	<b>Zr</b>	5.9
<b>Cd</b>	5.8	<b>Hg</b>	19.4	<b>Ni</b>	6.3	<b>Te</b>	11.3		
<b>Ce</b>	5.5	<b>In</b>	12.9	<b>P</b>	6.5	<b>Th</b>	4.9		
<b>Co</b>	5.4	<b>K</b>	3.7	<b>Pb</b>	6.3	<b>Ti</b>	5.4		



**Tabla 10.** Porcentajes de diferencia relativa entre duplicados analíticos en la digestión total del estudio nacional. El criterio de aceptación para la precisión se estableció en <20%. N=8

<b>Ag</b>	13.7	<b>Cu</b>	6.6	<b>Mo</b>	10.3	<b>Sr</b>	9.1	<b>Er</b>	10.3
<b>Al</b>	5.7	<b>Fe</b>	2.4	<b>Na</b>	8.3	<b>Ta</b>	7.4	<b>Eu</b>	4.0
<b>As</b>	22.0	<b>Ga</b>	6.4	<b>Nb</b>	5.3	<b>Th</b>	8.1	<b>Gd</b>	7.9
<b>Ba</b>	5.0	<b>Ge</b>	25.5	<b>Ni</b>	3.3	<b>Ti</b>	5.0	<b>Ho</b>	11.2
<b>Be</b>	7.7	<b>Hg</b>	14.7	<b>P</b>	4.0	<b>Tl</b>	5.2	<b>Lu</b>	10.1
<b>Bi</b>	5.0	<b>Hf</b>	11.8	<b>Pb</b>	4.7	<b>U</b>	5.3	<b>Nd</b>	10.5
<b>Ca</b>	6.3	<b>In</b>	11.6	<b>Rb</b>	6.7	<b>V</b>	6.2	<b>Pr</b>	10.4
<b>Cd</b>	8.5	<b>K</b>	6.5	<b>S</b>	9.9	<b>W</b>	8.8	<b>Sm</b>	10.6
<b>Ce</b>	11.1	<b>La</b>	9.4	<b>Sb</b>	10.0	<b>Y</b>	9.9	<b>Tb</b>	12.5
<b>Co</b>	5.9	<b>Li</b>	8.1	<b>Sc</b>	4.5	<b>Zn</b>	4.6	<b>Tm</b>	10.5
<b>Cr</b>	6.3	<b>Mg</b>	4.3	<b>Se</b>	13.6	<b>Zr</b>	7.0	<b>Yb</b>	9.3
<b>Cs</b>	5.2	<b>Mn</b>	11.5	<b>Sn</b>	4.8	<b>Dy</b>	9.9		

Esta comparación entre resultados de RPD's y ANOVA puede indicar que en algunos casos la variabilidad introducida en el laboratorio juega un papel importante sobre los resultados finales de varios elementos y que en otros casos la variabilidad introducida por el muestreo, aunada a la posible variabilidad microescalar entre duplicados de campo, puede tomar relevancia para otros elementos. Un análisis más detallado de los duplicados usados para calcular los RPD's permitió identificar la presencia de entre dos y tres pares de datos con desviaciones importantes (posibles errores aleatorios), las cuales influyen notablemente sobre las medias de RPD reportadas y causarían las diferencias observadas entre ambos controles de calidad. Es necesario resaltar que los duplicados analíticos fueron independientes de los tomados para el ANOVA, por lo que es factible que se presentaran diferencias entre resultados por errores aleatorios. Pero tal vez más importante son aquellos elementos que reportan baja precisión en ambas pruebas, como fue el caso del tungsteno, el cual a pesar de no superar los límites de control establecidos en el proyecto presentó algunos de los valores más altos en todas las pruebas.

De manera adicional fue posible obtener un segundo grupo de RPD's a partir de los duplicados de laboratorio del ANOVA, así como aplicar un segundo análisis de varianza a estos mismos duplicados para tener un estimado de la precisión en laboratorio y su posible influencia sobre la varianza técnica total dentro de un mismo grupo de muestras. En las Tablas 11 y 12 se presentan los RPD obtenidos a partir de los duplicados del ANOVA en la escala regional y local. El criterio de 20% solo fue excedido en la escala

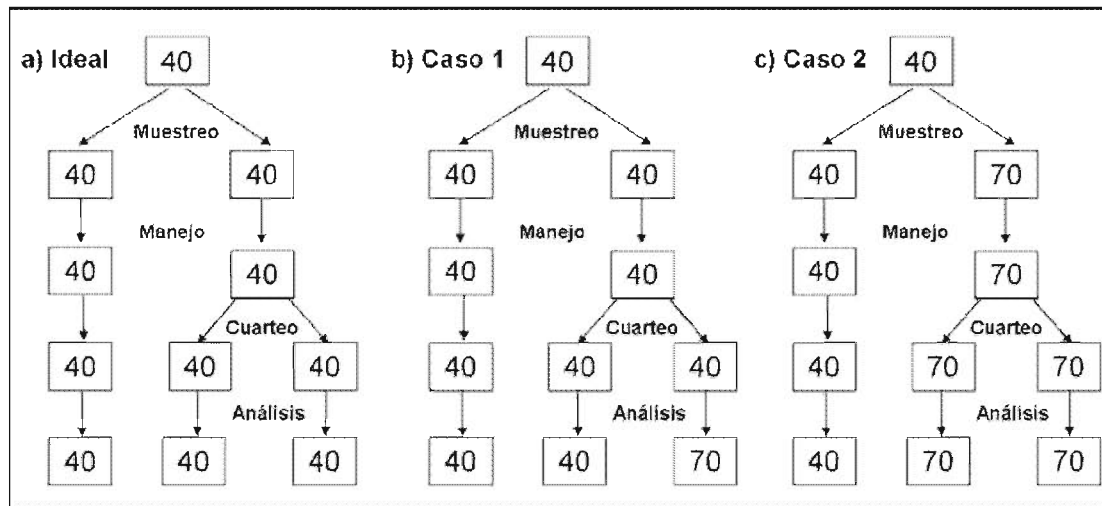


regional por el níquel y el telurio, los cuales también presentaron los mayores porcentajes de varianza técnica en el ANOVA (aunque sin ser significativa), y lo cual indica que la variabilidad introducida en el laboratorio pudo tener una contribución importante en la varianza técnica total. Por otro lado aquellos elementos que presentaron diferencia significativa entre muestras control no mostraron valores elevados de RPD's (a excepción del antimonio), lo que puede indicar que el error en laboratorio no fue el único factor determinante para este resultado. La comparación para la escala local presentó resultados similares a los anteriores, en donde los elementos con mayor varianza técnica (Ge, Hg, Se y W) fueron también los elementos con la mayor RPD. Así mismo, aquellos elementos con varianza técnica significativa no presentaron valores más altos en comparación a los demás. Por otra parte, los resultados del ANOVA para duplicados de laboratorio permitieron estimar el porcentaje de varianza técnica que se puede atribuir a la varianza de laboratorio.

En la Tabla 13 se presentan los resultados acotados únicamente a aquellos elementos que presentaron las más altas varianzas técnicas o que reportaron diferencias significativas dentro del grupo de muestras control. El comportamiento fue similar al observado en los RPD's, ya que los elementos con la mayor varianza técnica presentaron el mayor porcentaje de varianza de laboratorio, contribuyendo esta con casi la totalidad de la varianza técnica reportada. Así mismo, la varianza de laboratorio para los elementos con diferencia significativa dentro de los grupos no contribuyó a la varianza técnica con más del 50%, corroborando la suposición de que la varianza en campo tuvo influencia.

Es de esperar que idealmente un proyecto geoquímico presente en general buenos resultados tanto en las pruebas de ANOVA como en los duplicados analíticos. Si se identifica algún problema en el ANOVA, se pueden revisar los resultados obtenidos de los duplicados para tratar de identificar la fuente de error y corregirla (si ésta correspondiera al proceso en laboratorio), o en su caso atribuir la variación a la recolección y manejo de la muestra previo a su preparación. En la Figura 45 se presenta un ejemplo de dos de las posibles situaciones que se pueden reflejar con los resultados obtenidos en el control de calidad.





**Figura 45.** Tres posibles casos que se pueden reflejar en las pruebas de control de calidad ANOVA y de duplicados analíticos: A) caso ideal, en donde no existe variación durante todo el proceso de muestreo y análisis; B) caso 1, en donde el análisis introduce error en el proceso y que se puede ver reflejado en el ANOVA y los duplicados, un análisis de éstos últimos puede delimitar el error a las etapas de cuarteo y análisis; C) caso 2, en donde el muestreo introduce error en el proceso y que se puede ver reflejado en el ANOVA, aunque los duplicados presenten un buen control de cuarteo y análisis.

**Tabla 11.** Porcentajes de diferencia relativa entre duplicados analíticos del ANOVA en la digestión parcial. El criterio de aceptación para la precisión se estableció en <20%. N=10 pares

<b>Ag</b>	6.2	<b>Cr</b>	9.2	<b>Li</b>	9.6	<b>S</b>	11.6	<b>U</b>	7.5
<b>Al</b>	5.5	<b>Cs</b>	6.3	<b>Mg</b>	2.5	<b>Sb</b>	18.0	<b>V</b>	6.4
<b>As</b>	6.9	<b>Cu</b>	7.0	<b>Mn</b>	2.9	<b>Sc</b>	6.4	<b>W</b>	17.3
<b>Ba</b>	6.0	<b>Fe</b>	6.1	<b>Mo</b>	8.8	<b>Se</b>	11.6	<b>Y</b>	6.2
<b>Be</b>	3.7	<b>Ga</b>	8.3	<b>Na</b>	8.1	<b>Sn</b>	5.3	<b>Zn</b>	3.6
<b>Bi</b>	7.7	<b>Hf</b>	8.2	<b>Nb</b>	7.4	<b>Sr</b>	4.8	<b>Zr</b>	8.3
<b>Ca</b>	4.4	<b>Hg</b>	17.3	<b>Ni</b>	33.4	<b>Te</b>	26.5		
<b>Cd</b>	9.2	<b>In</b>	6.5	<b>P</b>	4.7	<b>Th</b>	5.3		
<b>Ce</b>	5.1	<b>K</b>	4.7	<b>Pb</b>	4.2	<b>Ti</b>	6.0		
<b>Co</b>	6.0	<b>La</b>	4.9	<b>Rb</b>	2.3	<b>Tl</b>	4.2		

De manera adicional se aplicaron otras dos pruebas de precisión al conjunto de datos integrado por los duplicados de laboratorio de las digestiones totales (local) y parciales (regional): la prueba de Wilcoxon (prueba no paramétrica para identificar diferencia entre dos grupos pareados) y un análisis de correlación de concordancia (Zar, 1999). En el primer caso se esperaba no observar diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) entre ambos grupos de duplicados, lo cual se cumplió satisfactoriamente para todos los elementos



analizados en la digestión parcial, y para casi todos los elementos de la digestión total con excepción de Cr, S y W.

**Tabla 12.** Porcentajes de diferencia relativa entre duplicados analíticos del ANOVA en la digestión total. El criterio de aceptación para la precisión se estableció en <20%. N=10 pares

<b>Ag</b>	6.1	<b>Cr</b>	6.9	<b>La</b>	4.3	<b>Rb</b>	5.5	<b>Tl</b>	6.1
<b>Al</b>	3.3	<b>Cs</b>	4.6	<b>Li</b>	5.3	<b>S</b>	9.4	<b>U</b>	5.8
<b>As</b>	7.3	<b>Cu</b>	5.0	<b>Mg</b>	4.2	<b>Sb</b>	6.8	<b>V</b>	4.0
<b>Ba</b>	3.3	<b>Fe</b>	4.5	<b>Mn</b>	6.0	<b>Se</b>	28.0	<b>W</b>	21.4
<b>Be</b>	4.4	<b>Ga</b>	3.2	<b>Mo</b>	8.9	<b>Sn</b>	8.4	<b>Y</b>	4.0
<b>Bi</b>	7.5	<b>Ge</b>	18.3	<b>Na</b>	3.6	<b>Sr</b>	4.3	<b>Zn</b>	4.1
<b>Ca</b>	5.2	<b>Hf</b>	5.6	<b>Nb</b>	5.8	<b>Ta</b>	6.9	<b>Zr</b>	5.8
<b>Cd</b>	4.8	<b>Hg</b>	16.7	<b>Ni</b>	6.4	<b>Te</b>	3.4		
<b>Ce</b>	2.5	<b>In</b>	5.0	<b>P</b>	5.6	<b>Th</b>	4.2		
<b>Co</b>	4.9	<b>K</b>	3.3	<b>Pb</b>	6.0	<b>Ti</b>	4.0		

**Tabla 13.** ANOVA aplicado a duplicados analíticos provenientes del diseño no balanceado para estimar la varianza de laboratorio en la digestión parcial. Ver texto para detalles. N=10 pares

Elementos	Varianza técnica (%)	Varianza de laboratorio (%)
<b>Ce</b>	0.61	0.2
<b>K</b>	0.15	0.08
<b>La</b>	0.62	0.26
<b>Ni</b>	25.08	23.08
<b>Mg</b>	0.89	0.2
<b>Sb</b>	1.01	0.12
<b>Sn</b>	0.39	0.15
<b>Te</b>	33.01	31.63
<b>W</b>	18.32	14.81

En el segundo caso, una precisión adecuada estaría dada por una recta de 45° que intersecta en el origen y con un coeficiente de correlación de concordancia de 1 (Zar, 1999). Se ha establecido que esta prueba es superior a muchas otras pruebas para evaluar precisión y es robusta con una N de hasta 10 dentro de un rango similar de datos entre los grupos (Zar, 1999). A partir del coeficiente de correlación se puede estimar el coeficiente de determinación ( $r^2$ ), que representaría la variación compartida entre duplicados, así como la no compartida y asociada a otros factores (ej.  $r^2=0.95$ , 95 % de



variación compartida y 5% de no compartida). Se esperaría que la variación no compartida fuera mínima, por lo que se estableció un criterio de <20%. Este criterio fue cumplido satisfactoriamente por casi todos los elementos analizados tal y como se presenta en las Tablas 14 y 15 para ambos procesos de digestión, con excepción del Ge, Se, Te, Ta y W para la digestión total.

**Tabla 14.** Coeficientes de determinación y porcentajes de variación no compartida para los duplicados de la digestión total.

Elementos	Coefficiente de determinación (%)	100-r <sup>2</sup> (%)	Elementos	Coefficiente de determinación (%)	100-r <sup>2</sup> (%)
Ag	99.58	0.42	Mo	96.87	3.13
Al	98.06	1.94	Na	98.32	1.68
As	96.57	3.43	Nb	95.33	4.67
Ba	97.88	2.12	Ni	97.05	2.95
Be	94.63	5.37	P	97.63	2.37
Bi*	99.80	0.20	Pb	99.53	0.47
Ca	96.57	3.43	Rb	97.64	2.36
Cd	99.05	0.95	S	99.90	0.10
Ce	97.43	2.57	Sb	99.05	0.95
Co	94.78	5.22	Se	57.04	42.96
Cr*	97.02	2.98	Sn	98.37	1.63
Cs	98.47	1.53	Sr	99.92	0.08
Cu	99.47	0.53	Ta	75.47	24.53
Fe*	98.31	1.69	Te	54.77	45.23
Ga	97.05	2.95	Th	98.53	1.47
Ge	76.47	23.53	Ti	98.68	1.32
Hf	97.55	2.45	Tl	97.21	2.79
Hg	99.97	0.03	U	96.83	3.17
In	96.92	3.08	V	98.02	1.98
K	98.64	1.36	W	72.48	27.52
La	96.92	3.08	Y	97.00	3.00
Li	89.77	10.23	Zn	99.81	0.19
Mg	98.48	1.52	Zr	97.80	2.20
Mn*	97.97	2.03			

### 6.3 Exactitud

Por otra parte, la exactitud se evaluó mediante el empleo de dos estándares de referencia certificados: NIST 2709 San Joaquin Soil y USGS SONE-1 (este último usado únicamente para la digestión total). Estos estándares fueron incluidos aleatoriamente para cada lote



de muestras (aproximadamente 10% del total de muestras). Para el caso del NIST 2709, el porcentaje de recuperación por agua regia fue aceptable para la mayoría de los elementos de interés ambiental, en base al criterio establecido de  $\pm 20\%$  (Chen, 1997), con excepción del Cr (51%) y Pb (68%) (Tabla 16).

**Tabla 15.** Coeficientes de determinación y porcentajes de variación no compartida para los duplicados de la digestión total.

Elementos	Coefficiente de determinación (%)	100-r <sup>2</sup> (%)	Elementos	Coefficiente de determinación (%)	100-r <sup>2</sup> (%)
Ag	99.48	0.52	Mo	99.65	0.35
Al	99.28	0.72	Na	99.91	0.09
As	99.44	0.56	Nb	97.95	2.05
Ba	99.65	0.35	Ni	96.97	3.03
Be	94.08	5.92	P	99.34	0.66
Bi	99.46	0.54	Pb	99.84	0.16
Ca	99.23	0.77	Rb	96.41	3.59
Cd	99.37	0.63	S	99.24	0.76
Ce	97.73	2.27	Sb	99.77	0.23
Co	95.71	4.29	Sc	97.39	2.61
Cr	99.63	0.37	Se	90.53	9.47
Cs	99.44	0.56	Sn	98.12	1.88
Cu	99.30	0.70	Sr	99.99	0.01
Fe	99.75	0.25	Te	98.49	1.51
Ga	98.34	1.66	Th	98.48	1.52
Hf	99.32	0.68	Ti	97.75	2.25
Hg	99.98	0.02	Tl	94.60	5.40
In	98.91	1.09	U	98.10	1.90
K	99.35	0.65	V	99.72	0.28
La	98.41	1.59	W	89.14	10.86
Li	97.06	2.94	Y	99.12	0.88
Mg	99.85	0.15	Zn	99.41	0.59
Mn	99.95	0.05	Zr	99.49	0.51

Sin embargo estos resultados concuerdan con los reportados en otros estudios que emplearon el mismo método de digestión (Chen, 2001; Lavado et al., 2004) y se pueden atribuir a la dificultad de destruir minerales como galena y cromita. El resto de los elementos reportados en el estándar dio bajas recuperaciones para esta digestión. La precisión para el análisis específico de los estándares se evaluó mediante el coeficiente



de variación (también conocido como desviación estándar relativa), empleando un criterio de  $CV < 20\%$  (Chen, 1997), el cual fue cumplido por todos los elementos con excepción del azufre (Tabla 17).

**Tabla 16.** Porcentajes de recuperación obtenidos por digestión parcial para el NIST 2709 correspondientes al estudio regional de líneas base. Se incluyen valores reportados como no certificados con fines de referencia. (N= 10).

<b>Ag*</b>	<b>Al*</b>	<b>As*</b>	<b>Ba*</b>	<b>Ca*</b>	<b>Cd*</b>	<b>Ce^</b>	<b>Co*</b>
90.5	32.4	93.9	38.5	79.6	91.8	81.0	93.1
<b>Cr*</b>	<b>Cs^</b>	<b>Cu*</b>	<b>Fe*</b>	<b>Ga^</b>	<b>Hf^</b>	<b>Hg*</b>	<b>K*</b>
50.9	46.1	92.9	85.5	51.5	3.6	100.7	16.5
<b>La^</b>	<b>Mg*</b>	<b>Mn*</b>	<b>Mo^</b>	<b>Na*</b>	<b>Ni*</b>	<b>Pb*</b>	<b>Rb^</b>
69.8	83.2	89.3	73.6	5.6	88.5	68.5	32.4
<b>S*</b>	<b>Sb*</b>	<b>Sc^</b>	<b>Se*</b>	<b>Sr*</b>	<b>Th^</b>	<b>Ti*</b>	<b>Tl*</b>
113.5	28.9	62.3	105.7	45.6	74.4	12.3	37.3
<b>U^</b>	<b>V*</b>	<b>Y^</b>	<b>Zn*</b>	<b>Zr^</b>			
54.0	58.1	61.9	85.9	2.3			

\* Elemento certificado

^ Elemento no certificado

**Tabla 17.** Coeficientes de variación (en %) obtenidos por digestión parcial para el NIST 2709 correspondientes al estudio regional de líneas base. (N= 10)

<b>Ag</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Ca</b>	<b>Cd</b>	<b>Ce</b>	<b>Co</b>
11.9	2.4	5.1	3.8	7.1	6.1	3.9	3.7
<b>Cr</b>	<b>Cs</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ga</b>	<b>Hf</b>	<b>Hg</b>	<b>K</b>
2.8	4.2	6.9	2.2	4.8	7.1	5.6	2.1
<b>La</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Na</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Rb</b>
4.5	1.8	1.7	7.7	8.1	6.3	4.1	3.6
<b>S</b>	<b>Sb</b>	<b>Sc</b>	<b>Se</b>	<b>Sr</b>	<b>Th</b>	<b>Ti</b>	<b>Tl</b>
48.6	6.7	8.0	8.6	8.9	6.3	4.0	8.6
<b>U</b>	<b>V</b>	<b>Y</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>			
6.5	2.5	5.2	2.8	10.7			

La digestión total para el NIST 2709 mostró una gran diferencia con respecto a la parcial, ya que los porcentajes de recuperación fueron aceptables tanto para los elementos de interés ambiental como para la mayoría de los demás elementos (Tabla 18), con excepción del Cr, Hf y Zr (que no fueron extraídos por completo) y el Se (que en este



caso fue sobrecuantificado). Nuevamente se evaluó la precisión en la cuantificación de los estándares empleando el coeficiente de variación a un criterio de <20%, el cual fue cumplido por todos los elementos analizados y se reporta en la Tabla 19.

**Tabla 18.** Porcentajes de recuperación obtenidos por digestión total para el NIST 2709 correspondientes al estudio nacional y local de valores de fondo. Se incluyen valores reportados como no certificados con fines de referencia. (N= 8)

<b>Ag*</b>	<b>Al*</b>	<b>As*</b>	<b>Ba*</b>	<b>Ca*</b>	<b>Cd*</b>	<b>Ce^</b>	<b>Co*</b>
102.7	98.3	100.3	91.8	99.2	95.1	107.7	94.2
<b>Cr*</b>	<b>Cs^</b>	<b>Cu*</b>	<b>Fe*</b>	<b>Ga^</b>	<b>Hf^</b>	<b>Hg*</b>	<b>K*</b>
78.7	110.1	96.5	97.0	118.8	46.3	100.7	93.2
<b>La^</b>	<b>Mg*</b>	<b>Mn*</b>	<b>Mo^</b>	<b>Na*</b>	<b>Ni*</b>	<b>Pb*</b>	<b>Rb^</b>
99.3	93.6	96.6	102.4	94.6	88.3	98.9	96.4
<b>S*</b>	<b>Sb*</b>	<b>Se*</b>	<b>Sr*</b>	<b>Th^</b>	<b>Ti*</b>	<b>Tl*</b>	<b>U^</b>
101.1	88.1	135.4	99.3	99.5	91.4	78.2	97.1
<b>V*</b>	<b>Y^</b>	<b>Zn*</b>	<b>Zr^</b>				
93.4	86.9	97.4	30.9				

\* Elemento certificado

^ Elemento no certificado

**Tabla 19.** Coeficientes de variación (en %) obtenidos por digestión total para el NIST 2709 correspondientes al estudio nacional y local de valores de fondo. (N= 8)

<b>Ag</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Ca</b>	<b>Cd</b>	<b>Ce</b>	<b>Co</b>
16.1	4.5	5.2	5.1	4.5	11.0	4.1	6.0
<b>Cr</b>	<b>Cs</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ga</b>	<b>Hf</b>	<b>Hg</b>	<b>K</b>
5.0	5.2	6.5	4.4	4.5	6.6	4.8	5.6
<b>La</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Na</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Rb</b>
4.8	5.6	5.5	4.5	5.1	4.4	7.3	4.5
<b>S</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>	<b>Sr</b>	<b>Th</b>	<b>Ti</b>	<b>Tl</b>	<b>U</b>
5.9	6.2	16.7	4.8	5.9	3.5	12.8	5.9
<b>V</b>	<b>Y</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>				
4.5	4.2	4.3	5.2				

Finalmente se incluyó para la digestión total el estándar USGS SONE-1, el cual no se considera un material de referencia certificado (como el NIST), pero sí un control interno de calidad. Las recuperaciones obtenidas fueron satisfactorias en base al criterio de  $\pm 20\%$ , con excepción del selenio (ver Tabla 20). Así mismo, la precisión en el análisis del



estándar fue aceptable para todos los elementos, presentándose nuevamente problemas para las determinaciones de selenio (Tabla 21). En cada lote de análisis (aproximadamente cada 30 muestras) se incluyeron blancos como controles de contaminación. Los resultados reportados para todos los blancos dieron en su mayoría por debajo del límite de detección del equipo, reportando solo en pocas ocasiones (< 25% de las corridas) valores iguales o 0.01ppm mayores al límite de detección.

**Tabla 20.** Porcentajes de recuperación obtenidos por digestión total para el USGS SONE-1 correspondientes al estudio nacional y local de valores de fondo. (N= 13)

<b>Ag</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Be</b>	<b>Bi</b>	<b>Cd</b>	<b>Ce</b>	<b>Co</b>
<3	102.8	90.6	100.5	108.9	94.4	98.3	97.3
<b>Cr</b>	<b>Cs</b>	<b>Cu</b>	<b>Ga</b>	<b>Hg</b>	<b>La</b>	<b>Li</b>	<b>Mn</b>
91.7	106.1	84.3	100.3	112.1	97.5	113.2	89.6
<b>Mo</b>	<b>Nb</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Rb</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>	<b>Sr</b>
109.0	74.2	98.8	93.0	99.9	104.1	476.9	92.5
<b>Th</b>	<b>Ti</b>	<b>Tl</b>	<b>U</b>	<b>V</b>	<b>Y</b>	<b>Zn</b>	
99.5	95.1	88.0	83.7	87.1	82.8	88.3	

**Tabla 21.** Coeficientes de variación (en %) obtenidos por digestión total para el USGS SONE-1 correspondientes al estudio nacional y local de valores de fondo. (N= 13).

<b>Ag</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Be</b>	<b>Bi</b>	<b>Cd</b>	<b>Ce</b>	<b>Co</b>
15.4	11.4	2.6	9.4	8.8	9.0	2.8	4.4
<b>Cr</b>	<b>Cs</b>	<b>Cu</b>	<b>Ga</b>	<b>Hg</b>	<b>La</b>	<b>Li</b>	<b>Mn</b>
4.3	3.6	4.9	3.4	19.1	3.4	7.8	2.4
<b>Mo</b>	<b>Nb</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Rb</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>	<b>Sr</b>
2.4	4.4	4.0	3.6	3.8	5.3	21.2	3.0
<b>Th</b>	<b>Ti</b>	<b>Tl</b>	<b>U</b>	<b>V</b>	<b>Y</b>	<b>Zn</b>	
6.6	3.1	7.2	4.6	2.9	3.0	3.6	



## **CAPÍTULO 7: RESULTADOS ESCALA NACIONAL, ESTUDIO DE VALORES DE FONDO EN EL ALTIPLANO POTOSINO, SLP.**

### **7.1 Estadísticas básicas**

La primera escala por analizar es la nacional, partiendo de la premisa de estudiar de lo general a lo particular, en este caso, de lo nacional a lo local. El primer paso fue calcular las estadísticas básicas descriptivas de los elementos químicos analizados en ambos horizontes (A y C), las cuales se presentan en la Tabla 22. Cabe mencionar que dada la poca cantidad de puntos de muestreo correspondientes a esta escala, no es posible realizar un análisis estadístico detallado (análisis de factores, pruebas entre grupos de datos, pruebas de normalidad, etc.), ya que muchas pruebas ven disminuido su poder y por lo tanto eficacia frente a un tamaño de muestra reducido (Zahr, 1999). Aún así, es posible aplicar algunas pruebas como las medidas de tendencia central y correlaciones básicas, que proporcionan información suficiente para establecer el panorama y comportamiento geoquímico general dentro de esta escala de trabajo. Una rápida comparación de las medidas de tendencia central de la Tabla 22 (media y mediana) permite observar que no existe mucha diferencia entre ellas, lo que indica una distribución con bajo sesgo y tendiente a la normalidad (a diferencia de varias de las poblaciones que se verán en capítulos posteriores). Este comportamiento también nos indica la presencia de pocos outliers, y por lo tanto de una población común dentro del área de estudio. Este comportamiento es justificable, dado que no se muestrearon litologías poco usuales, sitios impactados o directamente mineralizados, que representan poblaciones distintas y causan la presencia de outliers.

Una mejor comparación entre poblaciones se realiza empleando herramientas gráficas como lo son los boxplots, tal y como se presenta en la Figura 46 para algunos elementos de interés ambiental. En estas gráficas se puede corroborar lo propuesto anteriormente, como lo es la presencia de pocos outliers y bajo sesgo. Así mismo, se pueden observar mayores concentraciones en el horizonte A que en el horizonte C, para la mayoría de los elementos analizados, con muy pocas excepciones como lo fue el caso del arsénico. Este enriquecimiento relativo de suelos superiores es difícil de explicar, ya que no se da solo en elementos específicos sino que es generalizado, por lo que probablemente sea causado por factores naturales.





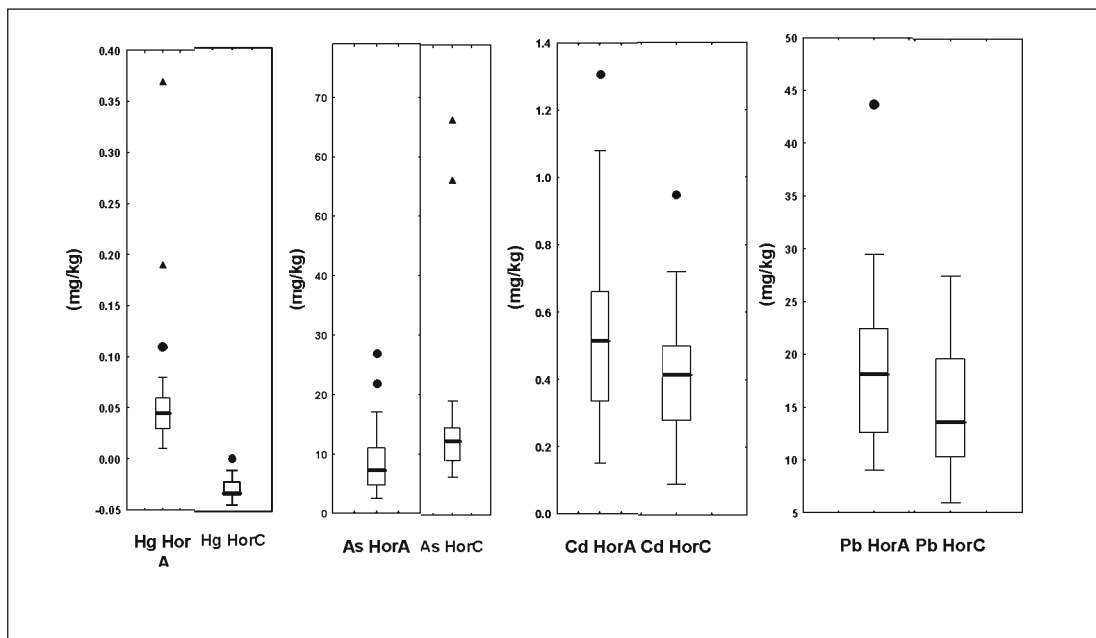
**Tabla 22.** Estadísticas descriptivas de los horizontes A y C en la escala nacional. Concentraciones en mg/kg (excepto en donde se indique).

Elemento	N <sup>e</sup>	Horizonte A				Horizonte C				
		MA <sup>a</sup>	M <sup>b</sup>	Min <sup>c</sup>	Max <sup>d</sup>	N	MA	M	Min	Max
Hg	24	0.065	0.045	0.010	0.370	22	0.03	0.02	0.01	0.05
Ag	24	0.202	0.155	0.040	0.670	22	0.17	0.13	0.05	0.65
Al(%)	24	5.495	5.665	3.400	7.970	22	4.53	4.30	1.17	7.65
As	24	8.921	7.300	2.500	27.000	22	14.45	11.00	5.60	59.00
Ba	24	479.167	440.000	200.000	850.000	22	367.27	325.00	120.00	810.00
Be	24	2.074	1.875	0.890	4.810	22	2.12	1.52	0.46	6.42
Bi	24	0.246	0.195	0.100	0.990	22	0.22	0.16	0.03	0.91
Ca(%)	24	9.906	10.655	0.880	23.000	22	15.76	18.00	1.11	30.50
Cd	24	0.541	0.515	0.150	1.310	22	0.42	0.42	0.09	0.95
Ce	24	55.471	51.400	24.400	101.000	22	45.33	34.80	15.05	116.50
Co	24	6.671	6.650	3.000	11.200	22	6.21	6.30	3.10	9.20
Cr	24	40.750	40.000	17.000	118.000	22	24.95	22.00	10.00	78.00
Cs	24	6.782	5.895	3.290	17.600	22	6.36	5.98	1.38	19.50
Cu	24	15.783	15.200	7.300	40.200	22	13.00	11.30	5.00	36.00
Fe(%)	24	1.954	1.955	1.160	3.080	22	1.60	1.46	0.48	3.19
Ga	24	15.002	14.675	7.960	27.000	22	12.49	10.08	2.78	27.20
Ge	24	0.105	0.090	0.060	0.320	22	0.09	0.07	0.05	0.18
Hf	24	4.258	4.400	1.800	8.600	22	4.02	3.55	1.00	11.60
In	24	0.056	0.052	0.025	0.110	22	0.05	0.04	0.01	0.11
K(%)	24	1.663	1.530	0.910	2.950	22	1.29	1.18	0.28	2.73
La	24	30.413	27.150	15.700	57.300	22	23.73	17.85	8.20	54.80
Li	24	32.638	27.600	16.600	69.600	22	39.80	29.55	8.30	116.50
Mg(%)	24	0.670	0.610	0.380	0.980	22	0.70	0.65	0.25	1.45
Mn	24	503.958	516.500	187.000	767.000	22	376.18	345.50	100.00	635.00
Mo	24	1.395	1.390	0.780	2.320	22	1.59	1.10	0.51	6.66
Na(%)	24	0.828	0.725	0.370	1.550	22	0.54	0.46	0.15	1.34
Nb	24	18.004	16.500	7.200	39.600	22	14.44	11.65	3.60	40.40
Ni	24	13.513	13.250	6.100	22.400	22	12.07	11.55	2.80	26.40
P	24	597.083	605.000	180.000	1180.000	22	431.36	430.00	160.00	840.00
Pb	24	18.775	18.100	9.000	43.700	22	12.27	11.20	3.00	26.00
Rb	24	84.975	78.700	43.200	174.500	22	71.53	62.80	15.20	152.00
S(%)	24	0.043	0.045	0.010	0.080	22	0.13	0.06	0.01	1.45
Sb	24	3.528	2.205	0.740	10.750	22	2.85	1.43	0.53	8.82
Sc	24	6.442	6.200	3.600	12.100	22	5.74	5.10	1.30	12.70
Sn	24	2.704	2.400	1.100	5.300	22	2.44	1.65	0.50	6.10
Sr	24	308.271	259.000	104.000	616.000	22	436.45	305.00	85.50	1460.00
Ta	24	1.320	1.280	0.540	2.890	22	1.16	0.90	0.27	3.41
Th	24	8.025	6.850	3.300	16.900	22	7.81	5.70	1.60	18.90
Ti(%)	24	0.233	0.214	0.138	0.484	22	0.16	0.16	0.06	0.36



Tl	24	0.603	0.565	0.290	0.990	22	0.58	0.53	0.12	1.21
U	24	2.067	1.800	1.100	4.100	22	2.21	2.15	1.00	4.50
V	24	46.333	43.500	26.000	73.000	22	44.18	38.00	15.00	97.00
W	24	1.238	1.100	0.600	2.300	22	1.23	1.00	0.50	2.40
Y	24	24.875	21.550	10.000	50.700	22	22.70	18.50	7.80	54.20
Zn	24	82.750	78.000	31.000	157.000	22	68.68	69.00	20.00	140.00
Zr	24	132.279	133.250	48.300	259.000	22	110.23	103.50	37.20	269.00
Dy	24	4.375	3.655	1.860	9.080	22	4.08	3.13	1.30	9.53
Er	24	2.649	2.270	1.220	5.530	22	2.49	1.97	0.78	5.82
Eu	24	0.902	0.825	0.500	1.640	22	0.69	0.65	0.29	1.66
Gd	24	5.260	4.600	2.260	10.100	22	4.62	3.43	1.46	11.25
Ho	24	0.885	0.790	0.390	1.840	22	0.87	0.69	0.26	2.17
Lu	24	0.376	0.345	0.190	0.770	22	0.37	0.30	0.12	0.93
Nd	24	28.196	23.200	12.900	54.900	22	22.69	15.90	6.50	59.20
Pr	24	7.446	6.420	3.530	14.350	22	6.04	4.22	1.84	15.00
Sm	24	5.747	4.805	2.360	11.250	22	4.81	3.27	1.33	12.25
Tb	24	0.824	0.725	0.340	1.650	22	0.77	0.59	0.24	1.84
Tm	24	0.378	0.345	0.180	0.780	22	0.37	0.30	0.11	0.96
Yb	24	2.469	2.130	1.210	5.080	22	2.35	1.85	0.74	5.53

<sup>a</sup> MA: media aritmética; <sup>b</sup> M: mediana; <sup>c</sup> Min: valor mínimo; <sup>d</sup> Max: valor máximo; <sup>e</sup> N: tamaño de muestra.



**Figura 46.** Boxplots comparativos entre horizontes A y C de algunos elementos de interés ambiental en la escala nacional.



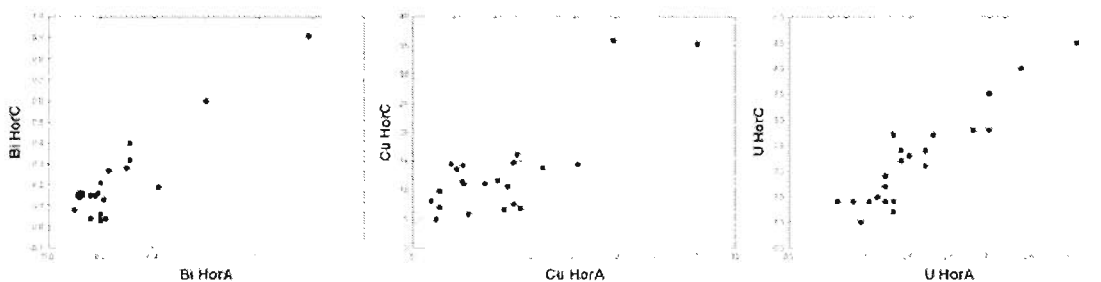
Además es necesario recordar que las muestras corresponden alejados de zonas de influencia humana, pudiendo solamente influir la deposición atmosférica de largo transporte.

El siguiente paso es analizar la asociación geoquímica entre horizontes de suelo, ya que la correlación entre elementos puede ser útil para mostrar semejanzas o divergencias en su origen o comportamiento (Baize and Sterckeman, 2001). Dada la baja cantidad de muestras, es necesario elaborar en un principio scatterplots para ser integrados con un análisis de correlación de Pearson, de manera que los resultados de este análisis puedan ser corroborados con el comportamiento real de los datos, y así evitar falsas interpretaciones con el mero análisis estadístico (Reimann et al., 2000). La asociación de concentraciones entre los horizontes A y C para algunos elementos de interés ambiental se presenta en la Tabla 23, y algunos scatterplots se presentan en la Figura 47.

**Tabla 23.** Valores de r para pruebas de correlación de Pearson entre concentraciones de un elemento particular en los horizontes A y C.

	<b>Ag</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Be</b>	<b>Bi</b>	<b>Ca</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ga</b>	<b>Hg</b>	<b>K</b>
r-value	0.44	0.46	0.65	0.69	0.74	0.91	0.49	0.73	0.8	0.65	0.8	0.63	0.64	n.s.	0.69
	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>P</b>	<b>Pb</b>	<b>Rb</b>	<b>S</b>	<b>Sb</b>	<b>Sn</b>	<b>Sr</b>	<b>Tl</b>	<b>U</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>
r-value	n.s.	0.56	0.44	0.76	n.s.	n.s.	0.69	0.43	0.66	0.82	0.48	0.61	0.92	0.75	0.61

n.s. No significativa para un valor de p de 0.05



**Figura 47.** Scatterplots de algunos elementos con correlaciones significativas entre los horizontes A y C de suelos del Altiplano Potosino.

El análisis de correlaciones mostró que el 85% de los elementos presentan una asociación estadísticamente significativa entre horizontes de suelo, indicando que el material parental tiene influencia sobre las concentraciones en suelos superiores, aunque



en muchos casos esta influencia es menor al 50% (calculando la  $r^2$ ). Esto indica la presencia de otros factores determinantes en las concentraciones de horizontes A, pudiendo ser desde procesos edáficos hasta ciclos biogeoquímicos. Los resultados para mercurio, plomo y fósforo llaman la atención, ya que no se observó relación entre material parental y suelos superiores. Estos elementos pueden tener un aporte antropogénico de fuentes diversas, pero dado el diseño de muestreo, el aporte humano debe de ser mínimo y probablemente inevitable, por lo que los resultados tal vez no reflejen el valor de fondo original, pero si un estimado lo más cercano posible.

Posteriormente se realizó un análisis de correlación entre elementos químicos, validado nuevamente mediante scatterplots. Los resultados de algunos elementos se presentan en la Tabla 24. Se pueden apreciar algunas asociaciones lógicas, como las asociadas a elementos relacionados por las mineralizaciones presentes en la región (ej. Ag-Pb-Zn, Hg-Sb, etc.), y que se ven reflejadas para ambos horizontes de suelo. Algunas otras son asociaciones geoquímicas características, como Cd-Zn o U-K-Th (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

**Tabla 24.** Elementos con asociaciones significativas en el análisis de correlación de Pearson para los horizontes A y C de suelos en el estudio nacional. ( $p < 0.05$ ).

Horizonte A	
<b>Ag</b>	Hg, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn
<b>As</b>	Bi, Cu
<b>Cd</b>	Hg, Ag, Bi, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn
<b>Hg</b>	Ag, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb
<b>Pb</b>	Ag, Bi, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Tl, W, REE
Horizonte C	
<b>Ag</b>	Hg, Bi, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn, Zn, REE
<b>As</b>	Bi, S, Sr
<b>Cd</b>	Bi, Co, Cu, Ni, S, Zn
<b>Hg</b>	Ag, Sn, Tl, REE
<b>Pb</b>	Ag, Be, Bi, Cs, Cu, Fe, Tl, W, Zn, REE

Al comparar los resultados de la escala nacional con otros valores de estudios a gran escala en Norteamérica (Tabla 25), es posible observar que no existe una gran diferencia entre las medianas de los elementos en el Altiplano Potosino y las del proyecto nacional de valores de fondo, por lo que las primeras parecen ser un buen reflejo de las segundas. Únicamente algunos elementos de interés ambiental y relacionados con el panorama



geoquímico del Altiplano (Ag, As, Cd y Zn) presentan concentraciones mayores, mientras que el resto presentan concentraciones similares o ligeramente menores a los valores nacionales.

**Tabla 25.** Valores de mediana, máximo y mínimo de concentraciones de algunos elementos potencialmente tóxicos en suelos de la región comparados contra valores de referencia ambientales de distintos países. Datos en mg/kg

Elemento	Min <sup>a</sup>	Max <sup>b</sup>	M <sup>c</sup>	MMex <sup>d</sup>	MNA <sup>e</sup>
Ag	0.04	0.67	0.15	0.10	<1
As	2.5	27.0	7.3	5.0	5.00
Cd	0.15	1.31	0.51	0.16	0.20
Co	3.0	11.2	6.6	9.4	7.10
Cr	17.0	118.0	40.0	40	27.00
Cu	7.3	40.2	15.2	16.3	12.70
Hg	0.01	0.37	0.04	0.05	0.03
Ni	6.1	22.4	13.2	15	13.80
Pb	9.0	43.7	18.1	18.6	19.00
Tl	0.29	0.99	0.560	0.58	0.50
V	26.0	73.0	43.5	75	55.00
Zn	31.0	157.0	78.0	70	56.00

<sup>a,b,c</sup> valores mínimo, máximo y mediana en horizonte A de suelos en la región Catorce-Matehuala; <sup>d</sup> MMex: mediana en horizonte A de suelos no impactados de México (Chiprés et al., 2007); <sup>e</sup> MNA: mediana en horizonte A de suelos no impactados en USA-Canada (Smith et al., 2005).

Sin embargo, una simple comparación de medianas parece no dar mucha información sobre una anomalía geoquímica en el Altiplano, pero los valores máximos pueden proporcionar más información al respecto, al representar potenciales outliers y por lo tanto ser indicio de poblaciones superpuestas a la población de fondo. Más de la mitad de los elementos de la Tabla 25 presentan concentraciones naturales máximas por arriba de los promedios, a excepción del Co, Ni, Tl y V que presentan concentraciones similares o no muy por encima a los valores promedio, lo cual también es de interés en caso de que se tratasen de anomalías por deficiencia de elementos químicos. Algo importante de resaltar es que los puntos de muestreo no corresponden a litologías poco usuales, en general son aluvión y calizas, por lo que los valores obtenidos reflejan una influencia geoquímica en los suelos por factores naturales ajenos al meramente litológico, como lo pueden ser las mineralizaciones presentes en el Altiplano y en las cuales se ven involucrados la mayoría de los elementos con valores máximos por encima del promedio



nacional. Por lo tanto, desde el punto de vista nacional, el Altiplano Potosino presenta anomalías geoquímicas causadas por factores regionales,

## **7.2 Representación geoquímica a escala nacional**

En las Figuras 48 a 51 se presenta un ejemplo de representación gráfica de los horizontes A y C para arsénico y mercurio, y en las Figuras 52 y 53 un ejemplo para estos mismos elementos para el transecto nacional GLP. El horizonte A presenta mayores concentraciones de As al norte y centro de la celda, correspondiente a los distritos mineros de Catorce, Charcas y Ahualulco, mientras que en las zonas Este y Oeste se obtuvieron concentraciones más bajas. Incluso, la zona Este presenta las concentraciones más bajas para este elemento (2.5 – 4.0 mg/kg), lo cual es de esperarse debido a que es una zona sin mineralizaciones conocidas y cuyos valores están acordes con lo reportado para valores de fondo nacionales en suelos superficiales (5 mg/kg). El rango de 2.5 a 11.0 mg/kg predomina en la mayor parte de la celda de estudio. Por su parte, el horizonte C presenta un rango de concentraciones más amplio, y en general concuerda con lo observado en suelos superficiales, al predominar en la mayor parte de la celda un rango de 5.6 a 13 mg/kg. Nuevamente se acentúan las altas concentraciones en la zona norte del Altiplano, sobre el distrito minero de Catorce, con valores de hasta 56 mg/kg. Así mismo y a diferencia de lo observado en el horizonte A, aparece una pequeña anomalía en suelos profundos de la zona Este, que después de ser analizada a detalle corresponde a una muestra con una concentración de 13.5 mg/kg y la cual cae dentro del rango reportado para rocas calizas (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Una situación más complicada se presenta con el mercurio, en donde se puede observar una distribución heterogénea en el área de estudio. A pesar de esto, es posible observar que los valores más elevados se localizan alrededor de la zona minera de Catorce, poniendo en evidencia (al igual que los dos elementos anteriores), la influencia geoquímica regional que tiene esta zona sobre el panorama geoquímico del Altiplano Potosino. Una vez más se observa un punto con aparente valor elevado al centro de la celda, pero su concentración exacta es de 0.093 mg/kg, el cual está muy por debajo de los valores observados en Catorce (hasta 0.37 mg/kg).

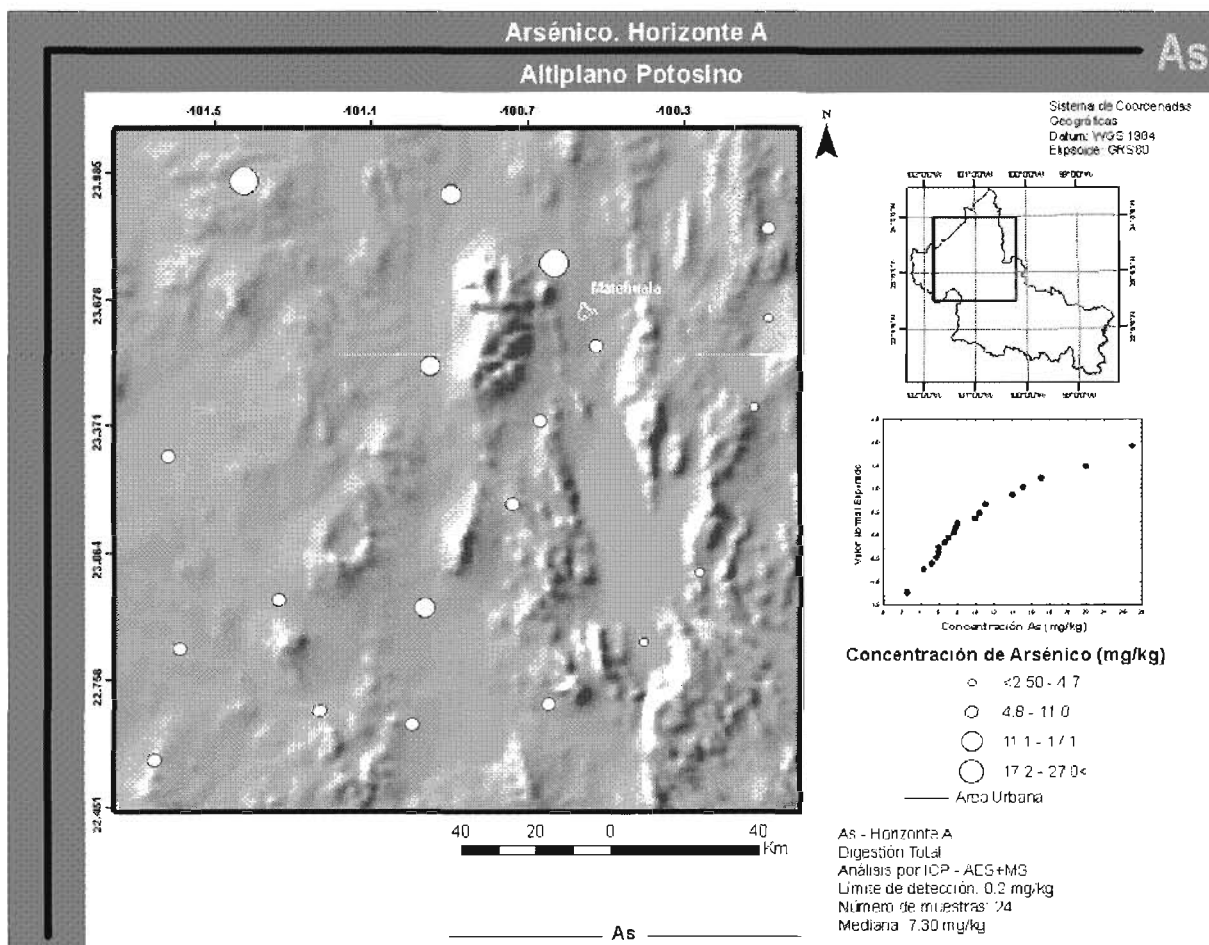


Figura 48. Carta geoquímica de arsénico en el horizonte A de suelos en el Altiplano Potosino.

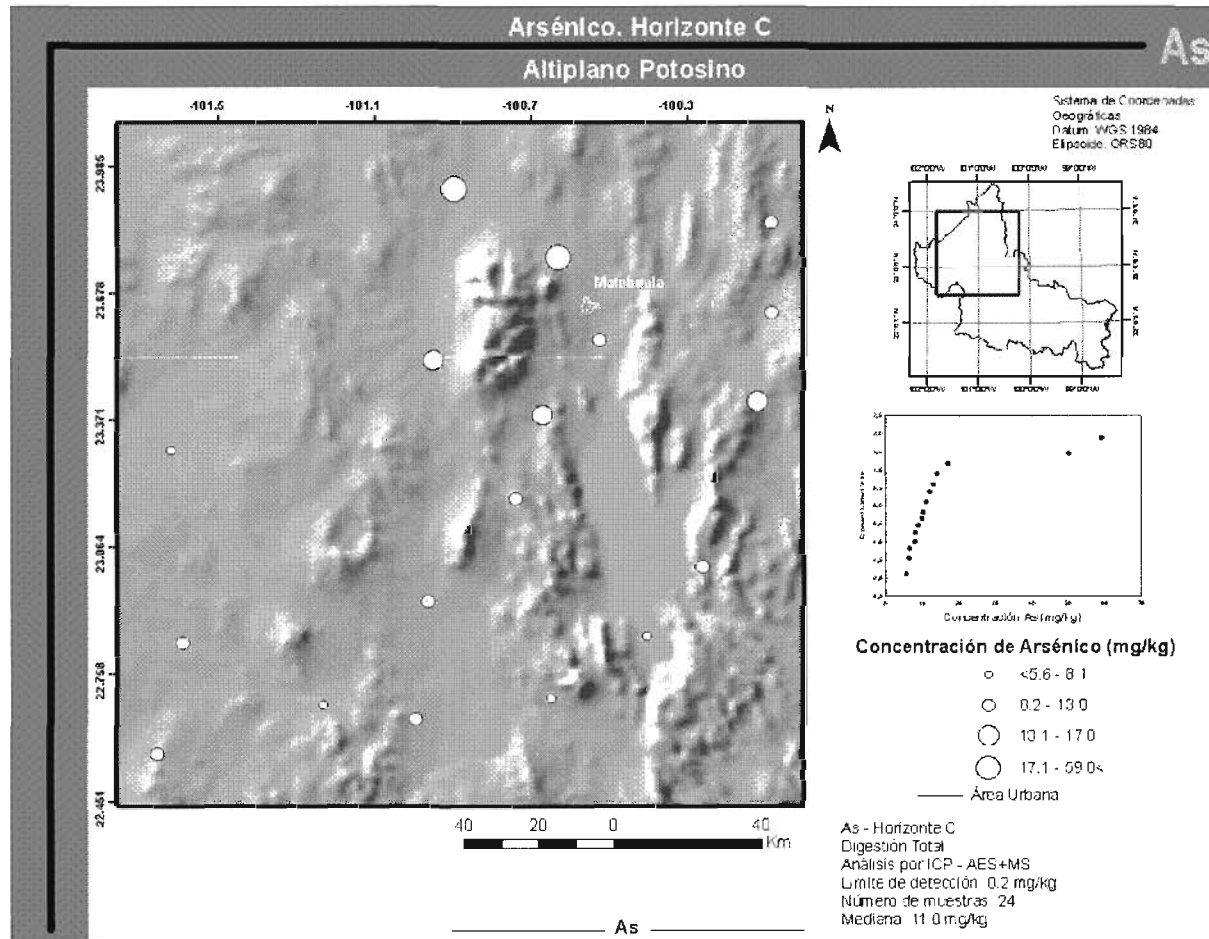


Figura 49. Carta geoquímica de arsénico en el horizonte C de suelos en el Altiplano Potosino.



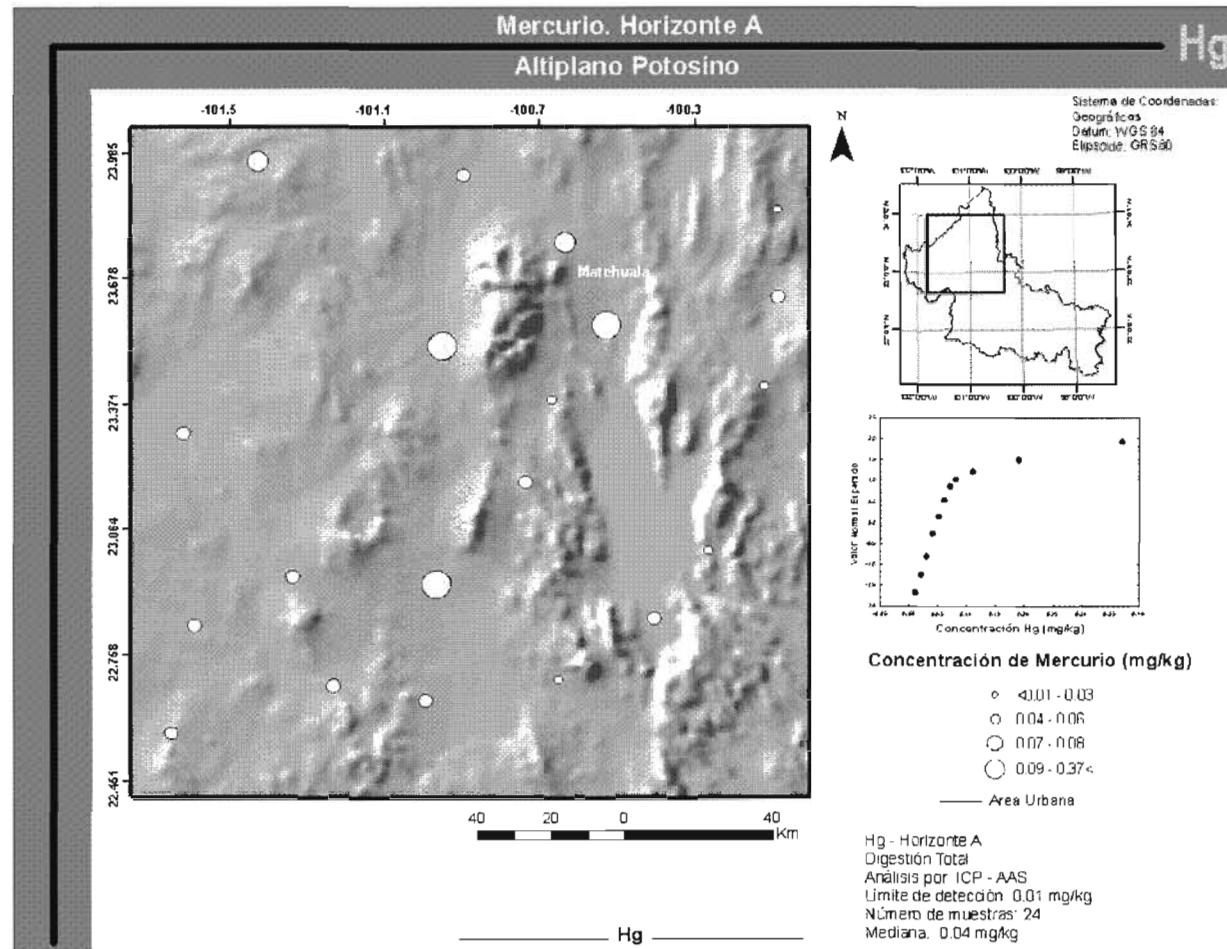


Figura 50. Carta geoquímica de mercurio en el horizonte A de suelos en el Altiplano Potosino.

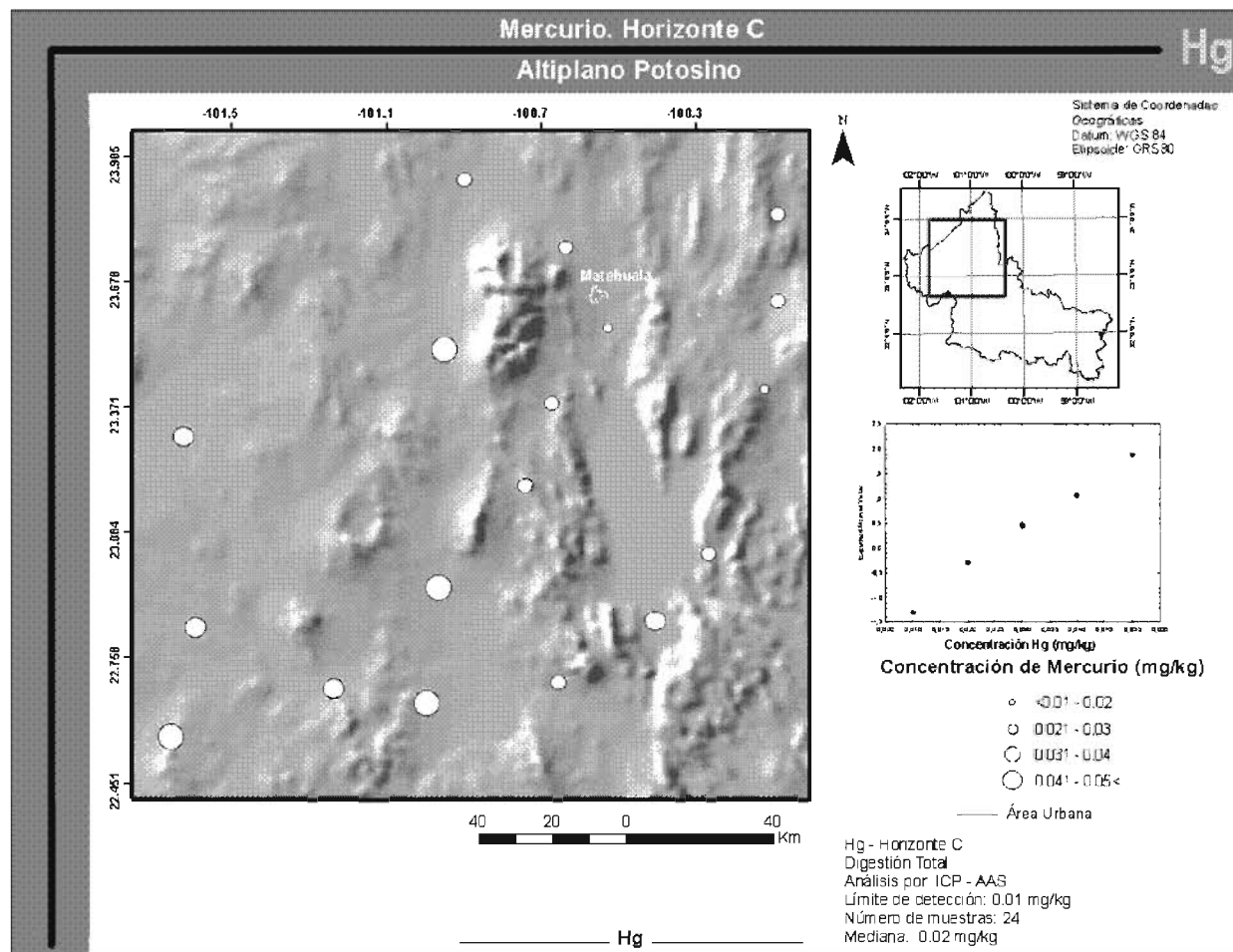


Figura 51. Carta geoquímica de mercurio en el horizonte C de suelos en el Altiplano Potosino.

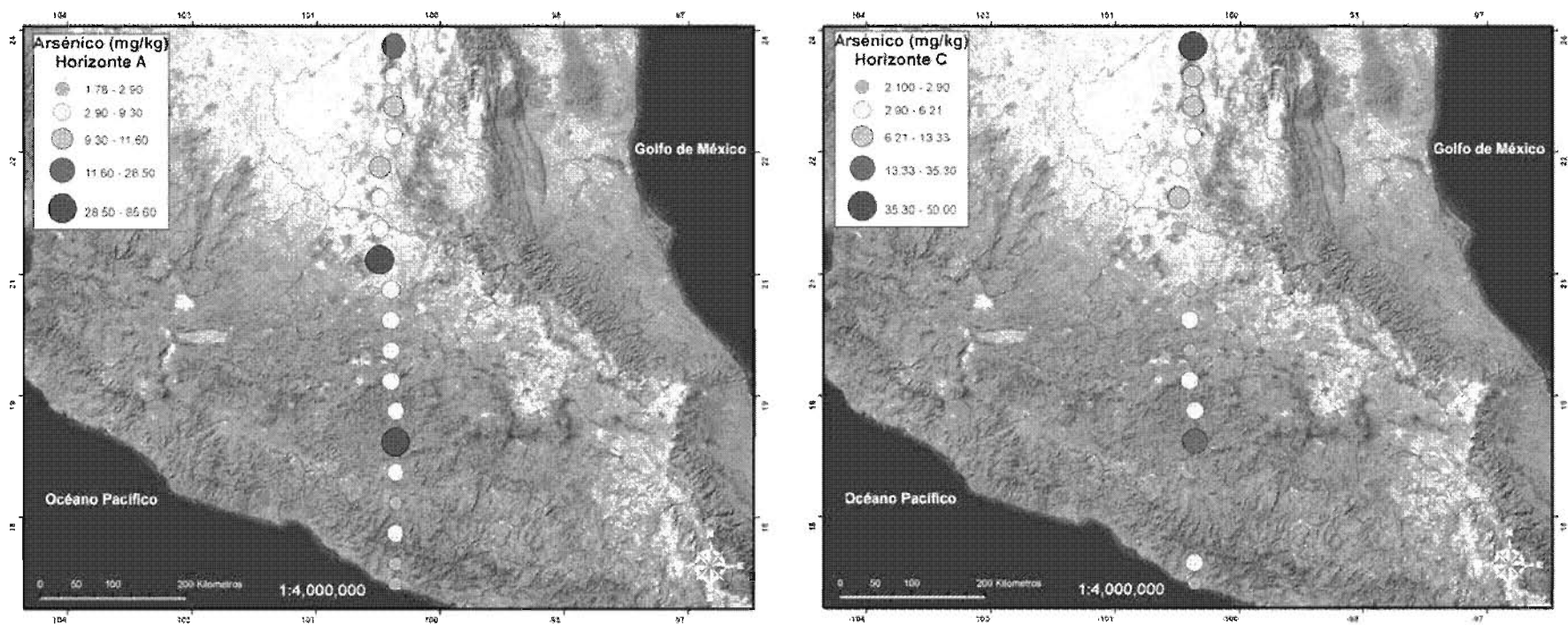


Figura 52. Distribución geoquímica de arsénico en el horizonte A y C de suelos en el piloto de la fase nacional.

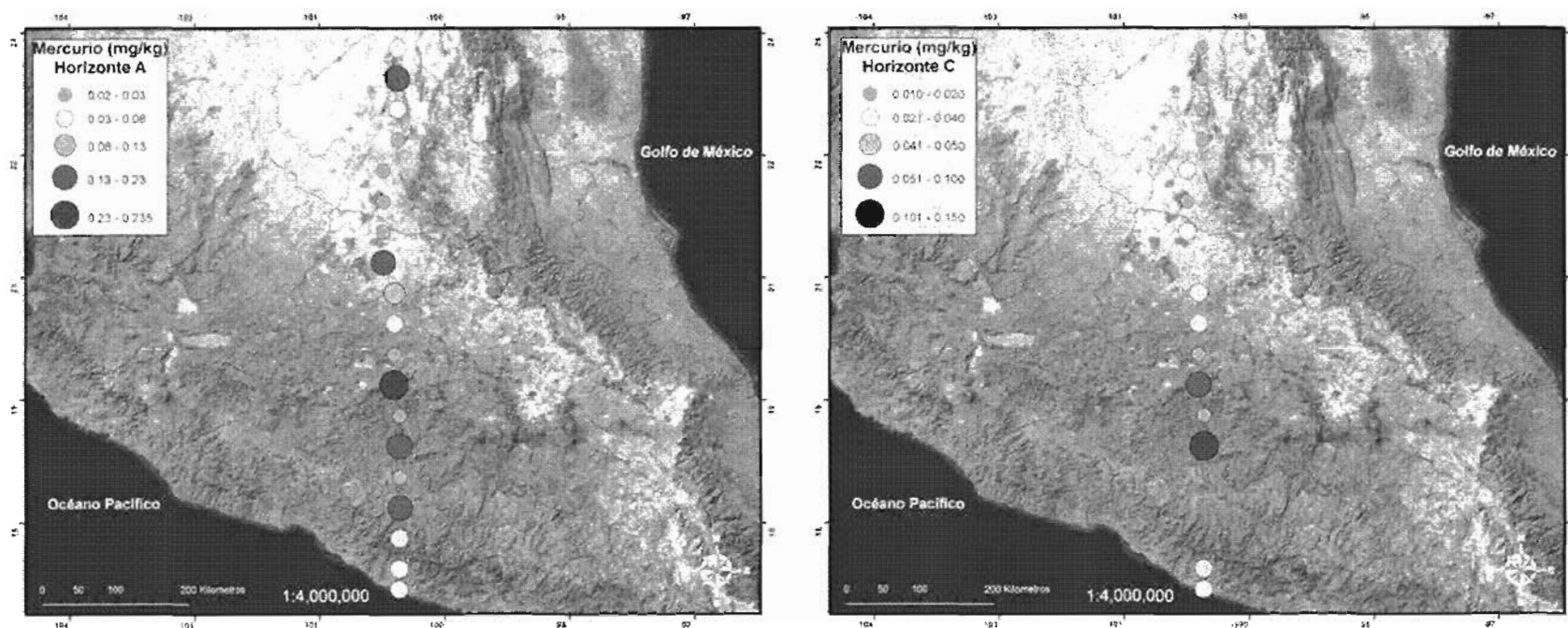


Figura 53. Distribución geoquímica de mercurio en el horizonte A y C de suelos en el piloto de la fase nacional.



Cabe recordar que los rangos de concentración fueron establecidos mediante los boxplots, por lo que una verdadera diferenciación entre valor de fondo y anomalía solo será posible mediante un análisis más detallado. El panorama del horizonte C es muy distinto a lo observado en suelos superiores, al no ser posible identificar los patrones de distribución antes mencionados. Las mayores concentraciones relativas se obtienen en el suroeste de la celda, mientras que en Catorce prácticamente desaparecen los patrones asociados a este sitio minero. Es necesario que el rango de concentraciones en mucho menor en este horizonte, y por lo que se observa en la gráfica de distribución normal, los resultados presentan variaciones muy pequeñas entre ellos, lo que podría ser indicio de una distribución homogénea de este elemento en suelos profundos. Cabe mencionar que el valor más elevado corresponde a un punto de muestreo cercano a la zona de Catorce. El panorama del horizonte C para mercurio hace difícil encontrar una explicación para lo observado en suelos superiores, donde las causas de un posible enriquecimiento abarcan desde ciclos biogeoquímicos hasta posible deposición atmosférica por partículas de largo alcance (ej. producidas por las actividades mineras en el Altiplano durante cientos de años).

El panorama del piloto nacional (impulsado y apoyado a partir del trabajo realizado en el Altiplano), presenta un comportamiento similar al observado a escala nacional, con los mayores valores en la zona de Catorce. Cabe resaltar un comportamiento similar del mercurio, alto en horizonte A y menor en horizonte C.

### **7.3 Valores de fondo nacionales y anomalías regionales**

A partir de las cartas geoquímicas presentadas, es posible tener un panorama de la distribución de los elementos en el Altiplano Potosino. Sin embargo, es difícil establecer a partir de ellas los rangos de fondo que representan la concentración natural o "normal" de los elementos para así poder identificar anomalías regionales. Para lograr este objetivo, es necesario un análisis más detallado como el que se obtiene a partir del EDA-SDA, que involucra un análisis estadístico y espacial de los datos. No obstante, dada la poca cantidad de datos obtenidos en esta escala, el análisis EDA-SDA ve limitado su potencial, a pesar de que fue posible identificar los rangos de fondo y las anomalías regionales. Dadas estas limitantes, no se considera adecuado explicar con detalle la aplicación del



EDA-SDA, ya que en los dos capítulos siguientes se presentará su total aplicación y efectividad.

En este caso, a partir del análisis de los datos del Altiplano se pudieron establecer los grupos de fondo (Tabla 26) para los elementos presentados en las cartas anteriores. Sin embargo, estos valores solo podrán ser comprobados o definidos con mayor precisión una vez realizada la cartografía del resto del territorio nacional.

**Tabla 26.** Rangos de fondo para cuatro EPT's calculados en la escala nacional del Altiplano Potosino. Datos en mg/kg

Elemento	Rango de fondo
Arsénico	<2.5 - 11
Cadmio	<0.1 – 0.8
Mercurio	<0.01 -0.1
Plomo	<9 -20



## CAPÍTULO 8: RESULTADOS ESCALA REGIONAL, ESTUDIO DE LINEAS BASE AMBIENTALES EN CATORCE-MATEHUALA, SLP.

### 8.1 Estadísticas básicas e influencia por geología y tipo de suelo

Una vez definidas las anomalías regionales, estas pueden ser objeto de estudios más detallados y con fines específicos. Dentro del estudio a escala regional se colectaron 88 muestras de perfiles de suelo provenientes de diversas litologías y tipos de suelo. En la Tabla 27 se presenta la distribución de estas muestras, donde es posible observar una predominancia de calizas-rendzinas y aluvión-xerosol. A partir de la base de datos generada con los resultados de concentración se calcularon las estadísticas descriptivas (descritas en el capítulo 5) por horizonte de suelo (A y C) para cada elemento, las cuales se presentan en la Tabla 28. Así mismo se elaboraron los boxplot correspondientes y se agruparon por litología (horizontes A y C) y tipo de suelo (horizonte A), de los cuales algunos se presentan en las Figuras 54 y 55 respectivamente.

**Tabla 27.** Número de muestras colectadas en la celda regional por tipo de suelo y litología.

Tipo de suelo	N	Litología	N
Rendzina	24	Caliza	35
Litosol	11	Lutita	5
Xerosol	28	Aluvión	44
Xerosol Gypsico	14	Ígnea	4
Regosol	9		
Otros	2		
Total	88		88

Al comparar las medianas de la Tabla 28 y los boxplot de la Figura 54, se puede observar a simple vista que su valor es mayor en el horizonte A que en el C para la mayoría de los elementos (los rangos de estos últimos fueron establecidos a una misma escala para facilitar la comparación). De igual manera, en los boxplots se pueden apreciar diferencias entre las concentraciones de elementos de acuerdo al material parental, como el caso de mayores concentraciones de As y Cr en lutitas e ígneas o de Pb, Tl y Zn en rocas ígneas. Para el caso de los tipos de suelo de la Figura 55 se pueden apreciar menores concentraciones para varios de los elementos en rendzinas y xerosoles gypsicos.



**Tabla 28.** Estadísticas descriptivas de los horizontes A y C en la escala regional (N=88). Las concentraciones se expresan en mg/kg (excepto en donde se indique).

Elemento	Horizonte A					Horizonte C				
	MA <sup>a</sup>	M <sup>b</sup>	Min <sup>c</sup>	Max <sup>d</sup>	MAD <sup>e</sup>	MA	M	Min	Max	MAD
Ag	1.14	0.32	0.04	14.75	0.19	0.25	0.06	0.01	6.97	0.04
Al (%)	1.87	1.84	0.15	3.2	0.48	0.94	0.7	0.01	3.95	0.43
As	43.03	22.4	4	324	9.5	33.48	14	1	351	8
Ba	171.02	140	20	1160	30	123.86	70	10	1010	40
Be	0.97	0.9	0.05	2.15	0.26	0.54	0.34	0.02	3.96	0.21
Bi	1.56	0.36	0.07	35.2	0.13	0.6	0.12	0.01	12.1	0.09
Ca (%)	13.19	14.45	0.17	25	3.3	19.11	21.5	0.03	25	3.5
Cd	1.3	0.8	0.18	10.35	0.24	0.53	0.34	0.01	4.97	0.17
Ce	31.83	29.8	1.31	69	6.4	18.12	11.98	0.06	107	8.27
Co	6.05	5.75	0.6	29.3	1.1	4.59	4.5	0.1	14.5	1.5
Cr	11.94	12	1	48	2.5	9.67	7	0.5	128	4
Cs	1.89	1.37	0.18	20.2	0.47	1.51	0.93	0.02	8.05	0.55
Cu	44.96	21.3	6.8	828	8.35	22.74	9.45	1.6	383	5.55
Fe (%)	1.45	1.45	0.1	4.07	0.36	0.91	0.67	0.01	5.16	0.49
Ga	4.89	4.53	0.41	9.11	1.21	2.43	1.64	0.02	12.75	1.09
Hf	0.24	0.21	0.04	0.68	0.07	1.27	0.08	0.01	101	0.04
Hg	0.99	0.13	0.01	24.9	0.08	0.27	0.03	0.01	15	0.02
In	0.05	0.04	0	0.57	0.01	0.02	0.01	0.01	0.2	0.01
K (%)	0.35	0.31	0.03	0.87	0.1	0.17	0.12	0.01	0.63	0.07
La	15.48	15.35	0.6	29.7	3.6	9.12	6.2	0.1	59.3	4.05
Li	10.24	9.1	0.7	32	2.9	7.74	6.3	0.1	30.9	3.9
Mg (%)	0.5	0.43	0.03	2.03	0.16	0.38	0.28	0.01	6.24	0.13
Mn	406.34	388	27	1560	98.5	197.09	145	2.5	850	84
Mo	1.23	0.89	0.09	8.2	0.41	1.41	0.79	0.05	17.3	0.5
Na (%)	0.03	0.02	0.01	0.64	0.01	0.05	0.03	0.01	0.56	0.01
Nb	2.23	2.25	0.34	4.78	0.78	0.99	0.68	0.02	4.66	0.51
Ni	15.16	14.55	1	54.8	4.9	10.01	5.5	0.1	46.6	3.5
P	552.73	535	90	1540	130	316.14	200	30	5090	80
Pb	61.38	25.2	5.3	1140	10.75	17.3	6.6	0.3	469	4.2
Rb	18.98	16.6	1.8	41.9	4.7	10.31	6.25	0.1	47.6	3.9
S (%)	0.94	0.07	0.01	10	0.02	1.6	0.1	0.01	10	0.07
Sb	21.29	2.23	0.52	1390	1.34	7.63	1.1	0.13	391	0.64
Sc	2.61	2.55	0.6	6.4	0.8	2.16	1.6	0.1	8.6	0.65
Se	1.2	1.1	0.6	2.4	0.2	0.87	0.8	0.4	3.7	0.2
Sn	2.14	1.4	0.2	26.6	0.4	0.92	0.4	0.1	13.8	0.2
Sr	477.13	223	11	4440	124.25	755.21	434.5	7.2	4990	228.5
Te	0.08	0.05	0.01	1.1	0.01	0.11	0.07	0.01	0.78	0.03
Th	1.48	1.2	0.2	8.1	0.5	1.46	0.7	0.1	12.7	0.5
Tl	0.21	0.18	0.02	0.74	0.05	0.14	0.1	0.01	0.85	0.06
U	0.62	0.52	0.02	5.39	0.12	0.64	0.57	0.02	2.17	0.17
V	19.95	18.5	2	43	5.5	16.71	13	0.5	107	7
W	1.54	0.19	0.06	101	0.06	0.4	0.19	0.02	5.23	0.09
Y	14.01	13.88	0.72	30.3	2.9	8.83	6	0.05	71.3	3.44
Zn	83.95	65	7	506	19	42.8	28	1	434	16.5
Zr	8.13	6.8	1.9	26.6	2.55	5.26	2.85	0.25	37.8	1.45

<sup>a</sup> MA: media aritmética; <sup>b</sup> M: mediana; <sup>c</sup> Min: valor mínimo; <sup>d</sup> Max: valor máximo; <sup>e</sup> MAD: desviación absoluta de la mediana.

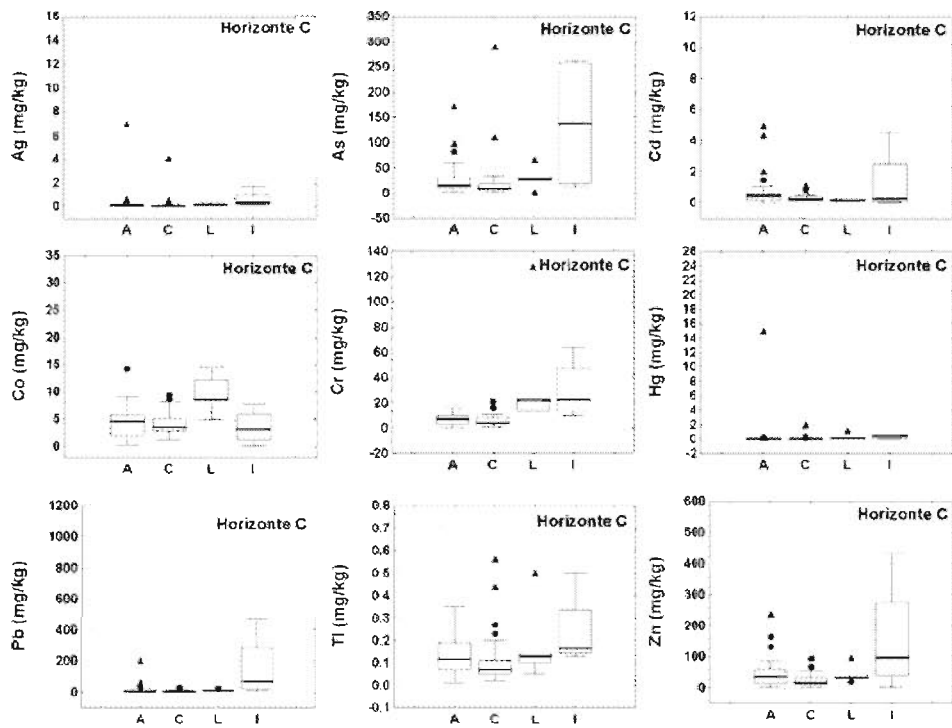




Sin embargo, para establecer una diferencia significativa entre grupos e incluso entre horizontes, es necesario emplear pruebas estadísticas de comparación, tales como la prueba de Mann-Whitney para comparar las concentraciones entre horizontes y la prueba de Kruskal-Wallis para las muestras agrupadas por litología (horizonte A y C) y tipo de suelo (horizonte A). Los resultados se muestran en la Tabla 29, y en ellos se puede observar que la prueba de Mann-Whitney establece una diferencia entre suelos superiores y profundos, lo cual indicaría un posible enriquecimiento de casi todos los elementos hacia la superficie, ya sea por causas naturales (pedogénesis, ciclos biogeoquímicos, etc.) o antropogénicas (deposición atmosférica, contaminación por fuentes fijas).

Entre los grupos litológicos existen diferencias significativas en el horizonte C que se pueden atribuir a elementos asociados con mineralizaciones regionales (Ag, Cu, Pb, Sb y Zn) o asociados a litologías específicas (ej. Ca en calizas). La explicación de los resultados de la prueba estadística en el horizonte A es más compleja, ya que influye tanto el material parental como el tipo de suelo y posibles factores externos.

De los 45 elementos en el horizonte A, 21 presentan diferencias entre litologías contra 34 relacionados con el tipo de suelo, indicando una mayor influencia de este factor sobre la geoquímica regional. Son pocos los elementos en horizontes superiores que no se ven influenciados a nivel regional por el tipo de suelo, varios de ellos de interés ambiental (ej. As, Ba, Cd, Pb, Sb, Se). La razón puede ser la presencia de algunas fuentes antropogénicas asociadas a la dispersión de estos elementos en suelos superficiales, principalmente la urbanización y las actividades minero-metalúrgicas históricas y recientes en el centro y norte de la región. Esto se puede ver reflejado en la presencia de outliers en los boxplots de los horizontes A.

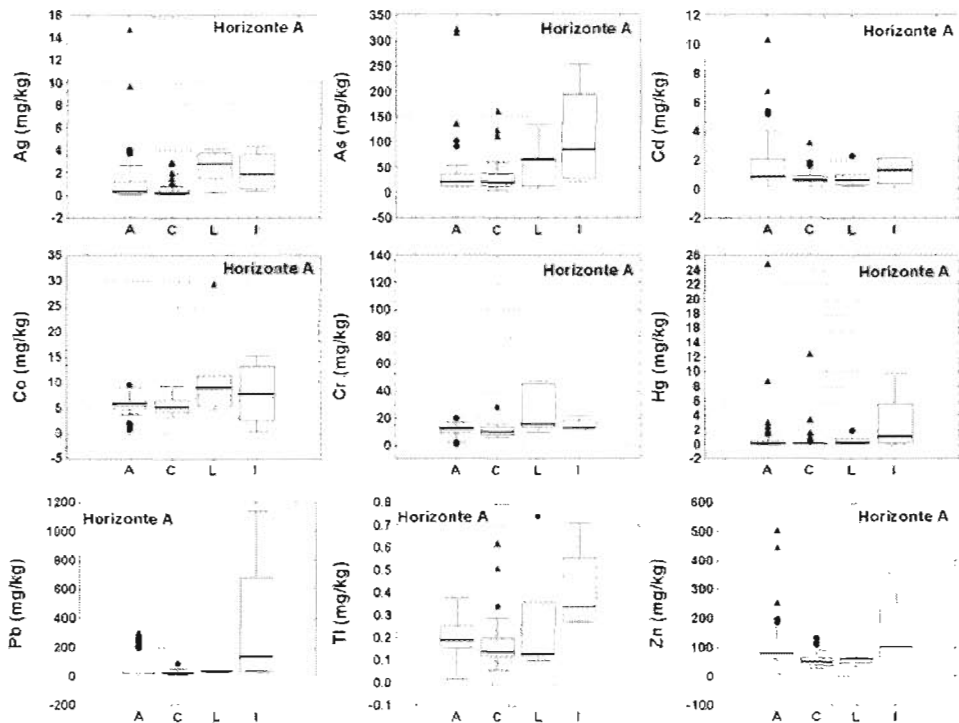


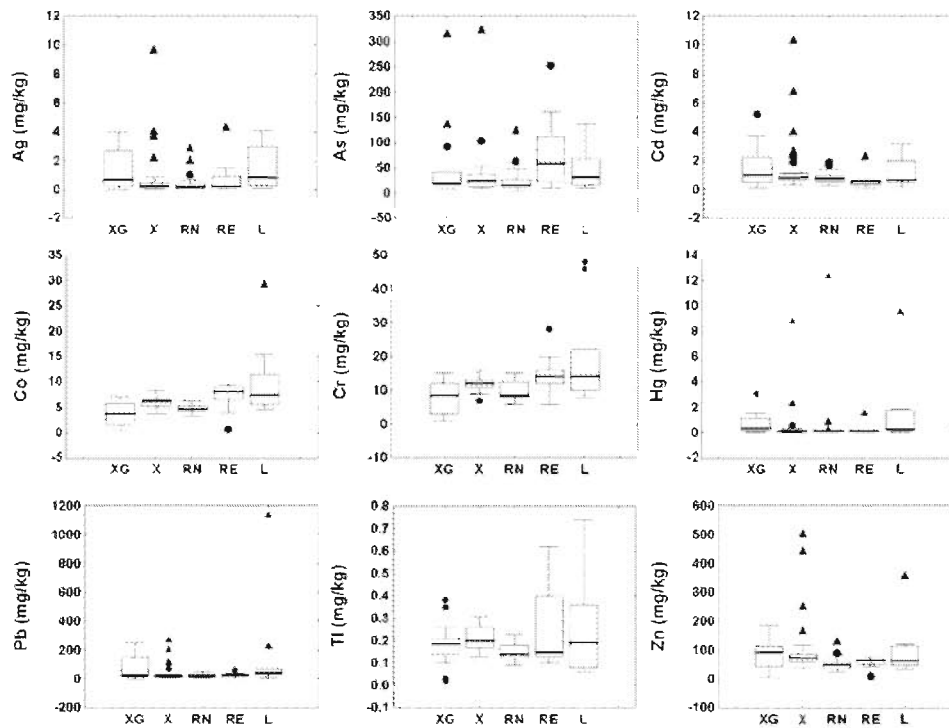
**Figura 54.** Boxplot de 9 elementos agrupados por litología en los horizontes A y C del proyecto regional. (A-aluvi3n; C-caliza; L-lutita e l-3gneas).



## Jorge Arturo Chiprés de la Fuente

### Cartografía Geoquímica Multiescalar de Valores de Fondo y Líneas Base en el Altiplano Potosino, SLP, México.





**Figura 55.** Boxplot de 9 elementos agrupados por tipo de suelo en el horizonte A del proyecto regional. (XG-xerosol gypico; X-xerosol, RN-rendzina; RE-regosol; L-litosol).

## 8.2 Asociaciones Geoquímicas (correlaciones y análisis de factores)

Una herramienta estadística muy útil para analizar los datos obtenidos en este tipo de estudio son las asociaciones geoquímicas, ya que la comparación y correlación entre elementos puede ser útil para mostrar semejanzas o divergencias en su origen o comportamiento (Baize and Sterckeman, 2001). En primer lugar se elaboraron scatterplots para ser integrados con un análisis de correlación de Pearson (después de log transformar los datos). La finalidad es evaluar la asociación de concentraciones de elementos individuales entre los horizontes A y C (Tabla 30 y Figura 56, se muestran únicamente los resultados de algunos elementos), así como buscar asociaciones geoquímicas a nivel regional.



**Tabla 29.** Valores de p para pruebas de comparación no paramétricas aplicadas a los datos agrupados por horizontes, litologías y tipos de suelo.

	Entre horizontes A y C <sup>a</sup>	Horizonte A <sup>b</sup>		Horizonte C <sup>b</sup>
		Entre litologías	Entre tipos de suelo	Entre litologías
Ag	0.00	0.00	0.08	0.00
Al	0.00	0.05	0.01	0.01
As	0.00	0.16	0.07	0.03
Ba	0.00	0.13	0.21	0.05
Be	0.00	0.97	0.02	0.00
Bi	0.00	0.33	0.45	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	0.00	0.10	0.05	0.01
Ce	0.00	0.05	0.00	0.00
Co	0.00	0.26	0.00	0.02
Cr	0.00	0.02	0.00	0.00
Cs	0.00	0.00	0.01	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.05	0.00	0.00
Ga	0.00	0.19	0.01	0.01
Hf	0.00	0.00	0.02	0.00
Hg	0.00	0.11	0.00	0.05
In	0.00	0.10	0.01	0.01
K	0.00	0.00	0.00	0.00
La	0.00	0.04	0.00	0.00
Li	0.00	0.02	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.15	0.00	0.07
Mo	0.34	0.03	0.03	0.11
Na	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb	0.00	0.08	0.00	0.01
Ni	0.00	0.16	0.00	0.00
P	0.00	0.01	0.00	0.00
Pb	0.00	0.02	0.06	0.00
Rb	0.00	0.05	0.00	0.00
S	0.17	0.00	0.00	0.00
Sb	0.00	0.07	0.10	0.01
Sc	0.00	0.14	0.00	0.00
Se	0.00	0.14	0.25	0.54
Sn	0.00	0.06	0.00	0.02
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00
Te	0.07	0.14	0.02	0.00
Th	0.00	0.04	0.00	0.00
Tl	0.00	0.00	0.03	0.09
U	0.35	0.04	0.55	0.10
V	0.00	0.34	0.00	0.03
W	0.72	0.34	0.96	0.79
Y	0.00	0.82	0.00	0.02
Zn	0.00	0.00	0.00	0.02
Zr	0.00	0.04	0.25	0.00

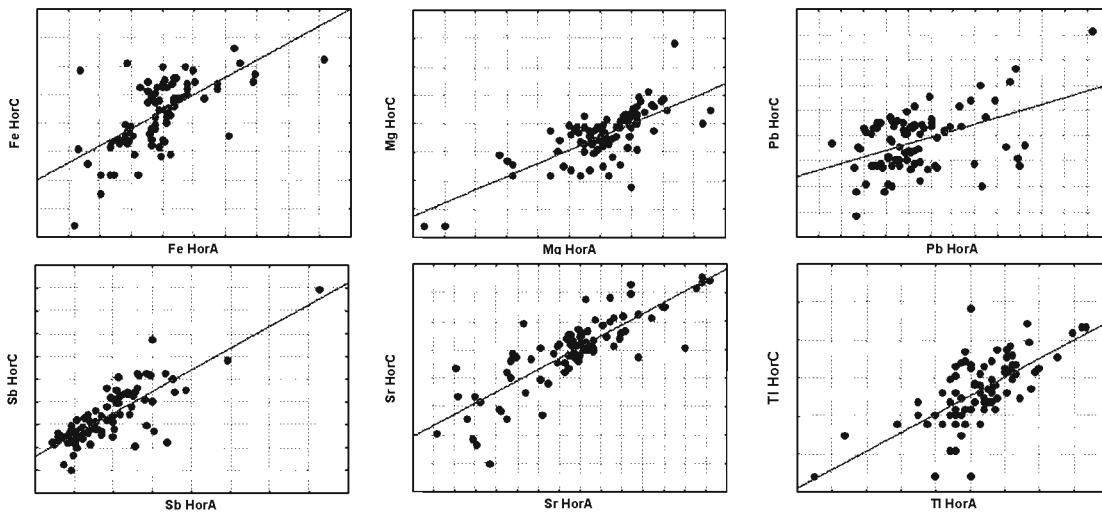
<sup>a</sup> Prueba de Mann-Whitney aplicada a los grupos de datos; <sup>b</sup> Prueba de Kruskal-Wallis aplicada a los grupos de datos. En negritas, valores de  $p > 0.05$  que indican diferencia significativa entre los grupos



**Tabla 30.** Valores de r para pruebas de correlación de Pearson entre concentraciones de un elemento particular en los horizontes A y C.

r-value	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hg	K
	0.6	0.51	0.52	0.57	0.58	0.61	0.61	0.47	0.46	0.61	0.67	0.64	0.56	0.54	0.59
r-value	Mg	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Se	Sr	Tl	U	V	Zn
	0.73	0.65	0.72	0.41	0.3	0.47	0.63	0.77	0.81	n.s	0.83	0.67	0.64	0.5	0.59

n.s. No significativa para un valor de p de 0.05.



**Figura 56.** Scatterplots de concentraciones de Fe, Mg, Pb, Sb, Sr y Tl en el horizonte A contra sus respectivas concentraciones en el horizonte C para suelos de la región.

El siguiente paso fue elaborar un análisis de factores para un grupo de 20 elementos. Este método está basado en la estructura de correlación de las variables y puede ser usado para explorar grupos definidos de datos (no muy grandes para no perder poder y facilitar la interpretación de resultados, Reimann et al., 2002). El objetivo es identificar estructuras multivariadas, pudiendo revelar la presencia de algunos procesos geoquímicos importantes. Dado su buen ajuste para detectar estructuras comunes en los datos, es la técnica multivariada más útil en estudios geoquímicos (Reimann et al., 2002). Es necesario reconocer que el análisis de factores puede verse afectado por la presencia de outliers, por lo que requiere que cada variable tenga una distribución normal, y que todo el grupo de datos presente una distribución normal multivariada. Por tal razón se emplearon los datos con mejor distribución estadística, realizando una previa remoción de outliers identificados mediante el uso de los box-plots y sustituidos por los valores de



mediana (van Helvoort et al., 2005). El método de rotación fue varimax y el número de factores fue seleccionado en base al mayor porcentaje de varianza explicada, siendo el criterio mínimo establecido >70%, y empleando el scree plot (número de factores vs. varianza explicada) como herramienta de apoyo. La Tabla 31 presenta los factores y sus cargas para los horizontes A y C.

**Tabla 31.** Cargas de factor para el análisis\* de factores de 20 elementos en el horizonte A y C de suelos de la región.

	Horizonte A				Horizonte C			
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Ag	0.17	<b>0.80</b>	0.19	0.10	0.06	<b>0.69</b>	0.49	-0.12
Al	<b>0.62</b>	-0.25	0.30	0.31	0.36	<b>0.81</b>	-0.02	0.33
As	0.39	<b>0.53</b>	0.31	-0.28	-0.22	0.36	0.47	0.24
Ba	<b>0.65</b>	-0.19	0.25	0.39	0.40	<b>0.60</b>	-0.13	0.41
Bi	0.21	0.08	<b>0.76</b>	-0.11	-0.05	<b>0.89</b>	0.06	-0.03
Cd	0.02	0.17	<b>0.82</b>	0.14	0.33	0.37	0.27	0.31
Co	<b>0.80</b>	-0.14	0.34	0.21	<b>0.74</b>	0.40	-0.05	0.11
Cr	<b>0.85</b>	0.04	0.19	0.29	0.50	<b>0.67</b>	0.02	0.27
Cu	0.38	0.01	<b>0.67</b>	0.06	0.26	<b>0.87</b>	0.08	-0.13
Fe	<b>0.92</b>	0.22	0.01	0.08	0.47	<b>0.77</b>	0.11	0.20
Hg	-0.07	<b>0.80</b>	0.01	0.07	0.46	-0.19	<b>0.74</b>	-0.04
K	<b>0.51</b>	-0.28	0.39	<b>0.52</b>	0.23	<b>0.78</b>	-0.15	0.29
Mn	<b>0.72</b>	0.01	0.44	0.36	<b>0.73</b>	0.32	0.05	0.33
Ni	<b>0.87</b>	0.10	0.13	-0.04	<b>0.74</b>	0.31	0.15	0.09
Pb	0.20	<b>0.73</b>	0.38	0.01	0.29	<b>0.81</b>	0.29	0.07
Sb	-0.04	<b>0.86</b>	-0.09	0.17	-0.12	0.26	<b>0.75</b>	0.25
Tl	0.42	0.23	-0.01	<b>0.71</b>	0.26	<b>0.61</b>	0.09	0.45
U	0.15	0.18	0.09	<b>0.85</b>	0.18	-0.01	0.11	<b>0.89</b>
V	<b>0.77</b>	0.33	-0.01	0.01	0.47	<b>0.52</b>	0.16	0.41
Zn	0.39	0.22	<b>0.67</b>	0.28	<b>0.54</b>	<b>0.69</b>	0.20	0.15

\*En negritas, cargas de factor >0.50.

La varianza total explicada por los factores en cada horizonte fue del 73%

De acuerdo a los resultados de correlación en la Tabla 30, la mayoría de los elementos presentan correlaciones significativas entre sus concentraciones en el horizonte A y C, mostrando la influencia del material parental sobre los horizontes superiores (ej. Sb, Sr, Mg, Cu). Sin embargo, la baja correlación de elementos como el Pb, As y Cd indica la influencia de otros factores además del geológico. En las correlaciones y análisis de



factores se pueden apreciar distintas asociaciones tanto en suelos superficiales como profundos. Es necesario mencionar que la mayoría de los outliers removidos para estos análisis corresponden a puntos en zonas de probable impacto humano (ej. fundidoras y minas), donde pudo existir emisión de elementos como As-Cd-Cu-Pb-Zn. Esto lleva a suponer que las asociaciones encontradas corresponden principalmente a procesos naturales. Algunas pueden ser atribuidas a las mineralizaciones de la zona, como es el caso de las polimetálicas Ag-Pb-Cu-Zn y algunos elementos traza asociados a ellas tales como As, Cd y Bi. Las mineralizaciones de Sb-Hg también se hacen evidentes, principalmente en el análisis de factores. Así mismo, están presentes asociaciones comunes de trazas con elementos mayores, tal es el caso entre Cr-Co-Ni-V y Fe, principalmente en los análisis de correlación y en los factores del horizonte A. Esta asociación puede ser relacionada con la adsorción en óxidos de este último elemento (Marques et al., 2004; Myers and Thorbjornsen, 2004, Zhang et al., 2005). Es de extrañar la baja correlación Fe-As, tanto en las correlaciones como en el análisis de factores, ya que la adsorción de arsénico en óxidos de hierro hidratados es considerada como el principal control natural de la distribución de arsénico (Smedley and Kinniburgh, 2002; Grosz et al., 2004). Sin embargo una correlación entre estos dos elementos puede ser enmascarada por un alto contenido de silicatos de Fe no reactivos en proporción a los óxidos (Norra et al., 2005).

Otro elemento mayor asociado a trazas es el aluminio, el cual regionalmente presenta correlaciones con Cr y Ni al ser éstos adsorbidos en minerales arcillosos de los cuales el Al es componente (Pils, 2004). También presenta asociación geoquímica con el V y Ga, explicada por su radio iónico similar e incorporación en minerales arcillosos, ya que no causan desbalance de carga al ser trivalentes (Marques et al., 2004). Así mismo el aluminio correlaciona con el potasio por su asociación en micas (Marques et al., 2004), a las cuales también se les asocia la correlación entre K y Ba-Ga (Leech et al., 2004). Finalmente también están presentes en los factores del horizonte A y las correlaciones, asociaciones atribuidas a la adsorción de trazas en óxidos de manganeso, tales como el Ba, Be, Co, Cr y Ni (Myers and Thorbjornsen, 2004).

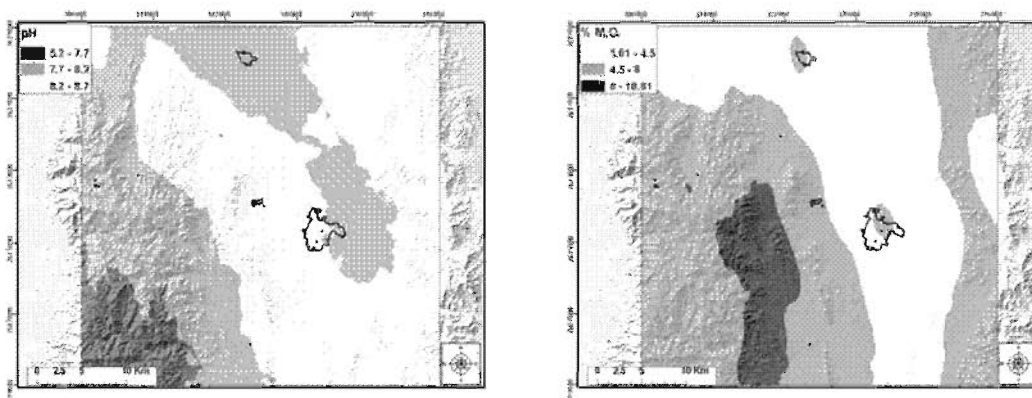




### 8.3 Correlación y distribución espacial de los parámetros fisicoquímicos

Los parámetros fisicoquímicos de los suelos tienen gran influencia sobre la geoquímica de los mismos, siendo muy importante su determinación para un adecuado entendimiento del panorama geoquímico de una región. Para evaluar estas posibles asociaciones se llevaron a cabo análisis de correlación de Pearson entre los parámetros fisicoquímicos y las concentraciones elementales regionales. Además, al igual que con los datos geoquímicos, se crearon mapas regionales para estos parámetros, empleando el método de interpolación kriging, de manera que fuera posible representar su distribución espacial y comparar con los otros mapas geoquímicos.

En la Figura 57 se presentan los mapas de valores de pH y contenido de materia orgánica en suelos superficiales (Horizonte A). Se puede observar que el rango de pH en la zona de estudio varía desde 5.9 a 8.5, donde los menores valores de pH se asocian a rocas ígneas intrusivas (área de la Maroma y San Bartolo, en la Sierra de Catorce), mientras que en el resto de la zona y hacia el valle predomina la litología calcárea (calizas y caliche), con valores de pH alcalinos ( $\text{pH} \geq 7.5$ ). El rango de materia orgánica oscila entre 1.81 y 18.61%, observándose una mayor concentración en el área de la Sierra de Catorce (clima templado, zonas boscosas) y la Sierra el Azul (Este de la celda, predominante en rendzinas) con respecto al valle (clima seco y suelos áridos). Sin embargo, no fue posible encontrar correlaciones significativas entre la mayoría de los elementos analizados y los parámetros fisicoquímicos.



**Figura 57.** Mapas interpolados de pH y contenido de materia orgánica en suelos superficiales (horizonte A) de la región.



#### **8.4 Cartas geoquímicas a escala regional (mapas de líneas base)**

La detección y visualización de anomalías geoquímicas es una de las aplicaciones básicas del mapeo y esencial para estudios ambientales, ya que nos permite identificar zonas de posible riesgo, sea por causas naturales o antropogénicas. Las cartas geoquímicas fueron elaboradas de acuerdo a las características de los boxplots (tal y como se explicó en el capítulo 5), ya que han demostrado representar satisfactoriamente la variación geoquímica de un elemento (Kurlz, 1988; Reimann 2004), incluso para mapeos de zonas semiáridas (Bounessah y Atkin, 2003). En las Figuras 58 a 67 se presentan los mapas de líneas base para 5 elementos (As, Cd, Co, Hg y Pb) tanto para el horizonte A como C de suelos de la región.

Con respecto a la distribución espacial de los elementos presentada en los mapas geoquímicos, para fines ambientales interesan los valores anómalos que pudieran indicar un sitio impactado o de posible riesgo en salud. En México recién se cuenta con valores normativos que permitan identificar zonas de interés ambiental por elementos potencialmente tóxicos (EPT's). De manera complementaria, se decidió usar como referencia las concentraciones establecidas en guías ambientales de otros países, tales como Holanda y Canadá. De éstas, solo los valores holandeses están elaborados tanto para riesgo a la salud humana como ecotoxicológico. La comparación se presenta en la Tabla 32.

Prácticamente todos los elementos de la Tabla 32 (a excepción de Ag, Co y Cr) presentan valores máximos que sobrepasan alguno de los valores de referencia. Incluso en los casos del As, Cd y Se sus medianas son superiores a algunos de estos valores. Así mismo, las medianas de As, Cd, Cu, Hg y Pb son superiores a las reportadas en suelos no impactados de México, EUA y Canadá, probablemente debido a la presencia de las mineralizaciones regionales o a las actividades antropogénicas producto de la explotación de las mismas.

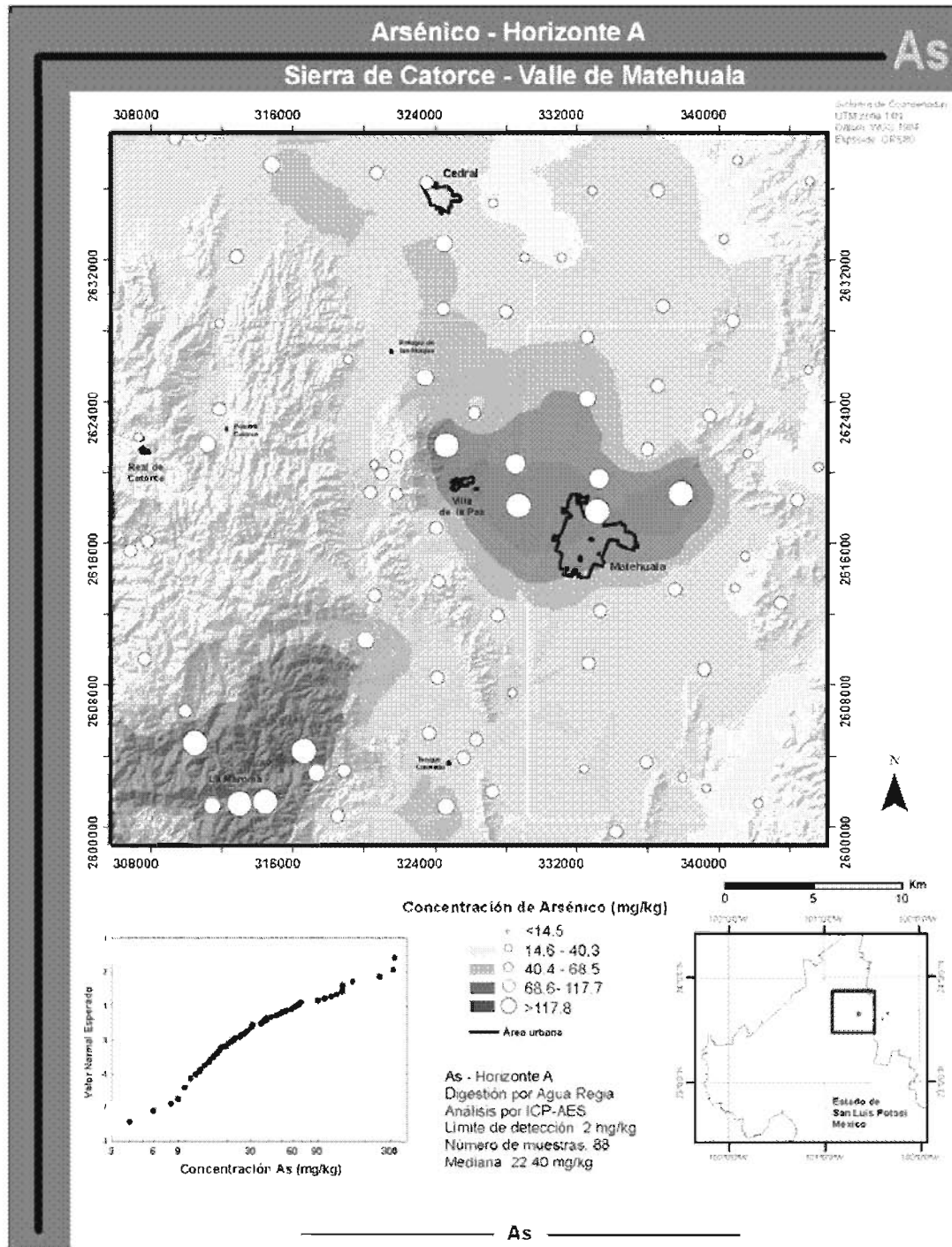


Figura 58. Carta geoquímica de arsénico en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala.

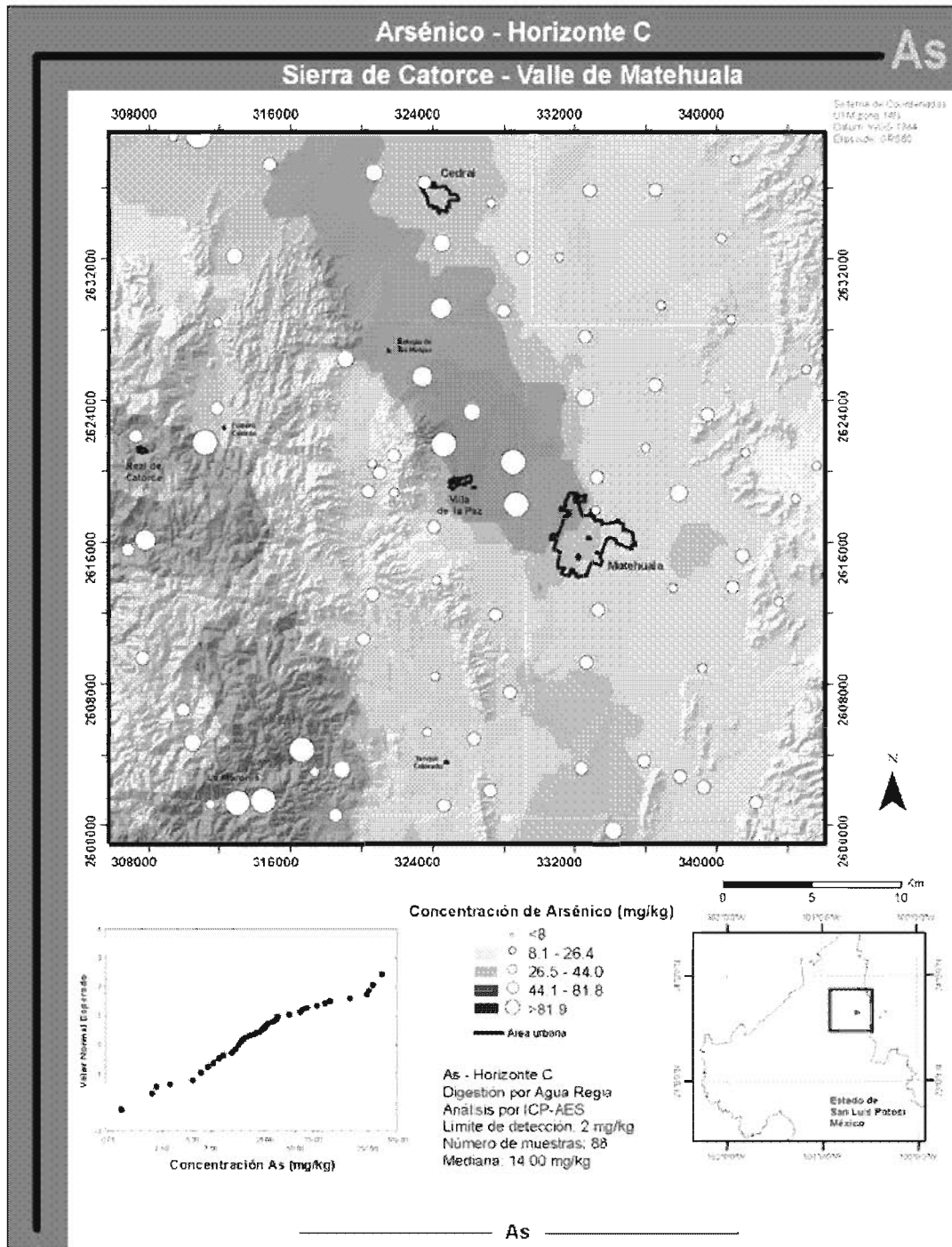


Figura 59. Carta geoquímica de arsénico en el horizonte C de suelos en la región de Catorce-Matehuala.

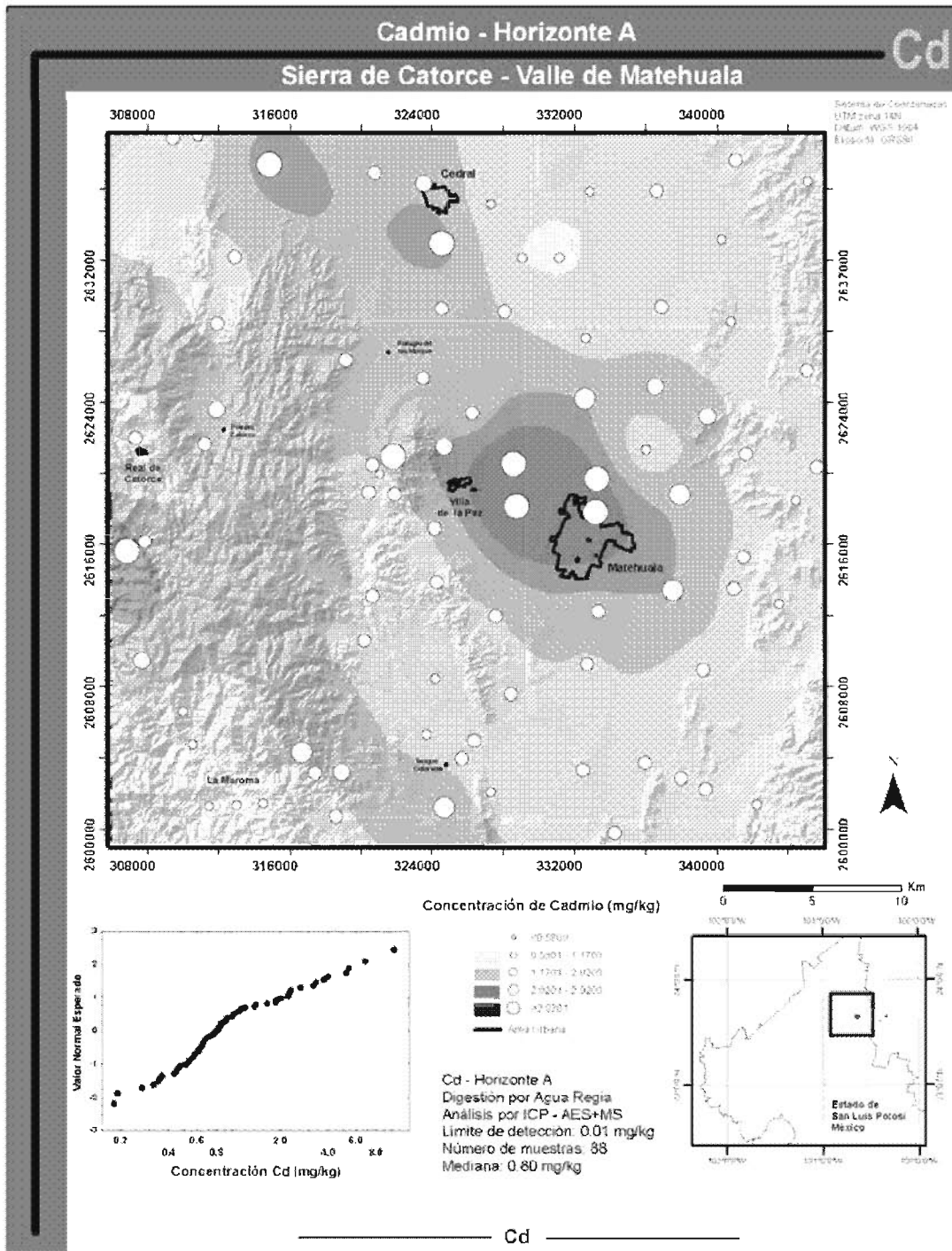


Figura 60. Carta geoquímica de cadmio en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala.

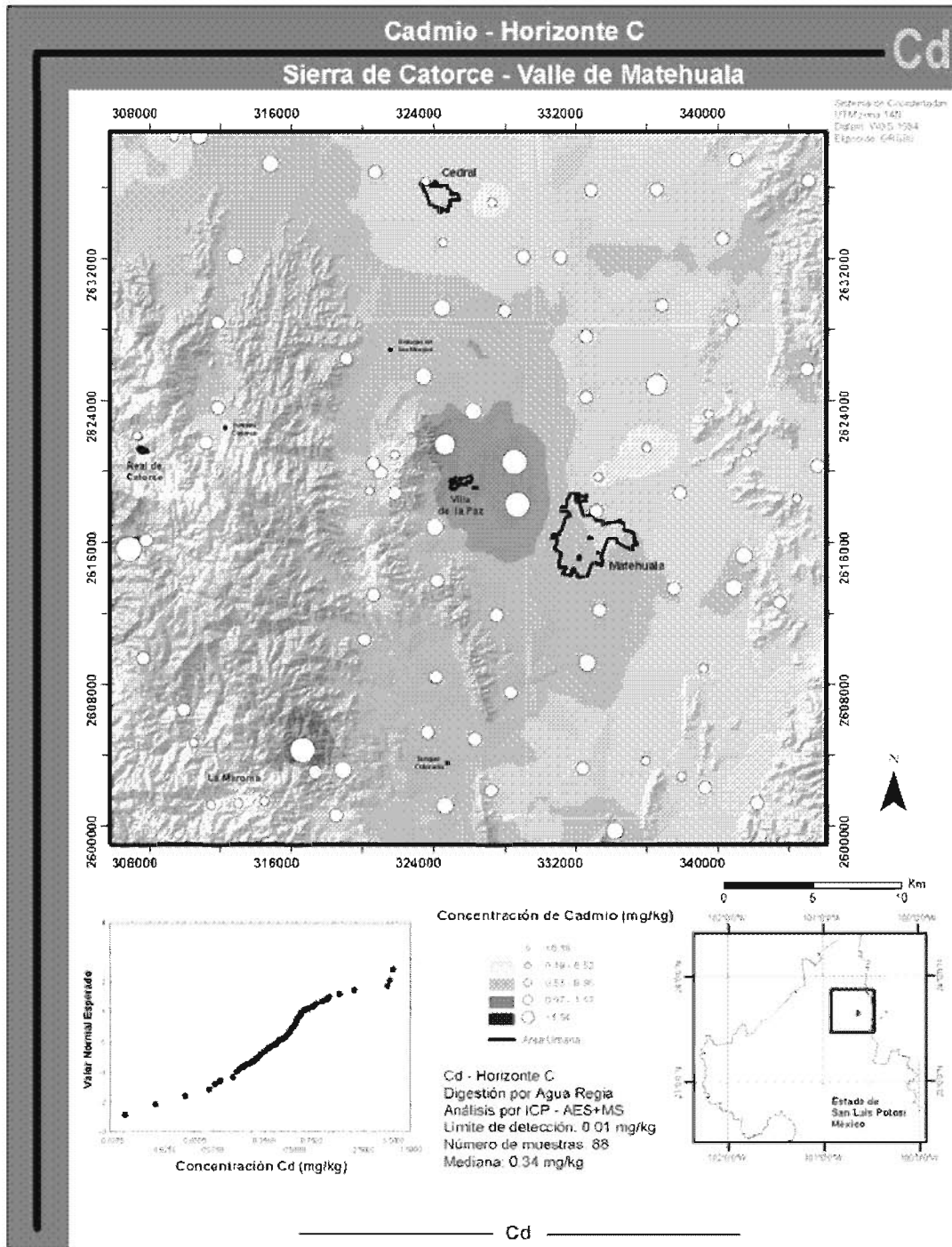
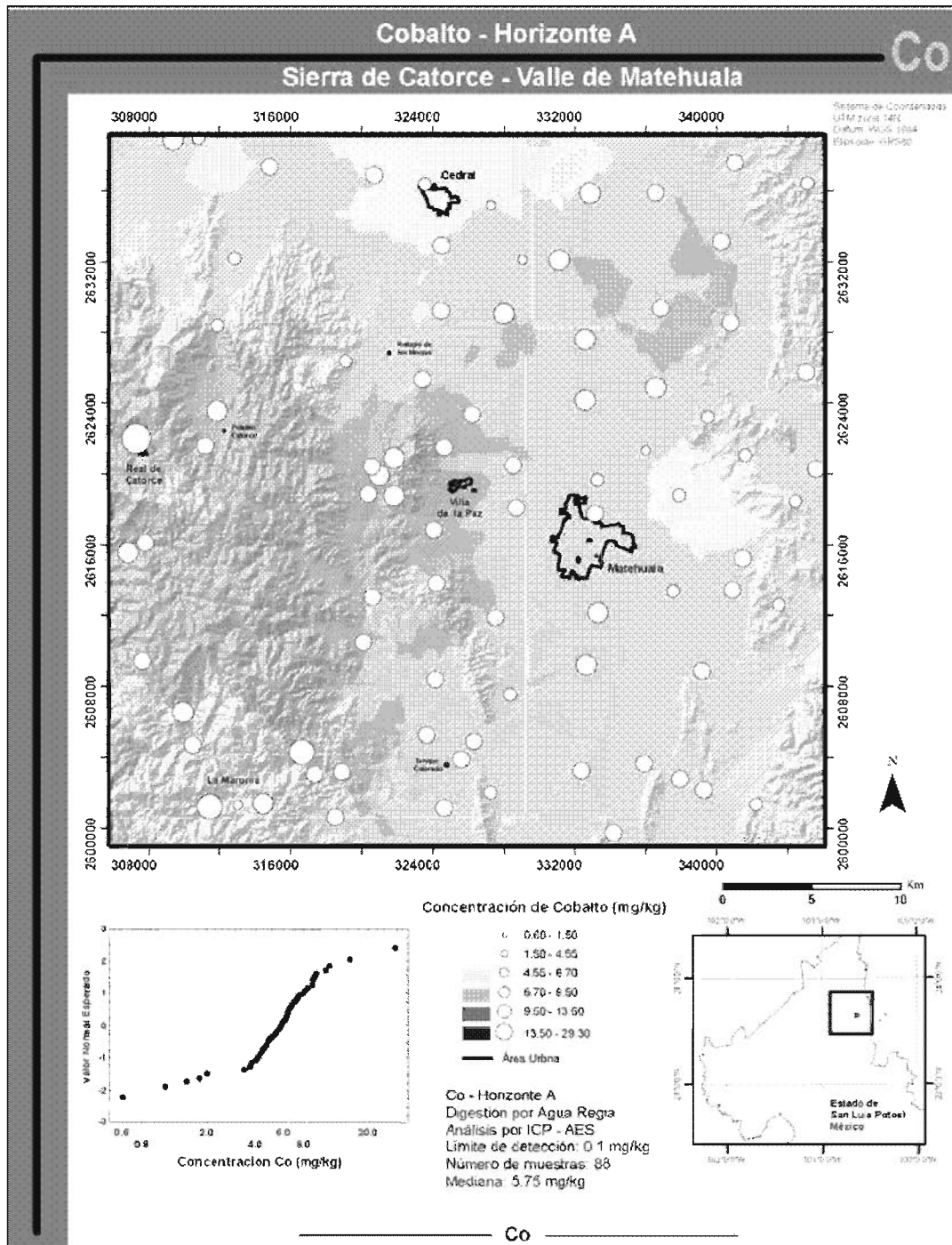


Figura 61. Carta geoquímica de cadmio en el horizonte C de suelos en la región de Catorce-Matehuala.



**Figura 62.** Carta geoquímica de cobalto en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala.

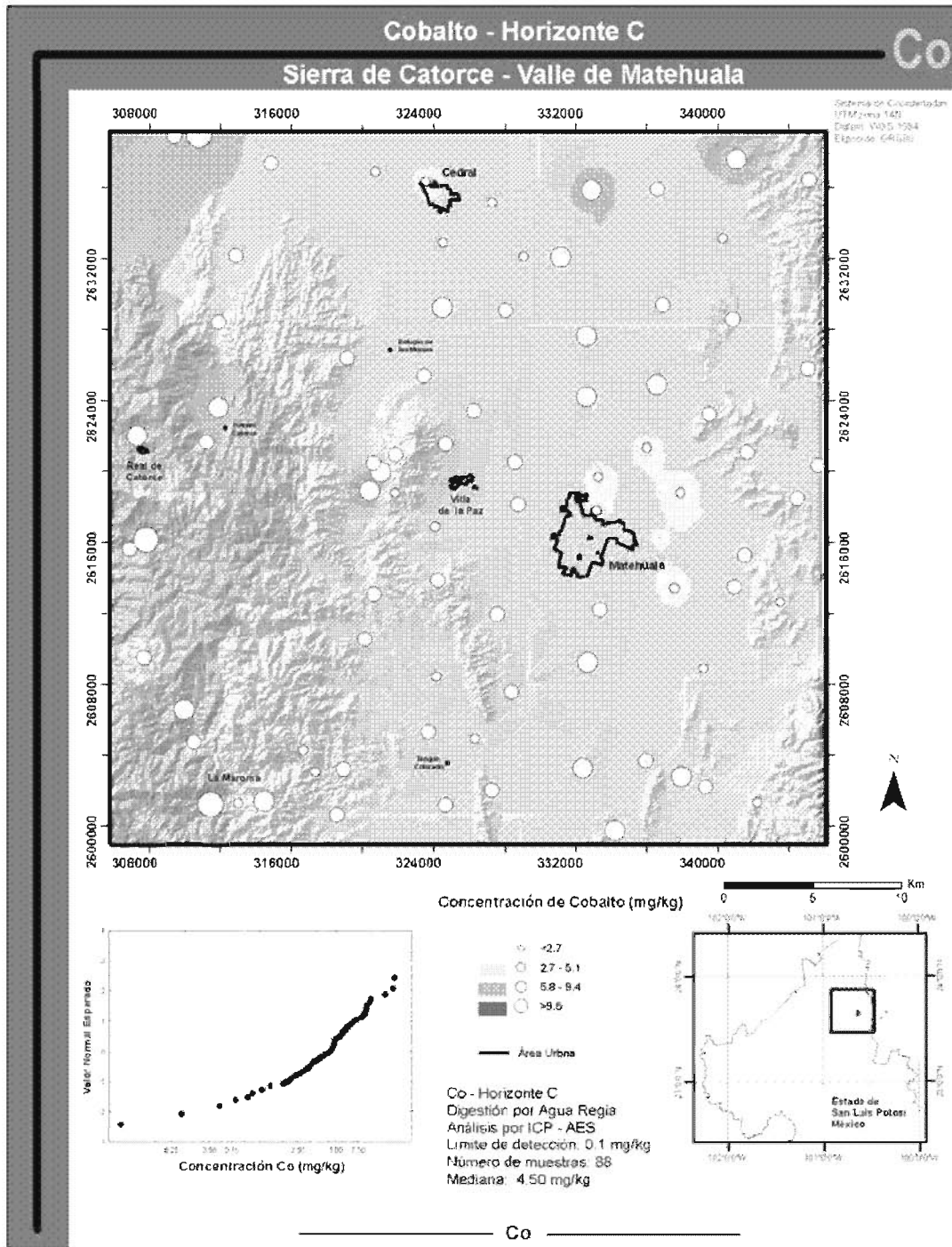


Figura 63. Carta geoquímica de cobalto en el horizonte C de suelos en la región de Catorce-Matehuala.



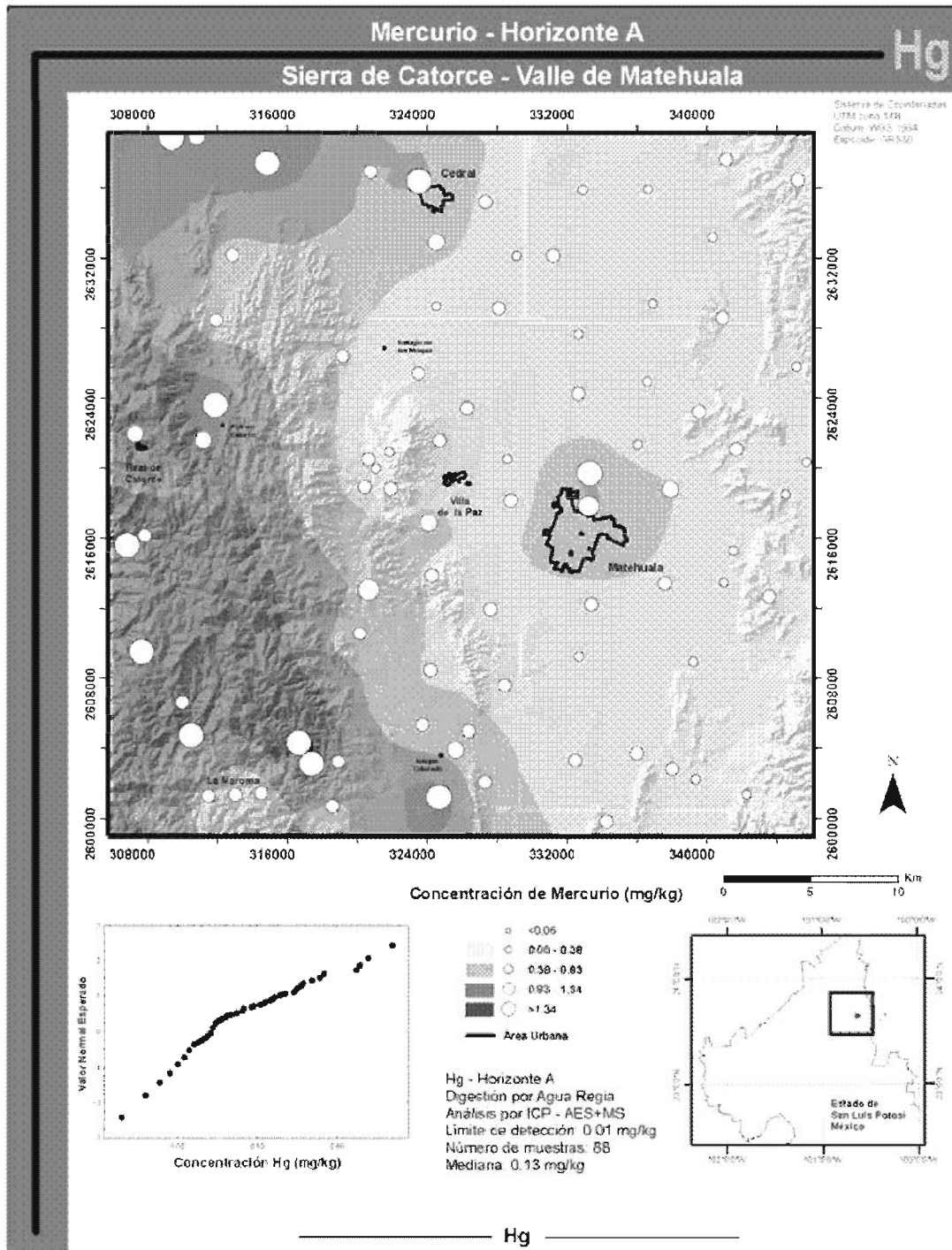


Figura 64. Carta geoquímica de mercurio en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala.

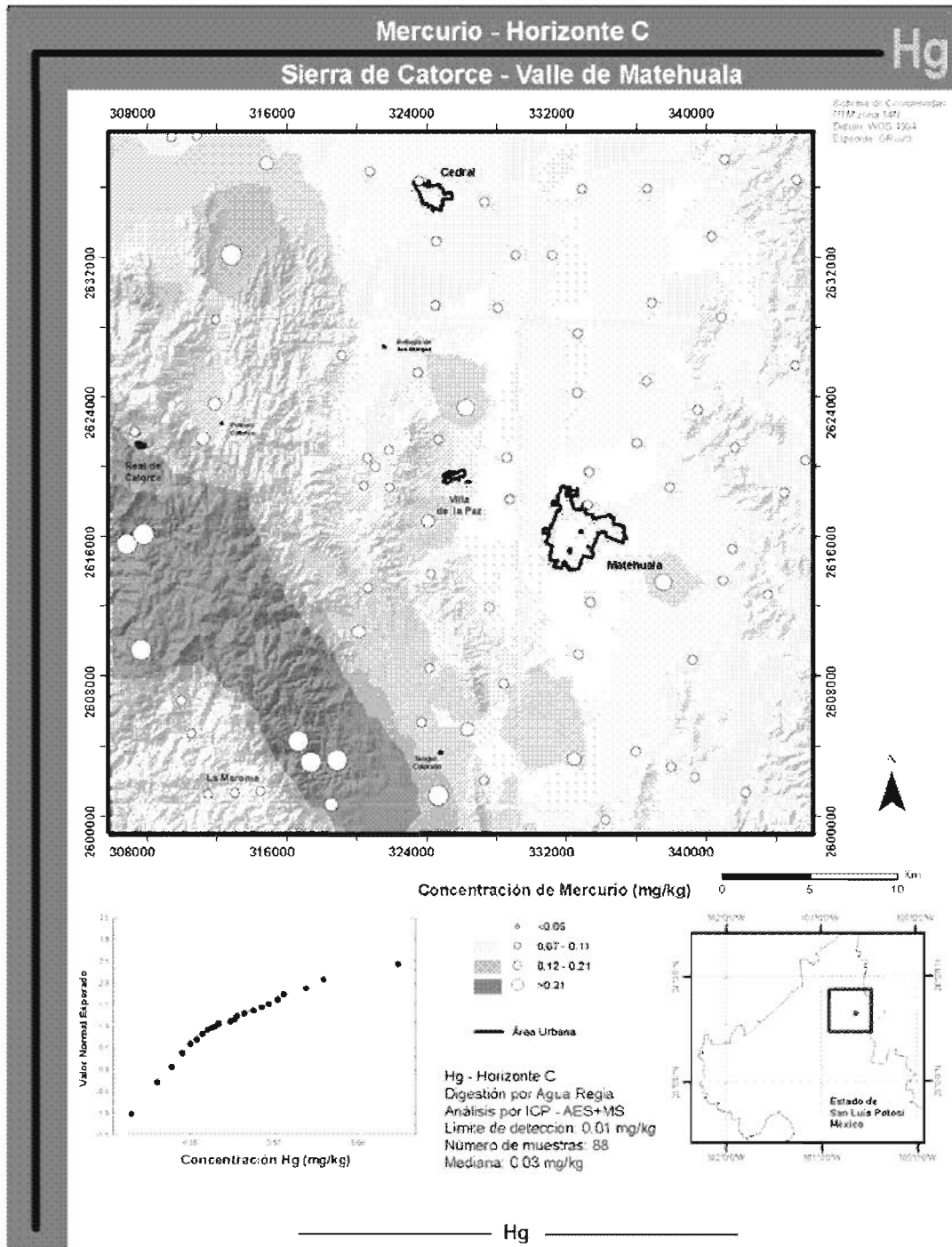


Figura 65. Carta geoquímica de mercurio en el horizonte C de suelos en la región de Catorce-Matehuala.

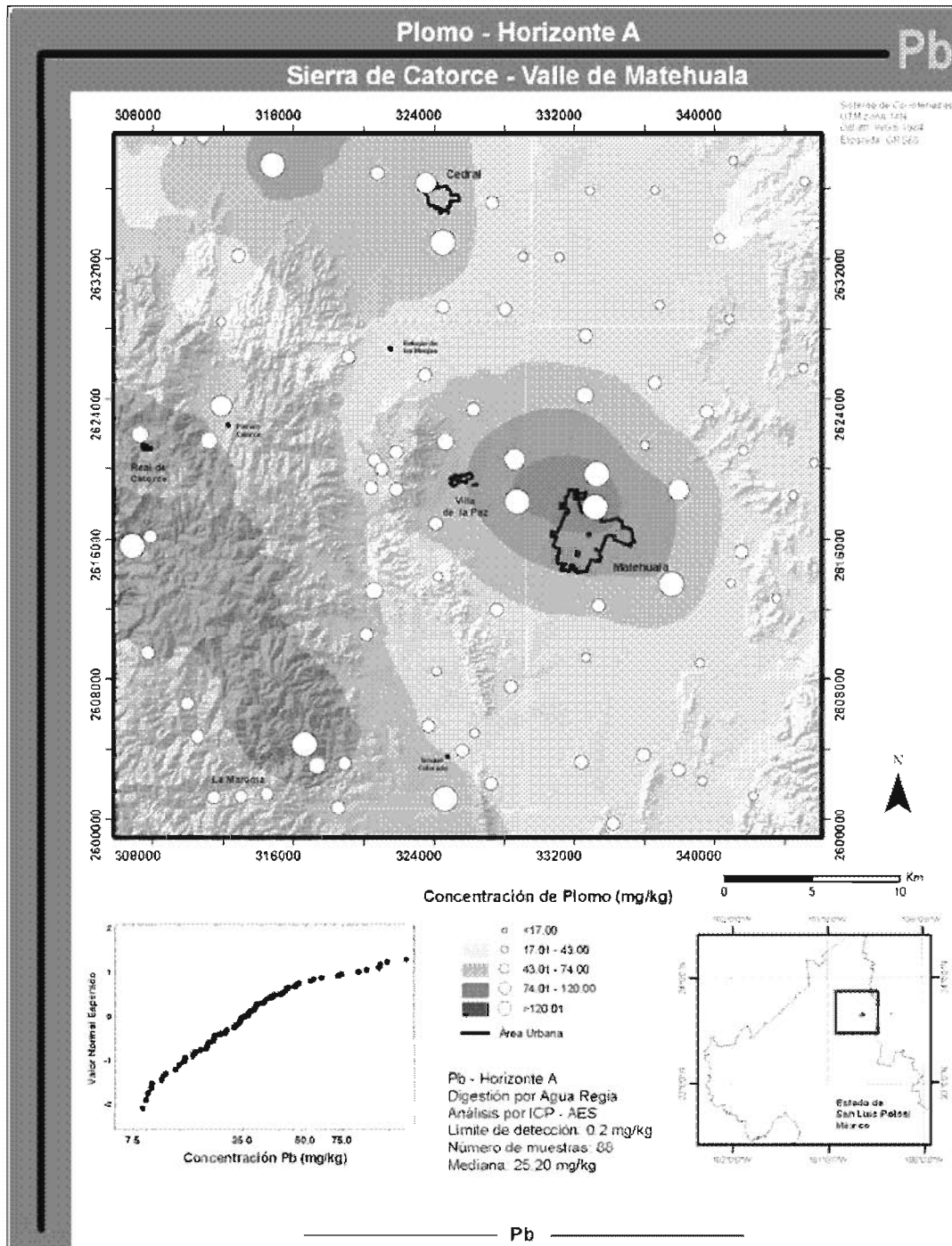


Figura 66. Carta geoquímica de plomo en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala.

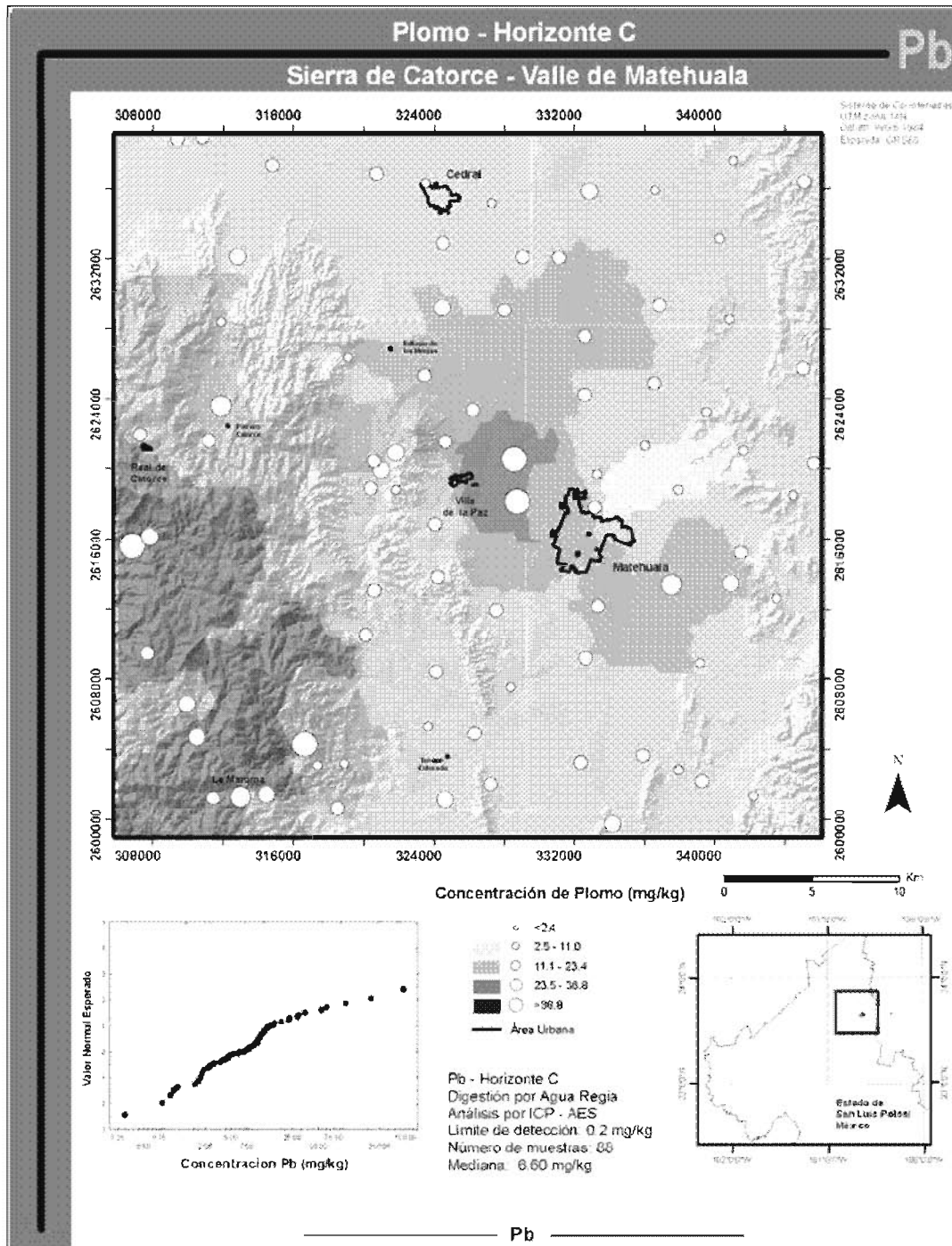


Figura 67. Carta geoquímica de plomo en el horizonte C de suelos en la región de Catorce-Matehuala.



**Tabla 32.** Valores de mediana, máximo y mínimo de concentraciones de algunos elementos potencialmente tóxicos en suelos de la región comparados contra valores de referencia ambientales de distintos países. Datos en mg/kg

Elemento	Min <sup>a</sup>	Max <sup>b</sup>	M <sup>c</sup>	MMex <sup>d</sup>	MNA <sup>e</sup>	NTV <sup>f</sup>	CSQG <sup>g</sup>	MCR <sup>h</sup>
Ag	0.04	14.75	0.32	0.10	<1	NR	20.00	390.00
As	4.00	324.00	22.40	5.60	5.00	29.00	12.00	22.00
Cd	0.18	10.35	0.80	0.16	0.20	0.80	1.40	37.00
Co	0.60	29.30	5.75	9.40	7.10	20.00	40.00	NR
Cr	1.00	48.00	12.00	70.00	27.00	100.00	64.00	280.00
Cu	6.80	828.00	21.30	16.30	12.70	36.00	63.00	NR
Hg	0.01	24.90	0.13	0.05	0.03	0.30	6.60	23.00
Ni	1.00	54.80	14.55	15.00	13.80	35.00	50.00	1600.00
Pb	5.30	1140.00	25.20	18.60	19.00	85.00	70.00	400.00
Se	0.60	2.40	1.10	NA	0.40	NR	1.00	390.0
Tl	0.02	0.74	0.18	0.58	0.50	NR	1.00	5.20
V	2.00	43.00	18.50	75.00	55.00	NR	130.00	78.00
Zn	7.00	506.00	65.00	70.00	56.00	140.00	200.00	NR

<sup>a,b,c</sup> valores mínimo, máximo y mediana en horizonte A de suelos en la región Catorce-Matehuala; <sup>d</sup> MMex: mediana en horizonte A de suelos no impactados de México (Chiprés et al., 2007); <sup>e</sup> MNA: mediana en horizonte A de suelos no impactados en USA-Canadá (Smith et al., 2005); <sup>f</sup> NTV: Target values for soils in The Netherlands (VROM, 2000); <sup>g</sup> CSQG: Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health, agricultural land use (CCME, 2006); <sup>h</sup> MCR: NOM-147-SEMARNAT/SSA valores de intervención para restauración de suelos agrícolas y residenciales (SEMARNAT, 2006). NR: no regulado; NA: no disponible.

Visualmente se pueden apreciar anomalías en casi todos los mapas geoquímicos presentados (representadas por outliers en el boxplot e identificadas por las dos últimas clases en los mapas), algunas de las cuales superan los valores de referencia presentados en la Tabla anterior. Es necesario resaltar que el cartografía geoquímica de líneas base no distingue orígenes de EPT's, solo presenta el estado actual del ambiente tanto en suelos superficiales (horizonte A) como profundos (horizonte C) y permite comparaciones entre ellos, pero no es prueba certera de impacto humano, de riesgo para una población o suficiente para definir con certeza el grado y área afectada de un sitio contaminado. Un mapeo a escala regional permite identificar áreas que requieren investigaciones más detalladas y coloca a los estudios locales dentro de un contexto regional.

Para el caso del arsénico, en el horizonte A se pueden identificar dos zonas específicas que presentan concentraciones anómalas de este elemento a nivel regional: La Maroma (suroeste de la celda) y Villa de la Paz-Matehuala (al centro). Aunque cabe mencionar



que de acuerdo a los valores de la Tabla 32, más del 50% del total de muestras se encuentra por encima del normado para México, y 75% son superiores a los valores canadienses y holandeses. Esto no significa que toda la región este impactada en suelos superiores, pero muestra que se debe de tomar en cuenta el panorama geoquímico regional, incluyendo sus valores de fondo, dentro de los estudios ambientales y la aplicación de valores normativos. Enfocándose a las anomalías regionales, en el área de Villa de la Paz-Matehuala se han reportado diferentes escenarios de contaminación de suelos superficiales (0-5 cm) y sedimentos por arsénico y metales pesados, con concentraciones en suelos que van desde 7 hasta 19,000 mg/kg de As (Razo et al., 2004). Las actividades minera y metalúrgica (histórica y reciente) han sido consideradas como la fuente principal del impacto, aunque aún no deben descartarse las fuentes naturales, tales como la mineralización del sitio. En cambio, en el área de La Maroma no se han realizado estudios ambientales a escala local, por lo que no se pueden asociar estas concentraciones a una influencia natural y/o antropogénica. La zona también es un sitio mineralizado, donde existió una explotación minera hace más de 100 años, más sin embargo no se cuenta con la información suficiente para definir si el impacto proviene de las minas históricas, de las rocas ígneas circundantes altamente intemperizadas y ricas en arsénico, o de ambas fuentes. Por su parte, el mapa del horizonte C para este elemento muestra un panorama diferente. Se puede observar que las anomalías presentes en suelos superficiales de Matehuala desaparecen en los horizontes profundos, lo que puede implicar que las concentraciones de este elemento tóxico tendrían una fuente diferente a la litológica. Sin embargo este no parece ser el caso de Villa de la Paz, donde se observan anomalías en suelos profundos con un patrón SE-NW al centro del valle, que se podrían asociar a las zonas mineralizadas del sitio, o a que la contaminación superficial se ha movilizó hasta los horizontes profundos, aunque esto realmente no justificaría el patrón observado a través del valle. Además se puede apreciar que la zona suroeste de la Sierra de Catorce presenta anomalías asociadas a las formas geológicas ricas en arsénico (ígneas intrusivas), mientras que el Este de la celda (Sierra el Azul, formada de calizas) contiene concentraciones bajas de este elemento. Esta diferencia también puede ser apreciada directamente en los boxplots de las muestras agrupadas por litología.



Para el caso del cadmio, es posible identificar anomalías en el horizonte A al centro del valle (Villa de la Paz-Matehuala), atribuida una vez más al impacto por actividad minero-metalúrgica que a cualquier otra actividad (Razo et al., 2004), principalmente en el área de la ciudad de Matehuala, sin olvidar el posible aporte de las mineralizaciones Ag-Pb-Zn (Au-Cu) del sitio, lo cual es más evidente en los mapas del horizonte C sobre el área de Villa de la Paz y la Sierra del Fraile. Este elemento también presenta bajas concentraciones (tanto para el horizonte A como para el C) en las zonas dominadas por xerosoles gypsicos, incluso cercanas a sitios impactados, así como en calizas y rendzinas localizadas al oeste de la región. Ya se han reportado bajas concentraciones de este elemento en suelos desarrollados a partir de calizas, con alto pH y ricos en carbonatos (Adriano, 2001; Navas y Machin, 2002). Es necesario mencionar una anomalía para Cd en la zona de Cedral, presente en suelos superiores. Esta zona está ligeramente urbanizada, pero también es un área de fuerte acumulación de material por erosión y arrastre proveniente de zonas mineralizadas tanto de la Sierra de Catorce, incluyendo algunos residuos mineros (jales) localizados gradiente arriba, como del cerro del Fraile. Se ha mencionado que la zona también tuvo actividad minera (haciendas de beneficio), por lo que no es posible explicar con certeza el origen de esta anomalía, que también se va asociada al Pb. También es posible observar bajas concentraciones de Cd en suelos superficiales de la zona de La Maroma, donde existen los suelos más ácidos de la región (ver Figura 57), por lo que se pueden atribuir las bajas concentraciones a la movilidad y por lo tanto agotamiento de este elemento en suelos con valores de pH ácidos (Kabata-Pendias, 2004).

El cobalto presenta en general bajas concentraciones en toda el área de estudio, sin embargo existen zonas en donde su ausencia relativa es aún más notoria como lo son las cubiertas por xerosoles gypsicos, específicamente en el área de Cedral y el noreste de Matehuala. Este patrón de bajas concentraciones en suelos es evidente tanto en horizonte A como en el horizonte C. Hacia la región de Catorce se puede apreciar un incremento relativo, asociado probablemente a la influencia litológica de esa zona, ya que es apreciable en ambos horizontes.

Por su parte, el Pb está presente en concentraciones altas en el horizonte A y C en partes de la sierra de Catorce (120-1140 mg/kg), debido a las rocas félsicas existentes como el granito. Otra particularidad del plomo (y en general de los demás elementos) es la



ausencia de patrones atribuibles a autopistas por emisiones vehiculares. A pesar de ser actualmente un elemento ausente en gasolinas, pudo afectar el panorama geoquímico de zonas específicas antes de su reducción debido a la existencia de una autopista altamente transitada al Este de la celda (es la principal vía de comunicación entre el norte y centro del país). Sin embargo, el Este presenta concentraciones más bajas en comparación con el resto de la región, incluso en suelos superficiales, por lo que la deposición atmosférica por emisiones vehiculares no puede ser claramente atribuible a la alteración del panorama geoquímico regional. La anomalía más evidente para este elemento se da nuevamente en Villa de la Paz y Matehuala, con mayor evidencia en esta última población y que se puede asociar a la actividad metalúrgica histórica en el sitio, al no verse reflejada nuevamente en el horizonte C, y al estar localizada específicamente al norte de la ciudad (donde se encontraba una fundidora de ASARCO). También se observa una anomalía en el área de Cedral, pero las causas de su origen pueden ser similares a la del cadmio (explicadas anteriormente).

Finalmente tenemos la distribución espacial del mercurio, en la cual se puede observar una mayor concentración tanto en suelos superiores como inferiores para el área de la Sierra de Catorce. Estas anomalías son atribuibles a las mineralizaciones de Sb-Hg existentes en la región, principalmente en Tierras Negras, y que incluso llegan a influir sobre el suelo aluvial cercano a la sierra. En el resto del valle y hacia el Este las concentraciones son menores y más homogéneas, con excepción de una pequeña anomalía en suelos superiores sobre el área de Matehuala (más visible en el mapa de puntos, específicamente al norte de la ciudad), y que puede ser atribuible al impacto metalúrgico en la zona.

### **8.5 Valores de fondo regionales y anomalías locales**

Como se explicó anteriormente, la diferencia entre valor de fondo y anomalía puede ser influenciada por la metodología seleccionada para su determinación, siendo recomendados los métodos que incorporan la premisa de que los datos anómalos (posibles impactos ambientales o mineralizaciones) y de fondo están caracterizados por su propia función de densidad probabilística. Tal es el caso del Análisis de Datos Exploratorio (EDA), complementado con el uso de las herramientas de información geográfica más recientes, de manera que sea posible tratar de comprender





especialmente los procesos que influyen sobre la variación geoquímica de la zona de estudio, a lo cual se le puede llamar un Análisis de Datos Espacial (SDA). El uso de estas técnicas proporciona mayor soporte a los resultados obtenidos, a diferencia de una mera técnica numérica, ya que permiten establecer y visualizar espacialmente los patrones mostrados por las herramientas estadísticas, en este caso las distribuciones obtenidas en las gráficas de probabilidad. Los valores de fondo obtenidos para la región de Catorce-Matehuala servirán como referencia para estudios locales, ya que muestran un rango de valores que se pueden encontrar de manera natural en el área de estudio, sin implicar necesariamente un impacto aún cuando se sobrepasen los valores normativos. Con el conocimiento de este rango de fondo se pueden establecer anomalías con mayor seguridad, de manera que los estudios locales se enfoquen a su análisis con más detalle.

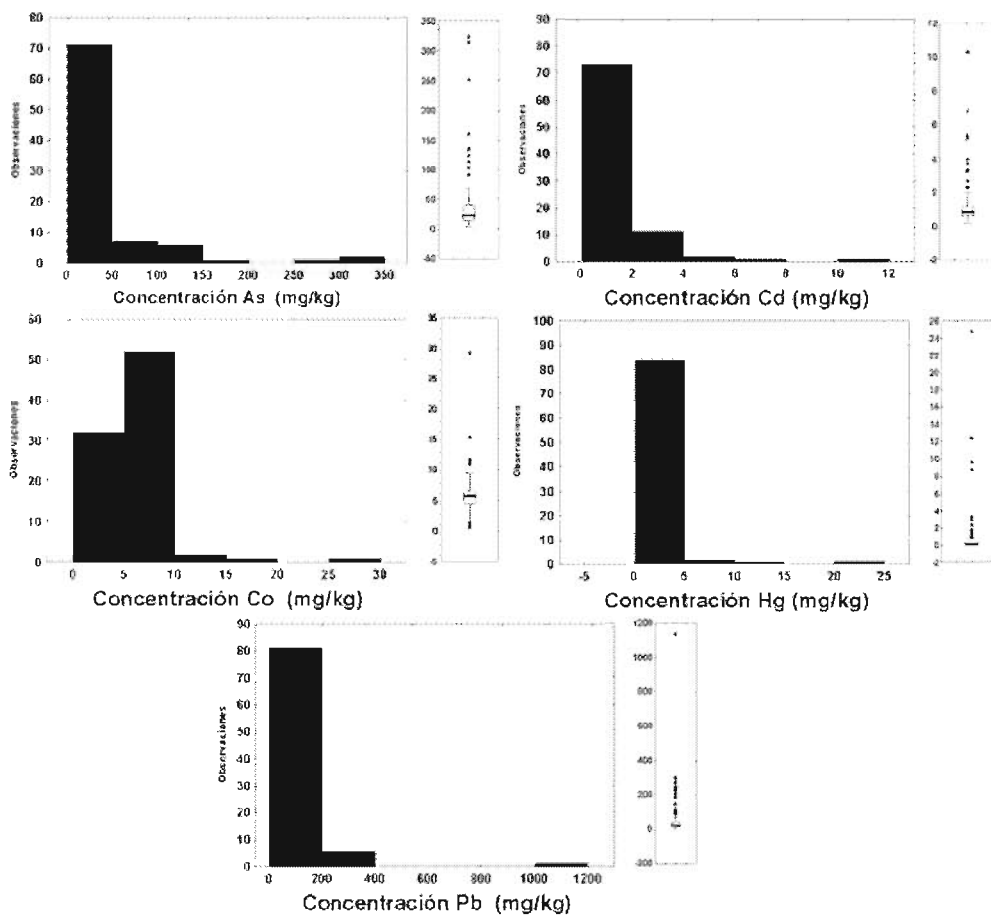
Como se mencionó en el capítulo 5, para el presente trabajo se seleccionaron solo algunos elementos con la finalidad de explicar y ejemplificar el uso del EDA-SDA (As, Cd, Co, Hg y Pb), usando únicamente la base de datos del horizonte A, al ser el horizonte de mayor relevancia en el presente proyecto para estudios ambientales. Como primer paso en la aplicación del EDA-SDA, se elaboraron los histogramas y los boxplots de todos los elementos (Figura 68). La inspección de los datos permite observar que la distribución presenta un sesgo positivo, asemejando una distribución lognormal. También se pueden identificar varios outliers, posibles indicadores de un proceso geoquímico inusual, tal como mineralización o contaminación.

El siguiente paso fue elaborar las gráficas de probabilidad (en este caso gráficas normales de probabilidad o *normal probability plots*), las cuales se presentan en la Figura 69. Dado que los histogramas mostraron una tendencia a la distribución lognormal, la presencia de varios outliers y un rango que excede los 1.5 ordenes de magnitud, se elaboraron las gráficas de probabilidad con el eje X en escala logarítmica, lo cual es equivalente a realizar una transformación (Reimann et al., 2000), pero con la ventaja de que se manejan las unidades originales de los datos y permite observar mejor diversas rupturas e inflexiones, que pueden ser atribuidas a los distintos procesos y poblaciones.

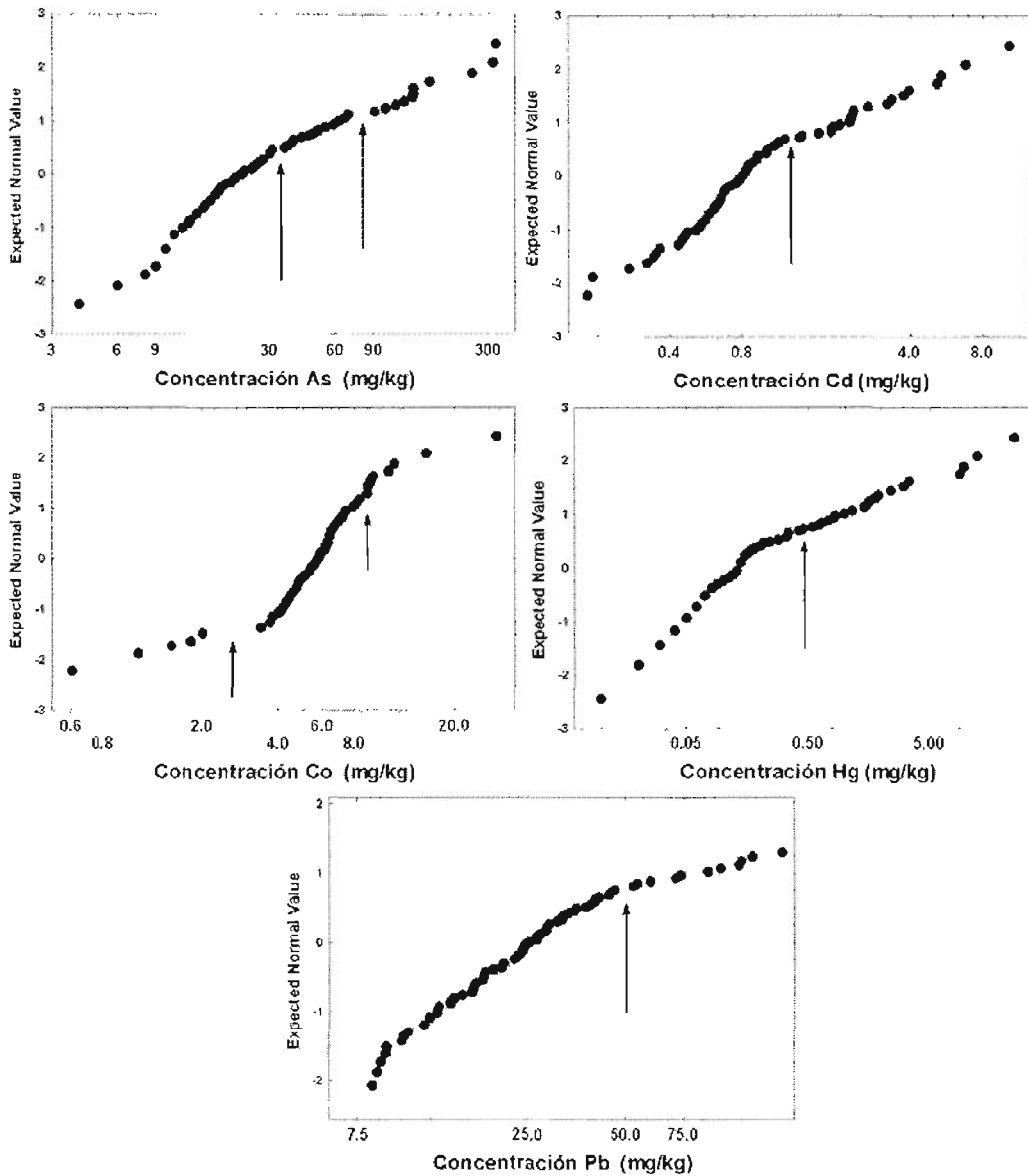
Retomando los umbrales presentados anteriormente en la Tabla 4 del capítulo 5, es posible apreciar que estos difieren significativamente unos de otros. Si se elaboraran mapas geoquímicos con cada uno de los rangos establecidos, se obtendrían zonas de



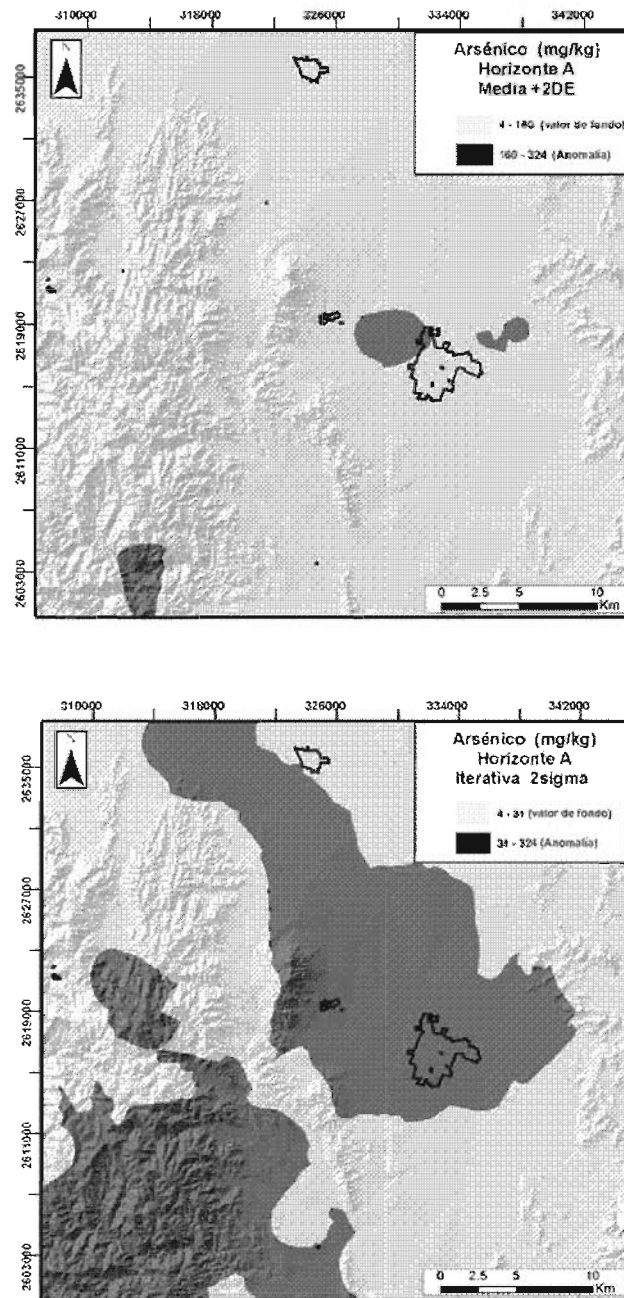
anomalías de área variable, e incluso las que fueran anomalías para un método para otro podrían no serlo, tal sería el caso entre la media +2DE y la iterativa 2 sigma (Figura 70). En el primer caso, se observan dos anomalías locales y un alto valor de fondo regional, mientras que en contraste con la segunda técnica, se observa anomalías en casi la mitad del área de estudio y un valor de fondo regional ligeramente más elevado que el valor de referencia de SEMARNAT. ¿Cuál es el mejor resultado para apoyar a otros estudios o para la toma de decisiones? Es evidente que los estudios ambientales no pueden basarse en un simple valor numérico, es necesario un análisis más detallado de la información, como lo es el EDA-SDA.



**Figura 68.** Histogramas y boxplots para todo el grupo de datos de As, Cd, Co, Hg y Pb en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala-



**Figura 69.** Gráficas de probabilidad (NPP) para los elementos estudiados por EDA-SDA. Las flechas indican los puntos de ruptura entre poblaciones principales (ver texto para explicación).



**Figura 70.** Rangos de fondo y anomalías geoquímicas para arsénico obtenidos mediante las técnicas numéricas Media +2DE y la iterativa 2sigma.

Para el EDA-SDA es necesario observar los NPP de la Figura 69, apreciándose distintas rupturas e inflexiones en su continuidad. Estas rupturas fueron registradas (inclusive las más pequeñas) y posteriormente fueron creados grupos de datos de acuerdo con estas



rupturas. Usando las herramientas provistas por los sistemas de información geográfica, cada grupo fue identificado con símbolos distintos y comparados contra capas de geología, tipo de suelo, uso de suelo, zonas mineralizadas e impactos antropogénicos, con la finalidad de identificar patrones espaciales. Estas comparaciones fueron complementadas usando la información de campo para dar mayor precisión a los grupos creados (es necesario recordar que la cartografía digital no es 100% exacta). Aquellos grupos de datos con características similares (por ejemplo, material parental) y con continuidad dentro del NPP, fueron integrados en un solo grupo hasta que se observara una ruptura que pudiera ser espacialmente relacionada con otra población (por ejemplo, cambio de calizas a ígneas). Después de que todos los grupos fueron establecidos, fueron comparados entre ellos (particularmente los de zonas mineralizadas vs zonas de impacto antropogénico), para así explicar algunos de los outliers presentes en todos los grupos, para así finalmente crear dos poblaciones básicas: valor de fondo y anomalía.

En lo correspondiente al arsénico, en la gráfica de probabilidad es posible observar dos grupos principales: 4-68.5 mg/kg y 90-324 mg/kg. El primer grupo corresponde a puntos distribuidos en toda el área de estudio y alejados de posibles impactos antropogénicos, mientras que el segundo grupo está integrado por puntos de impacto conocido (Villa de la Paz-Matehuala), mineralizaciones (La Maroma) o litologías específicas (ígneas). Sin embargo, cabe resaltar una característica del primer grupo, que consiste en una pequeña ruptura aproximadamente en los 35 mg/kg, formando dos subgrupos: uno sin impacto o mineralización conocida (4-35 mg/kg) y otro sin aparente influencia humana (35-68.5 mg/kg), pero con un patrón caracterizado por su cercanía a zonas mineralizadas pero no directamente influenciado por las actividades de explotación. Otro aspecto importante es que varios de los sitios del segundo subgrupo están localizados sobre áreas de drenaje proveniente de zonas mineralizadas de la Sierra de Catorce y en depósitos aluviales circundantes a estos mismos. Por lo tanto, estas muestras podrían reflejar una dispersión fluvial de material proveniente de áreas con mineralizaciones ricas en As, o incluso representar un patrón difuso de arsénico circundante a los depósitos minerales, creando un grupo de fondo local o un grupo de transición entre fondo regional y anomalía local. No obstante, hay algunos sitios dentro de este grupo que están cercanos a fuentes de impacto humano (Matehuala y Cedral), y que podrían ser asociados a las actividades minero-metalúrgicas históricas que impactaron suelos superiores por deposición de



partículas. Este impacto no es obvio en el caso del arsénico, pero es más evidente en el plomo. En consecuencia, el subgrupo de 35-68.5 mg/kg puede reflejar un patrón geoquímico local de múltiples factores (natural, humano o ambos), pero lo que sí se puede afirmar es que refleja un evento local distinto al subgrupo anterior, el cual correspondería al valor de fondo regional.

Por su parte, el cadmio presenta una distribución continua con un grupo principal de datos entre 0.18 y 1.66 mg/kg, seguido de valores más dispersos entre 1.86 y 10.35 mg/kg. Así mismo, se observan algunos valores dispersos en el extremo inferior de la gráfica, que después del análisis espacial se pudo identificar que corresponden a xerosoles gypsicos e intrusivos de La Maroma. El grupo principal de datos corresponde a rendzinas y xerosoles dispersos en toda la región, por lo que se considera el grupo de fondo. El segundo grupo se considera de anomalías dado que el análisis espacial los ubica en zonas cercanas o sobre anomalías naturales o de conocido impacto humano.

El caso del cobalto presenta características muy importantes, pues en su gráfica de probabilidad es posible observar un grupo principal de datos, con outliers tanto en su extremo inferior como superior (visibles también en los boxplots). Tal situación es importante en los estudios ambientales, ya que es tan necesario definir límites superiores como inferiores (Reimann et al., 2005), para identificar anomalías tanto por concentraciones altas de EPT como por deficiencia de elementos esenciales. En la gráfica de probabilidad se distinguen tres grupos regionales: uno con concentraciones bajas (0.6-2 mg/kg), asociado espacialmente a xerosoles gypsicos; otro considerado de fondo (3.5-8 mg/kg), asociado a xerosoles y rendzinas (los valores más bajos del grupo corresponden a este último tipo de suelo); y finalmente un grupo de anomalías por concentraciones más altas (11-29 mg/kg), asociado con litologías poco comunes como lutitas e ígneas. Como se puede apreciar, el caso del cobalto es un claro ejemplo donde las concentraciones regionales son influenciadas tanto por el tipo de suelo como por la litología local, lo cual se refleja en su distribución.

El mercurio fue un poco más complejo de analizar, ya que no se apreciaba una ruptura evidente, solo algunos valores extremos al final de la distribución. De esta manera se establece en un inicio dos grupos principales: 0.01 – 1.13 mg/kg y 1.45 – 24.9 mg/kg. Posteriormente se analizaron todos los subgrupos posibles hasta concluir que el grupo de



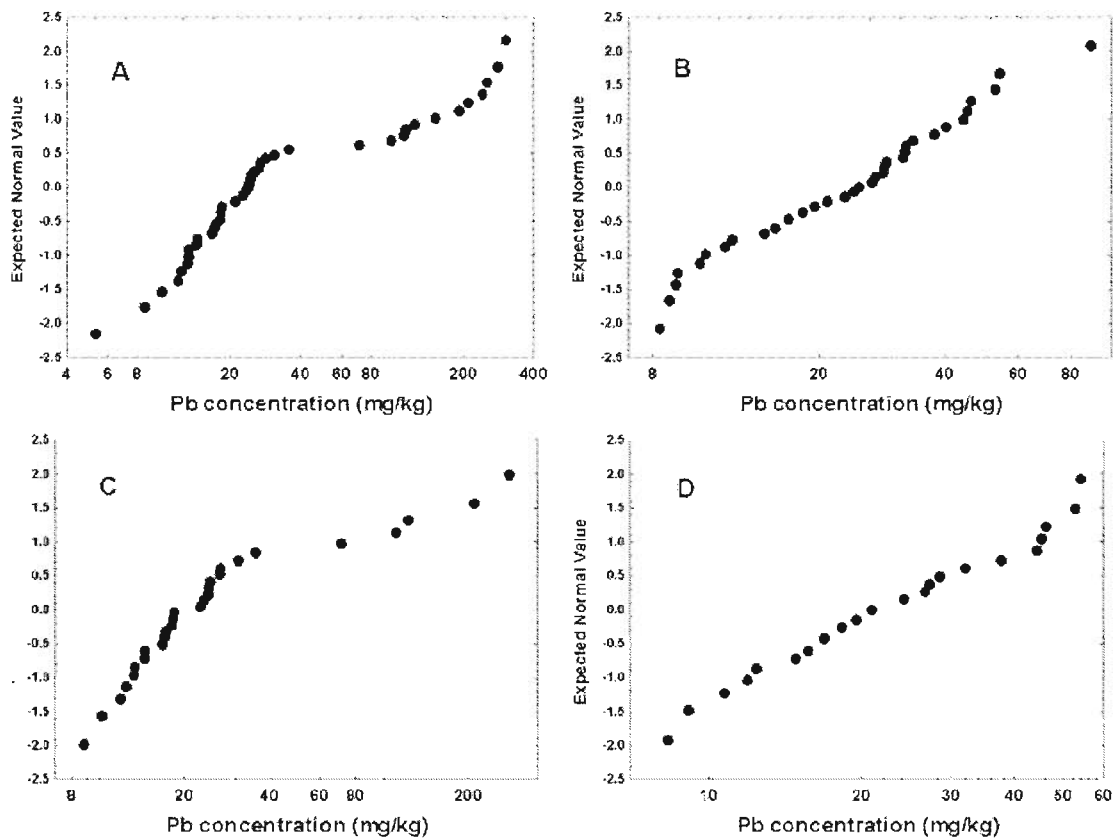
fondo estaba situado entre 0.01 y 0.61 mg/kg, al incluir sitios sin impacto o sin algunas características particulares y distribuidas en el área de estudio, pero sin caer directamente sobre la Sierra de Catorce. El segundo grupo se estableció entre 0.61 y 24.9, y corresponde a muestras cercanas o sobre zonas anómalas, como lo son la Sierra de Catorce y Matehuala. Este elemento provee de un claro ejemplo del SDA como apoyo para el EDA, ya que por sí mismo era complicado identificar las poblaciones.

Finalmente, la gráfica de probabilidad para el plomo presenta una distribución aparentemente continua sin grandes rupturas, pero con varias inflexiones. Con el apoyo del SDA es posible identificar dos grupos separados por una pequeña ruptura: el de fondo (5-46 mg/kg), integrado por puntos alejados de zonas urbanas y distribuidos en toda el área de estudio; y el de anomalías (52-1140 mg/kg), con puntos asociados a zonas mineralizadas (ej. San Bartolo) o impactadas por actividad minero-metalúrgica o urbana (ej. Villa de la Paz-Matehuala). No es posible observar patrones espaciales o rupturas en la gráfica que se puedan asociar a influencias por carreteras, a pesar de que el área de estudio es atravesada por una importante vía de comunicación de SE a NE. La razón puede ser que el diseño de muestreo contempló la toma de muestras a por lo menos 100 m de vías de comunicación.

En los cinco casos anteriores ha sido posible observar que las graficas de probabilidad presentan muchas rupturas pequeñas incluso en los grupos considerados de fondo, lo que puede indicar una zona geoquímicamente compleja, influenciada por diversos factores locales como el tipo de suelo o la litología. Se ha propuesto que las variables de un levantamiento geoquímico se pueden descomponer en funciones de distribución paramétricas asociadas a los distintos procesos y sus respectivas poblaciones, lo cual puede ser evaluado mediante pruebas de normalidad (Rantitsch, 2004). Para analizar la posibilidad de que la distribución de los valores de fondo regionales estuviera influenciada por las distribuciones características de cada tipo de suelo o litología, se crearon subgrupos de datos, de manera que los NPP resultantes fueran menos complejos y con solo unos cuantos outliers. Para ejemplificar este proceso, en la Figura 71 se presentan loNPP de Pb agrupado por tipo de suelo y material parental. En el grupo de aluvión se observan dos subgrupos principales: 5-35 mg/kg, relacionado con puntos sin impacto; y 71-303 mg/kg, asociado a anomalías antropogénicas sobre el valle de Matehuala. En el caso de la caliza, una ruptura importante se alcanza en 53 mg/kg y que separa al grupo



de fondo de aquellos sitios mineralizados. Para el caso de los tipos de suelo, el grupo de xerosoles presenta pequeños subgrupos relacionados a la localización de las muestras, principalmente si se encuentran al Este (9-14.5 mg/kg) o Sur (16.7-18.4 mg/kg, en ambos casos cercanos a las montañas El Azul), de aquellos más cercanos a la Sierra de Catorce y Matehuala (26-35 mg/kg). Los outliers presentes (65-300 mg/kg) están localizados sobre áreas impactadas de la ciudad de Matehuala y Villa de la Paz. Por su parte, el grupo de rendzinas presenta una distribución continua, con un pequeño grupo (8-13 mg/kg) asociado a aquellos sitios en las montañas El Azul, un segundo grupo (14-40 mg/kg) distribuido sobre toda el área de estudio y un tercer grupo (48-54 mg/kg) alrededor de depósitos minerales y zonas de actividad minera.



**Figura 71.** Gráficas de probabilidad en escala logarítmica para los valores de plomo en el horizonte A agrupados por tipo de suelo y material parental. A- aluvi3n; B-caliza; C-xerosoles y D-rendzinas.



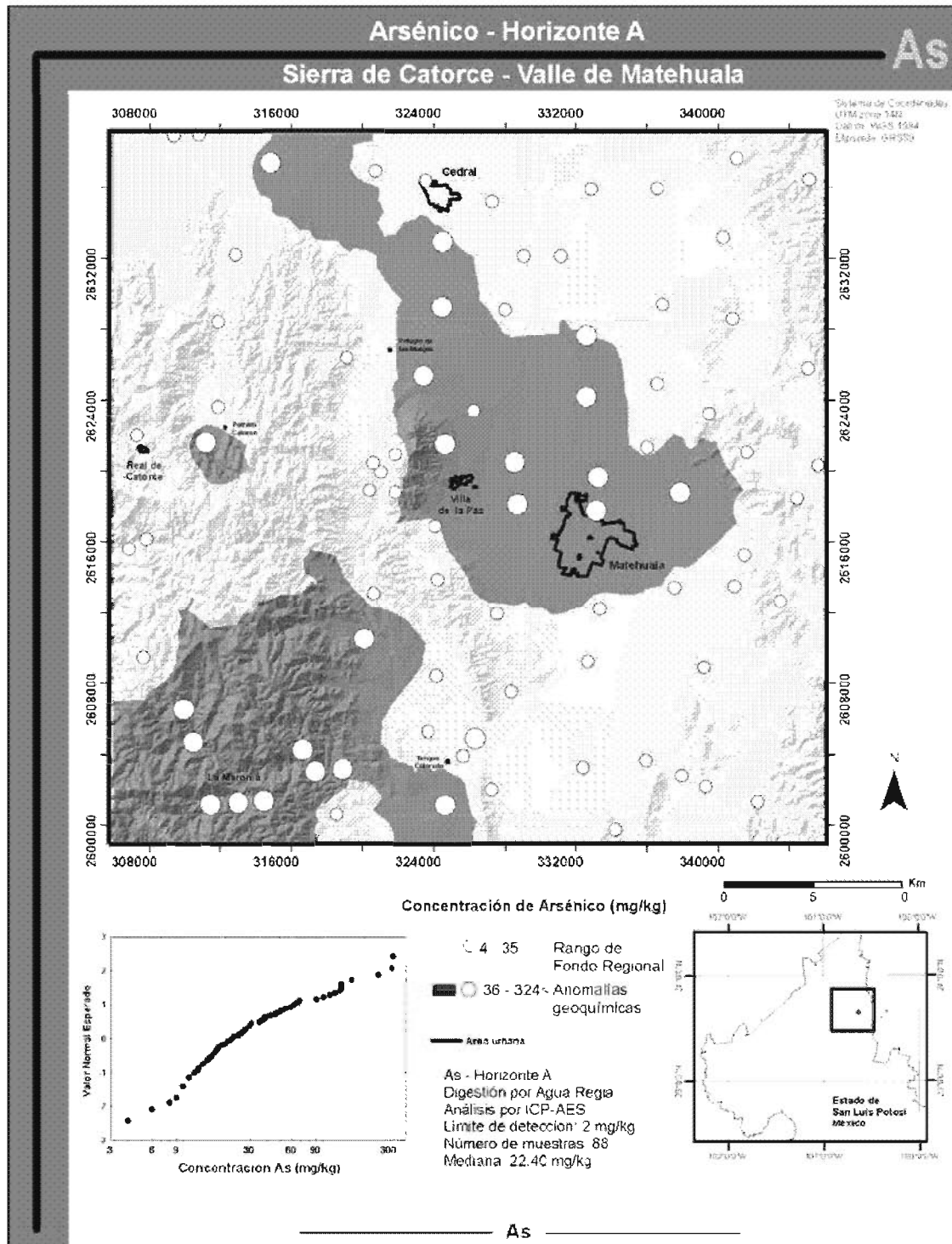


En base al análisis EDA-SDA (tanto regional como agrupado por tipo de suelo y litología), se establecieron los rangos de fondo que se presentan en la Tabla 33, siguiendo la misma metodología para todos los elementos. Los rangos fueron establecidos de acuerdo a las rupturas observadas y corroboradas por el análisis espacial, estableciendo el umbral superior de fondo en un punto medio entre estas rupturas (ej. 80 mg/kg para una ruptura entre 68.5 y 90, como fue el caso del arsénico). Un aspecto importante de este análisis es que en algunos casos existieron tres rangos: valor de fondo regional, valor de fondo local y anomalías. Los tres umbrales obtenidos mediante el EDA-SDA son una de las principales diferencias contra los resultados obtenidos mediante otras técnicas numéricas. Los umbrales más parecidos en algunos elementos fueron los de la mediana +2MAD y en otros los del bigote superior del boxplot. Así mismo, en el EDA-SDA algunos elementos presentaron anomalías superiores e inferiores (Co, Ni, Tl y Zn), donde en estos casos las anomalías inferiores están asociadas a tipos de suelo o litologías poco comunes en la región (xerosoles gypsicos o rocas ígneas).

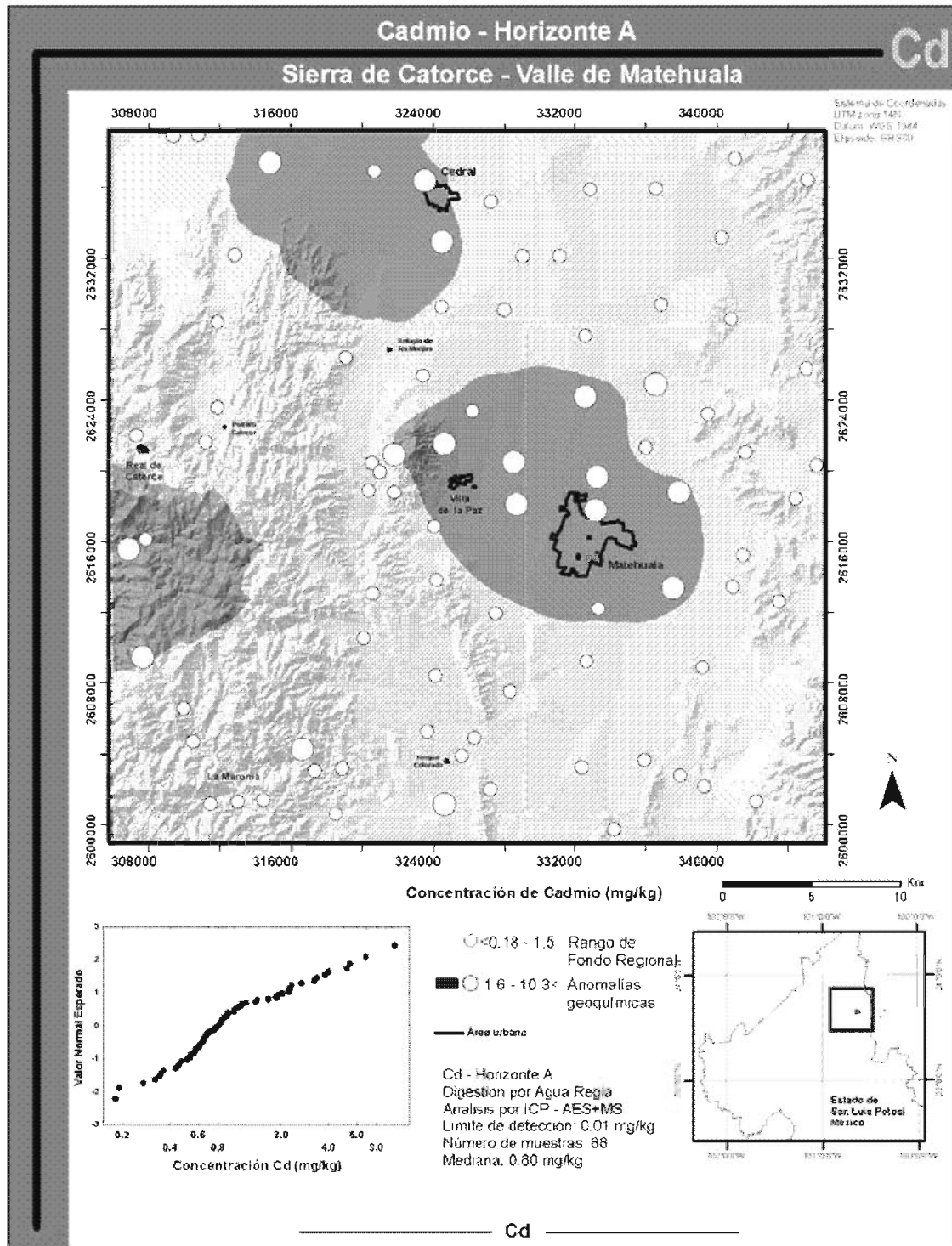
**Tabla 33.** Rangos de fondo locales y límites superior e inferior de fondo obtenidos mediante el EDA-SDA en el horizonte A de suelos de Catorce-Matehuala. Únicamente aquellos elementos con límites inferiores presentaron valores por debajo del mismo. En paréntesis se señalan los rangos de posibles rangos locales de fondo o transición. Datos en mg/kg.

Elemento	Rango de Fondo	Límite superior	Límite inferior
Ag	0.04-0.80	0.80	
As	4-35 (35-80)	35	
Cd	0.18-1.5	1.5	
Co*	3 -8.5	8.5	3
Cu	7-35 (35-50)	35	
Hg	0.01-0.8	0.8	
Ni*	12-20	20	12
Pb	5-25 (25-46)	25	
Tl*	0.10-0.35	0.35	0.1
Zn*	25-125	125	25

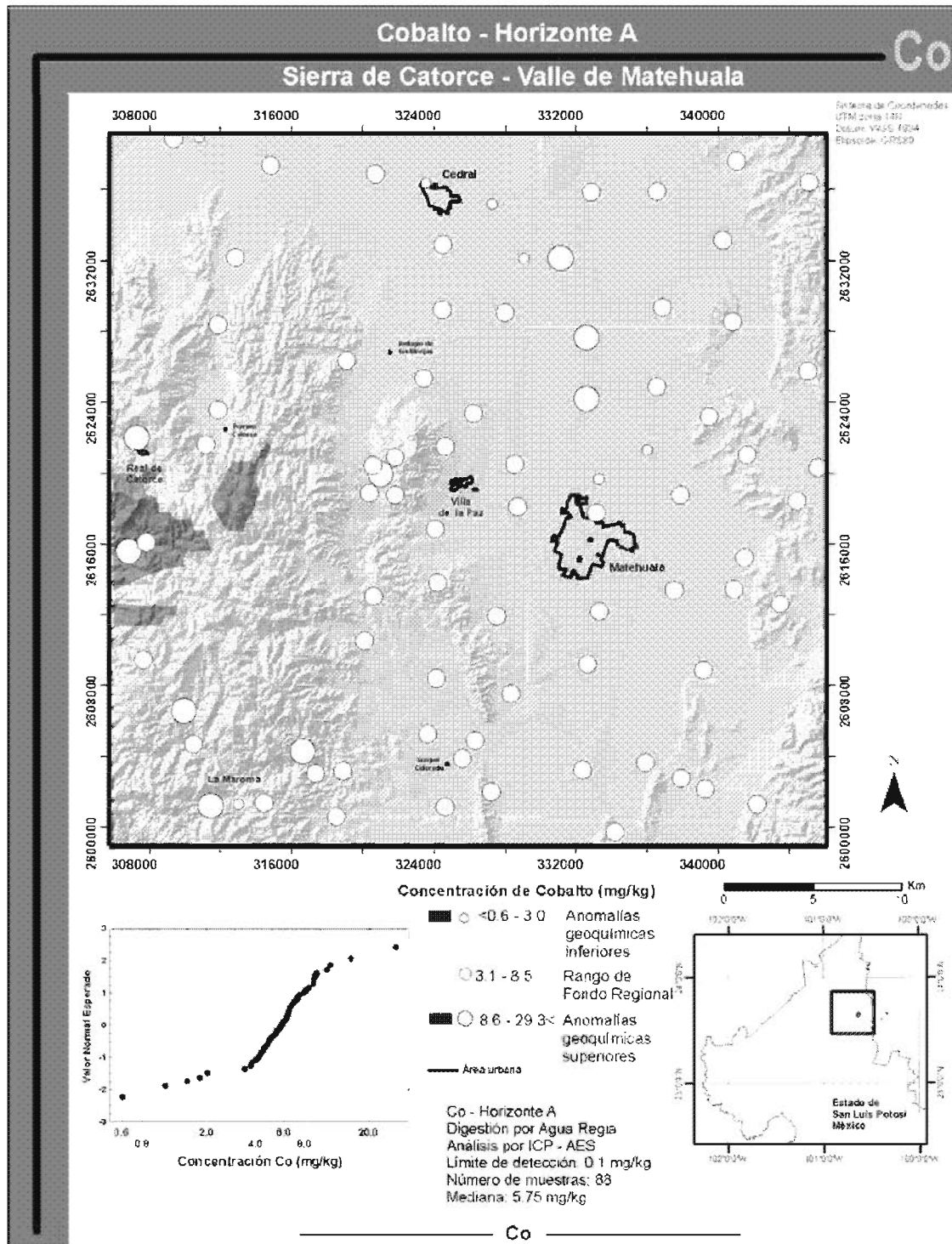
Con estos resultados se generaron las cartas geoquímicas correspondientes, para visualizar los valores de fondo y las zonas anómalas de importancia ambiental. En las Figuras 72 a 76 se presentan las cartas de As, Cd, Co, Hg y Pb respectivamente, que comparados con los de las figuras anteriores de líneas base presentan importantes variaciones en cuanto a extensión y áreas de interés.



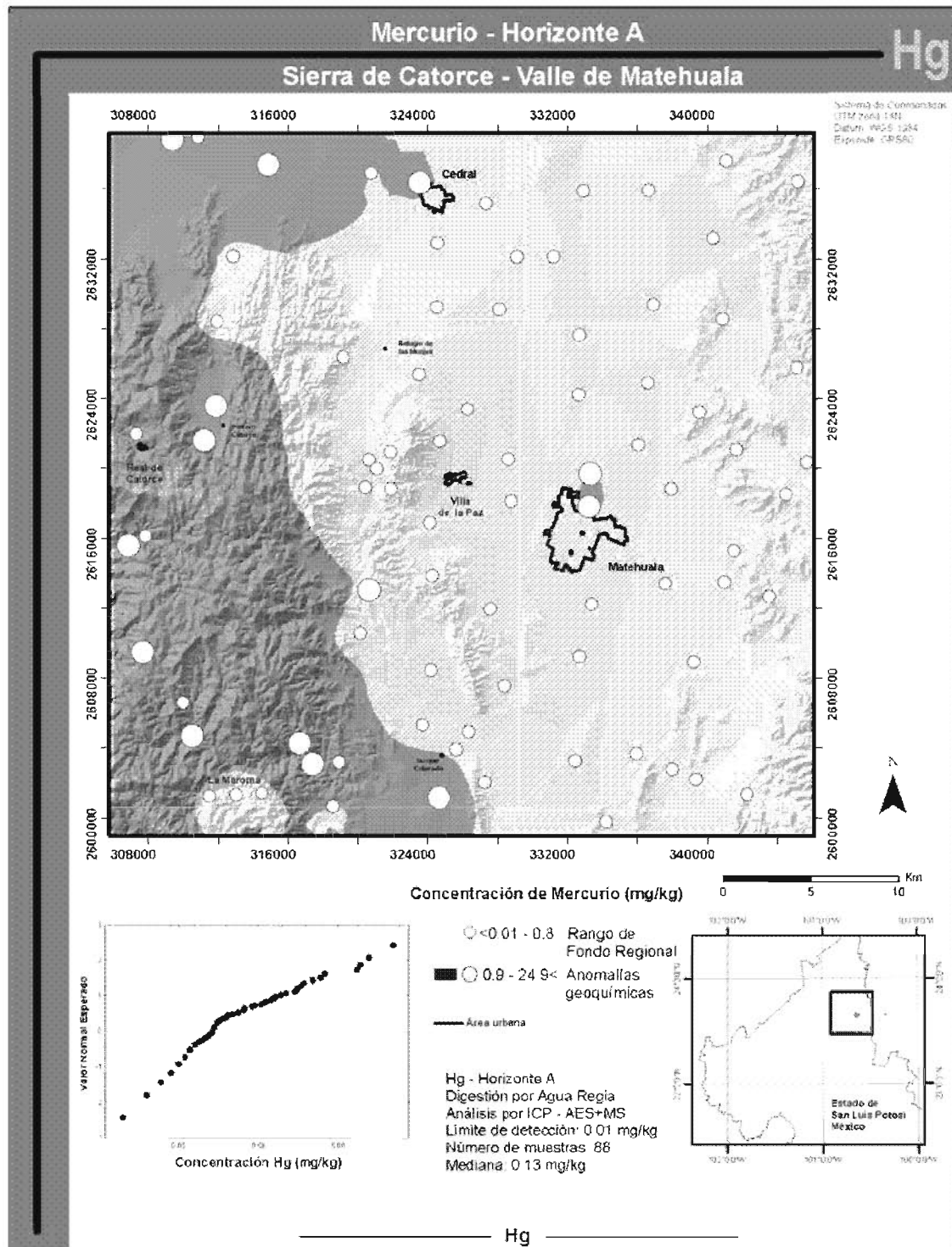
**Figura 72.** Carta geoquímica de rangos de valores de fondo y anomalías para arsénico en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala.



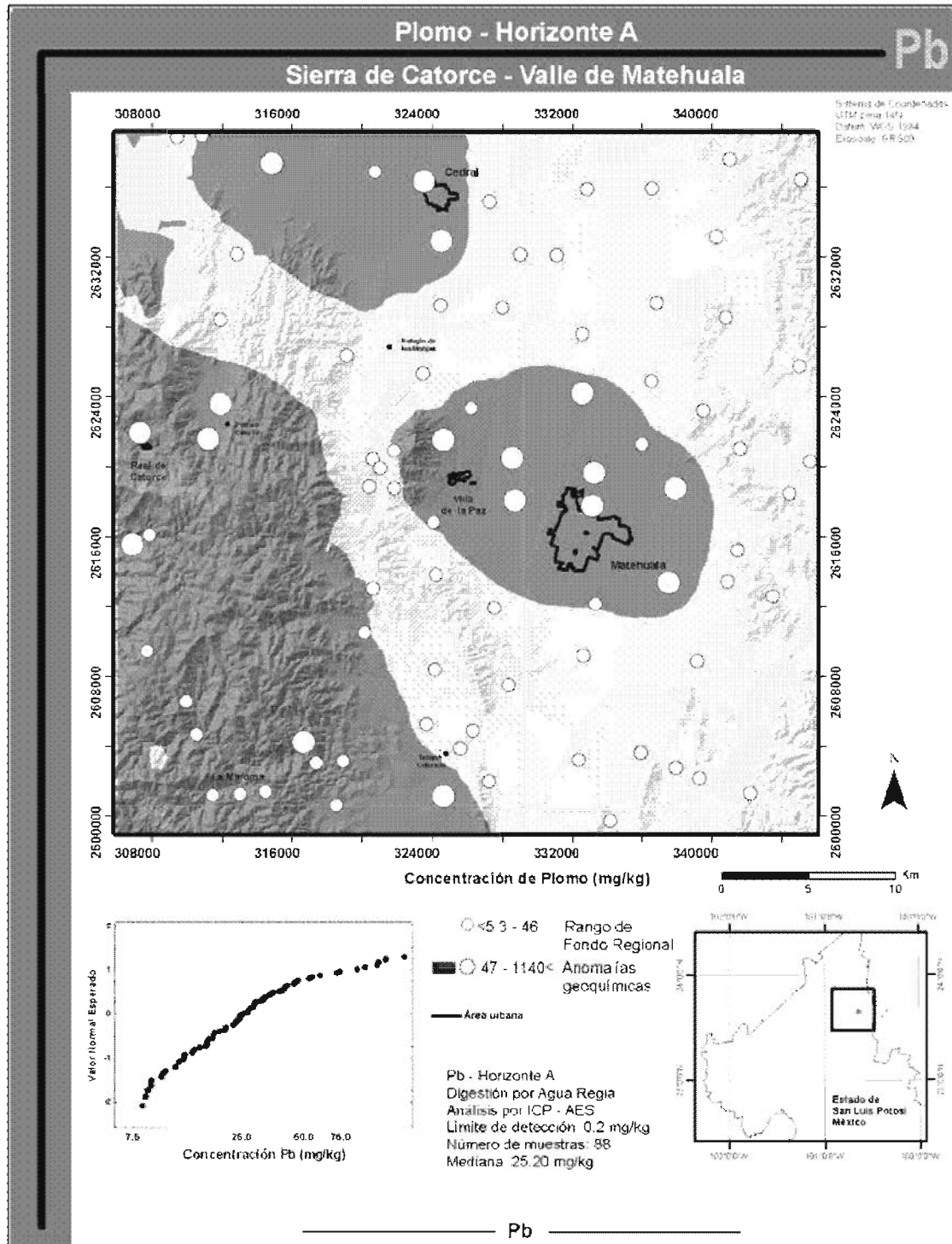
**Figura 73.** Carta geoquímica de rangos de valores de fondo y anomalías para cadmio en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala.



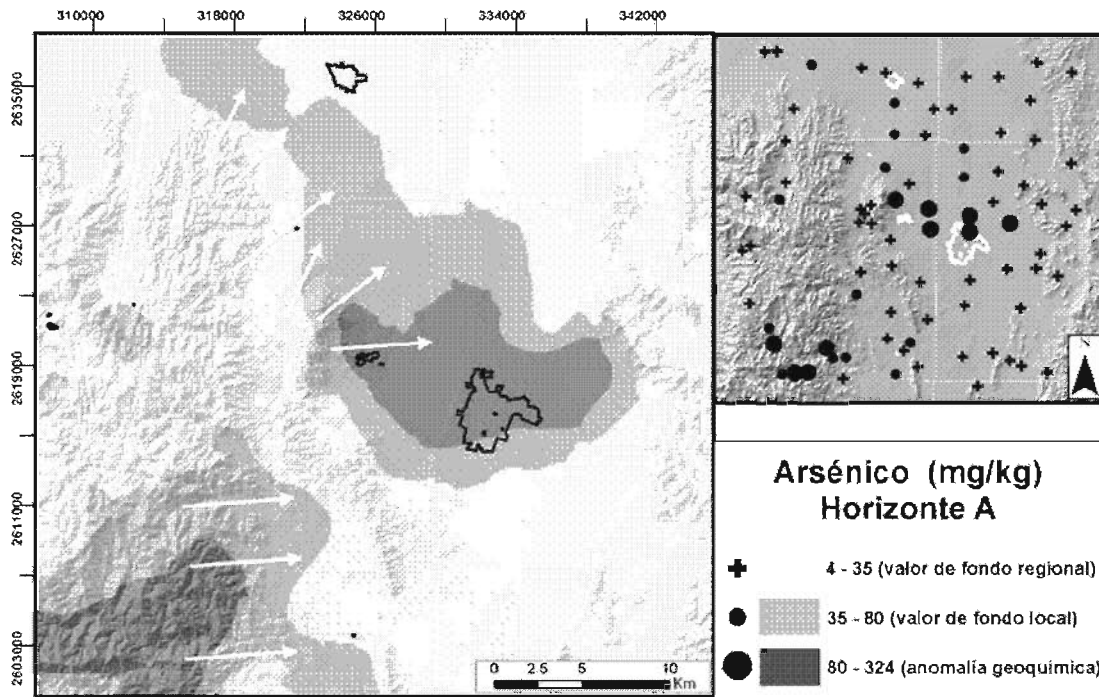
**Figura 74.** Carta geoquímica de rangos de valores de fondo y anomalías para cobalto en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala.



**Figura 75.** Carta geoquímica de rangos de valores de fondo y anomalías para mercurio en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala.



**Figura 76.** Carta geoquímica de rangos de valores de fondo y anomalías para plomo en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala.



**Figura 77.** Carta geoquímica de componentes regionales y locales obtenidos por EDA-SDA para arsénico en el horizonte A de suelos en la región de Catorce-Matehuala.

Las cartas EDA-SDA para arsénico y plomo presentan una mayor área de anomalías, al abarcar dentro de este grupo las últimas tres clases de los mapas originales de líneas base. Por su parte, las anomalías de cobalto se reducen a zonas muy específicas (tanto las superiores como inferiores, más visibles en el mapa de puntos). Adicionalmente, en la Figura 77 se presenta el mapa de arsénico generado mediante los 3 distintos subgrupos observados en las graficas de probabilidad del horizonte A y discutidos anteriormente: (1) un valor de fondo regional que consiste en áreas no impactadas y no mineralizadas; (2) un valor de fondo local o de transición, que está sobre impuesto al regional y asociado a mineralización difusa, dispersión fluvial, antiguas actividades humanas o una mezcla de todos ellos; y (3) las anomalías locales, asociadas a depósitos minerales, actividades antropogénicas con alto impacto ambiental o a la coexistencia de ambas, y que también representan el grupo con mayor prioridad ambiental para los estudios locales.



## CAPÍTULO 9: RESULTADOS ESCALA LOCAL, ESTUDIO DE VALORES DE FONDO EN VILLA DE LA PAZ, SLP.

### 9.1 Estadísticas básicas e influencia por geología y tipo de suelo

En la escala anterior pudo observarse que la zona de Villa de la Paz presenta concentraciones anómalas de elementos potencialmente tóxicos, pudiendo ser causadas por factores naturales o antropogénicos locales. Para establecer esta diferencia entre fuentes se colectaron 88 muestras de perfiles de suelo provenientes de diversas litologías y tipos de suelo, cuya distribución se presenta en la Tabla 34 y donde es posible observar una predominancia de aluvión-xerosol. A partir de los resultados de concentración se calcularon las estadísticas descriptivas y se elaboraron los boxplots por horizonte de suelo (A y C) para cada elemento, los cuales se presentan respectivamente en la Tabla 35 y Figura 78. Así mismo se elaboraron los boxplot agrupados por litología (horizontes A), presentados en la Figura 79. Se observa una mayor concentración promedio de elementos y una mayor cantidad de valores extremos en el horizonte A que en el horizonte C. Una vez más se puede apreciar la utilidad de la mediana como indicador de tendencia central para datos sesgados, como en el caso del arsénico que presenta una media aritmética cuatro veces mayor al ser influenciada por los valores extremos.

**Tabla 34.** Número de muestras colectadas en la celda regional por tipo de suelo y litología.

Tipo de suelo	N	Litología	N
Rendzina	27	Caliza	30
Litosol	11	Lutita	6
Xerosol	43	Aluvión	47
		Ígnea	2
Total	81		85

Para el caso de los boxplots agrupados por litología, resaltan las altas concentraciones encontradas en rocas ígneas, que sin duda representan las anomalías más importantes en la localidad. Posteriormente se observan altas concentraciones en calizas, lo cual es de esperarse al estar situadas alrededor de las rocas ígneas o intrusionadas por las mismas, siendo por lo tanto influenciadas por los procesos asociados a la mineralización.

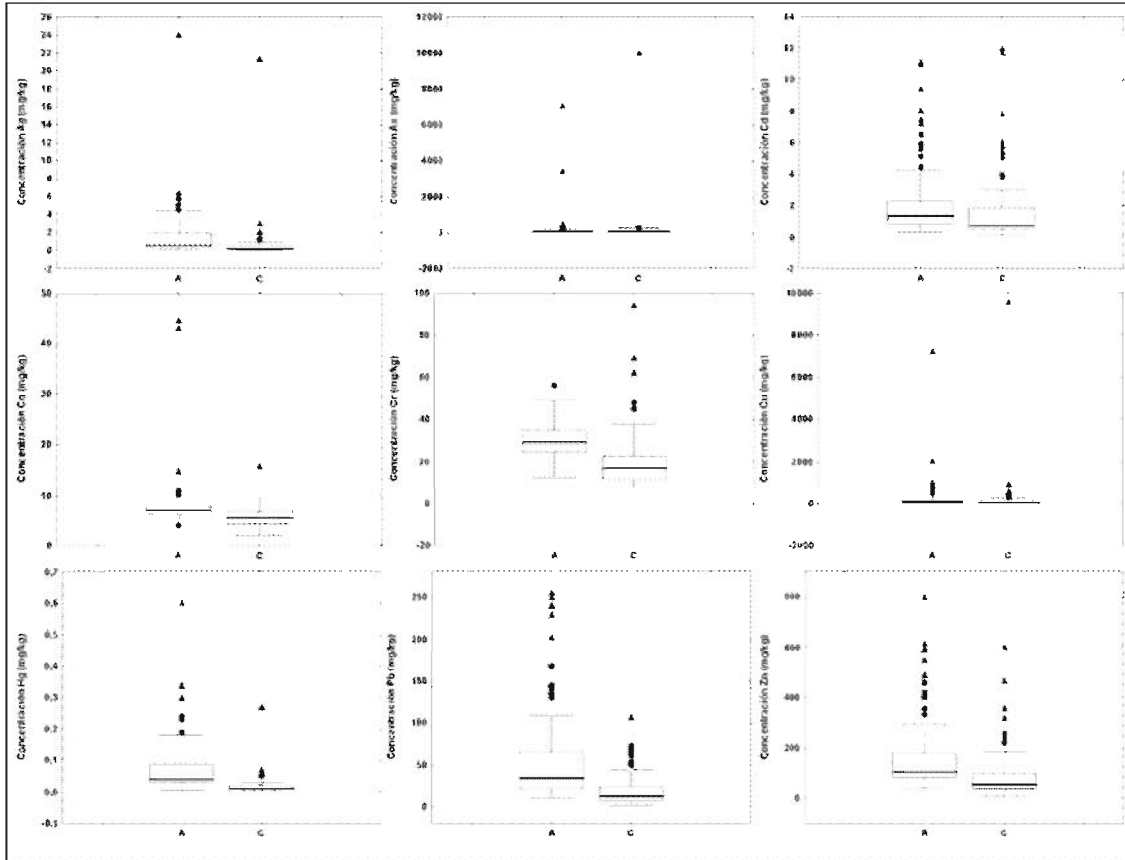




**Tabla 35.** Estadísticas descriptivas de los horizontes A y C en la escala local. Las concentraciones se expresan en mg/kg (excepto en donde se indique).

Elemento	Horizonte A						Horizonte C					
	N <sup>f</sup>	MA <sup>a</sup>	M <sup>b</sup>	Min <sup>c</sup>	Max <sup>d</sup>	MAD <sup>e</sup>	N	MA	M	Min	Max	MAD
Ag	81	1,59	0,61	0,13	24,00	0,39	85	0,60	0,19	0,03	21,30	0,13
Al%	81	4,81	4,57	2,60	8,63	0,68	85	2,37	2,30	0,28	6,20	0,89
As	81	210,85	49,00	7,00	7070,00	26,00	85	303,33	48,00	2,50	10000,00	39,00
Ba	81	315,31	310,00	160,00	460,00	50,00	85	210,35	200,00	60,00	760,00	70,00
Be	81	1,41	1,36	0,58	3,44	0,20	85	0,75	0,71	0,13	1,88	0,30
Bi	81	12,57	2,36	0,37	358,00	1,84	85	4,89	1,11	0,04	123,00	1,02
Ca%	81	14,60	15,25	1,79	25,10	2,60	85	26,71	27,00	8,94	36,80	4,20
Cd	81	2,39	1,32	0,33	11,15	0,48	85	1,73	0,75	0,13	12,00	0,40
Ce	81	39,77	40,40	17,90	57,80	4,50	85	19,79	19,25	2,70	44,80	6,55
Co	81	8,10	7,00	4,00	44,60	0,80	85	5,65	5,50	2,00	15,80	1,20
Cr	81	29,83	29,00	13,00	56,00	5,00	85	19,27	17,00	2,00	94,00	5,00
Cs	81	6,33	5,51	2,21	42,20	0,78	85	2,93	2,86	0,39	7,90	1,20
Cu	81	280,30	78,80	19,60	7210,00	53,40	85	202,05	42,20	5,00	9600,00	33,80
Fe%	81	2,34	2,15	1,09	6,65	0,50	85	1,40	1,09	0,15	20,80	0,41
Ga	81	11,87	11,30	5,90	23,50	2,11	85	5,81	5,48	0,73	15,50	2,47
Ge	81	0,09	0,08	0,03	0,15	0,01	85	0,10	0,09	0,03	0,24	0,03
Hf	81	2,90	2,90	1,10	7,70	0,40	85	1,60	1,60	0,20	4,30	0,70
Hg	81	0,08	0,04	0,01	0,60	0,02	85	0,02	0,01	0,01	0,27	0,00
In	81	0,27	0,10	0,03	3,85	0,05	85	0,15	0,05	0,00	4,13	0,04
K%	81	1,17	1,17	0,60	1,76	0,19	85	0,60	0,57	0,05	1,98	0,24
La	81	20,09	20,30	9,40	30,20	2,20	85	10,46	10,10	1,40	30,20	3,30
Li	81	21,66	20,60	11,20	53,70	3,40	85	14,51	13,50	3,80	47,20	4,80
Mg%	81	0,72	0,73	0,35	1,03	0,09	85	0,45	0,44	0,07	1,14	0,14
Mn	81	485,83	460,00	235,00	1410,00	76,00	85	256,65	231,00	59,00	1165,00	83,00
Mo	81	1,49	1,25	0,52	5,36	0,34	85	1,21	0,90	0,20	7,60	0,36
Na%	81	0,44	0,39	0,16	1,11	0,11	85	0,26	0,20	0,02	1,06	0,12
Nb	81	10,85	10,60	3,00	27,20	1,40	85	5,37	5,20	0,70	13,20	2,40
Ni	81	19,26	18,20	8,30	56,00	2,80	85	11,66	10,90	2,30	32,10	3,80
P	81	594,81	620,00	150,00	1010,00	130,00	85	311,29	290,00	90,00	1150,00	70,00
Pb	81	58,73	34,10	10,20	255,00	16,50	85	20,17	12,40	2,00	106,50	6,70
Rb	81	62,74	61,40	30,00	125,00	8,00	85	32,90	30,80	3,20	93,10	13,90
S%	81	0,08	0,06	0,02	0,45	0,01	85	0,11	0,06	0,01	1,66	0,02
Sb	81	9,34	5,63	1,56	52,40	2,14	85	4,63	2,60	0,60	33,20	1,07
Se	81	2,88	3,00	2,00	7,00	0,00	85	2,89	3,00	1,00	12,00	1,00
Sn	81	15,89	6,00	1,20	149,50	3,60	85	7,32	3,10	0,30	143,50	2,40
Sr	81	367,37	368,00	78,00	956,00	111,00	85	545,98	536,00	64,40	1555,00	120,00
Ta	81	0,75	0,73	0,23	1,76	0,11	85	0,37	0,34	0,03	0,88	0,16
Te	81	0,29	0,12	0,03	3,26	0,06	85	0,26	0,14	0,03	1,73	0,09
Th	81	5,51	5,50	2,60	10,40	0,60	85	2,79	2,70	0,30	6,40	1,30
Ti%	81	0,21	0,21	0,11	0,32	0,03	85	0,10	0,10	0,01	0,31	0,04
Tl	81	0,59	0,56	0,21	1,23	0,10	85	0,30	0,26	0,04	3,02	0,11
U	81	1,84	1,80	0,80	3,60	0,20	85	1,40	1,20	0,50	3,30	0,40
V	81	69,96	63,00	35,00	149,00	14,00	85	46,67	41,00	6,00	140,00	15,00
W	81	11,53	2,10	0,40	288,00	1,30	85	3,52	1,80	0,20	38,30	1,00
Y	81	19,01	18,80	9,40	31,90	2,00	85	10,56	10,40	1,60	24,40	3,20
Zn	81	171,28	104,00	41,00	801,00	29,00	85	86,76	54,00	6,00	599,00	28,00
Zr	81	97,06	93,80	35,40	229,00	12,70	85	47,77	47,70	7,20	115,00	19,20

<sup>a</sup> MA: media aritmética; <sup>b</sup> M: mediana; <sup>c</sup> Min: valor mínimo; <sup>d</sup> Max: valor máximo; <sup>e</sup> MAD: desviación absoluta de la mediana; <sup>f</sup> N: tamaño de muestra.



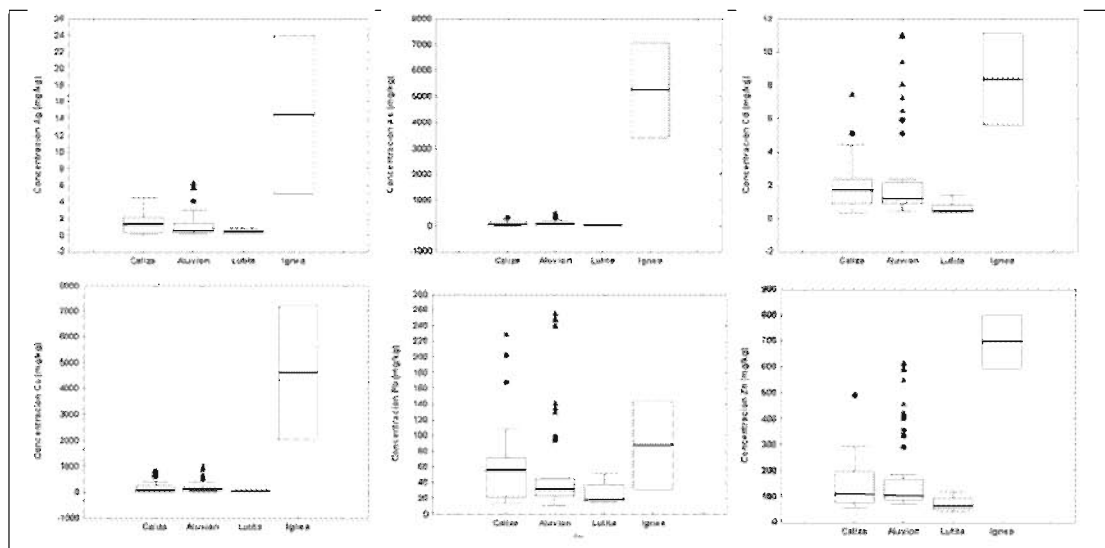
**Figura 78.** Boxplots de algunos elementos químicos para los horizontes A y C de suelos en la escala local.

Finalmente esta el aluvión, que aunque presenta concentraciones promedio más bajas que en las litologías anteriores tiene un rango más amplio de valores extremos. Es necesario recordar que el aluvión está formado por material erosionado y no representa una litología potencialmente mineralizada, por lo que el origen de elementos proviene de material erosionado aguas arriba o de material depositado por otras rutas de dispersión, incluyendo las antropogénicas.

Un análisis de correlación de Pearson (removiendo los valores extremos identificados en el boxplot) permite observar asociaciones significativas entre horizontes A y C para varios elementos (Tabla 36 y Figura 80), principalmente para aquellos asociados a las mineralizaciones locales (Ag, As, Bi, Cd, Cu), pero sin que se pudiese explicar más del



80% de las concentraciones por la asociación entre estos dos horizontes (empleando el coeficiente de determinación). Un análisis de correlación entre elementos permite observar nuevamente la asociación entre aquellos relacionados con la mineralización del distrito, tanto en el horizonte A como en el C. Esto indica que los factores naturales juegan un papel importante sobre los resultados obtenidos y que además existe un componente no asociado a la geología o mineralizaciones que puede estar influyendo sobre estos mismos resultados, pudiendo ser de carácter antropogénico.

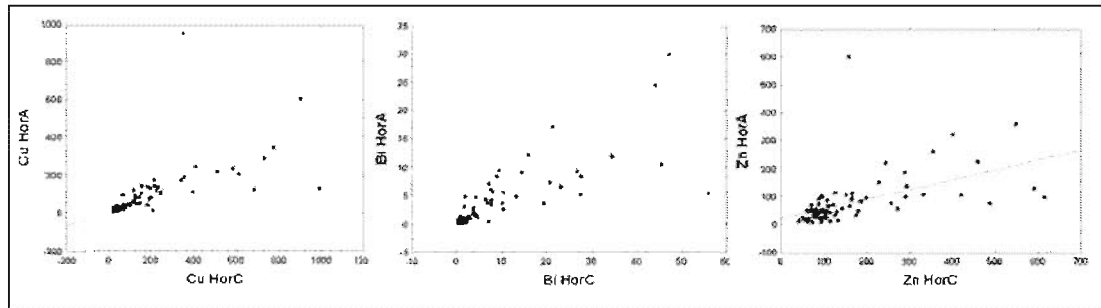


**Figura 79.** Boxplots de algunos elementos químicos agrupados por litología para el horizonte A de suelos en la escala local.

**Tabla 36.** Valores de r para pruebas de correlación de Pearson entre concentraciones de un elemento particular en los horizontes A y C.

	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hg	K
r-value	0.68	ns	0.85	0.54	n.s.	0.86	ns	0.77	0.44	ns	0.89	0.36	n.s.	n.s.	0.55
	Mg	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Sn	Sr	Tl	U	V	Zn
r-value	0.60	n.s.	0.62	0.46	n.s.	0.46	0.33	0.24	0.56	0.78	0.61	n.s.	0.30	0.61	0.64

n.s. No significativa para un valor de p de 0.05



**Figura 80.** Scatter plots entre resultados analíticos de tres elementos en los horizontes A y C de suelos en la escala local.

**Tabla 37.** Elementos con asociaciones significativas en el análisis de correlación de Pearson para los horizontes A y C de suelos en el estudio nacional. ( $p < 0.05$ ).

<b>Horizonte A</b>	
Ag	As, Bi, Cd, Cu, Fe, In, Pb, Sb, Sn, Te, Tl, W, Zn
As	Ag, Bi, Cd, Cu, Fe, In, Pb, Sn, Sb, Te, W, Zn
Cd	Ag, As, Bi, Cu, In, Mo, Pb, Sb, Sn, Te, Tl, W, Zn
Hg	Sb
Pb	Ag, As, Bi, Cd, Cu, In, Mo, Sb, Sn, Te, Tl, W, Zn
<b>Horizonte C</b>	
Ag	As, Bi, Cd, Cu, In, Pb, Sb, Sn, Te, W, Zn
As	As, Bi, Cd, Cu, In, Pb, Sb, Sn, Te, W, Zn
Cd	As, Bi, Cd, Cu, In, Mo, Pb, Sb, Sn, Te, W, Zn
Hg	
Pb	As, Bi, Cd, Cu, In, Mo, Pb, Sb, Sn, Te, W, Zn

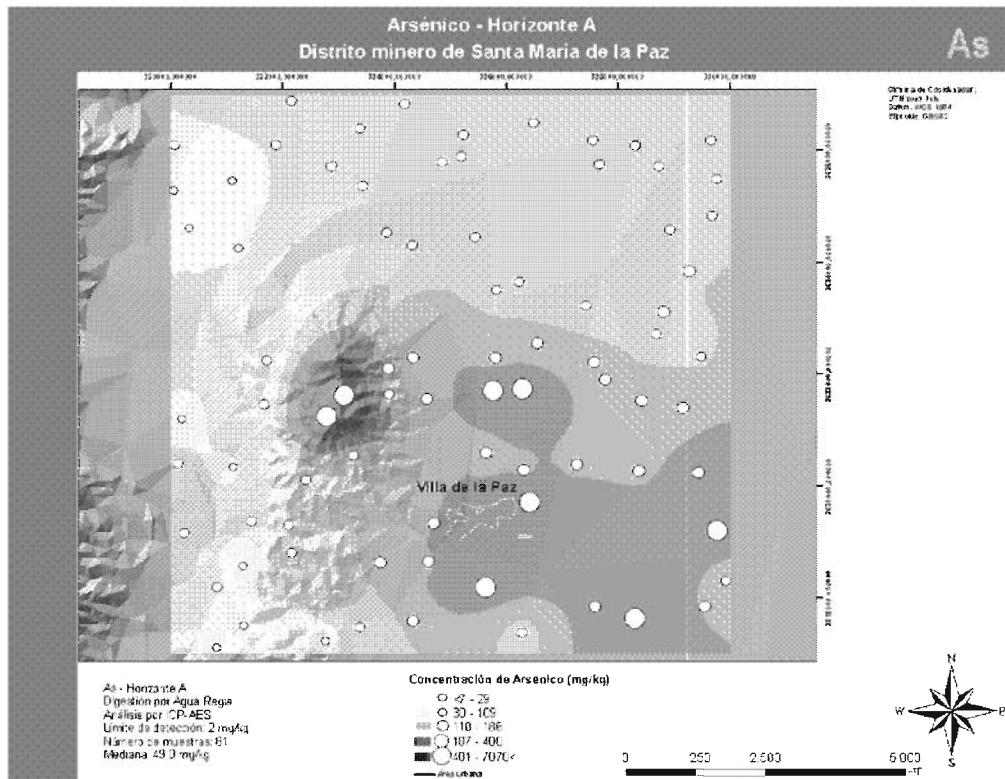
## 9.2 Cartas geoquímicas a escala local

En las Figuras 81 a 83 se presentan las cartas geoquímicas del horizonte A para tres elementos de mayor interés ambiental a escala local por los problemas de contaminación y a la salud que se han reportado (As, Cd y Pb). La elaboración de las cartas fue similar a la de capítulos anteriores, empleándose los rangos establecidos por los boxplots.

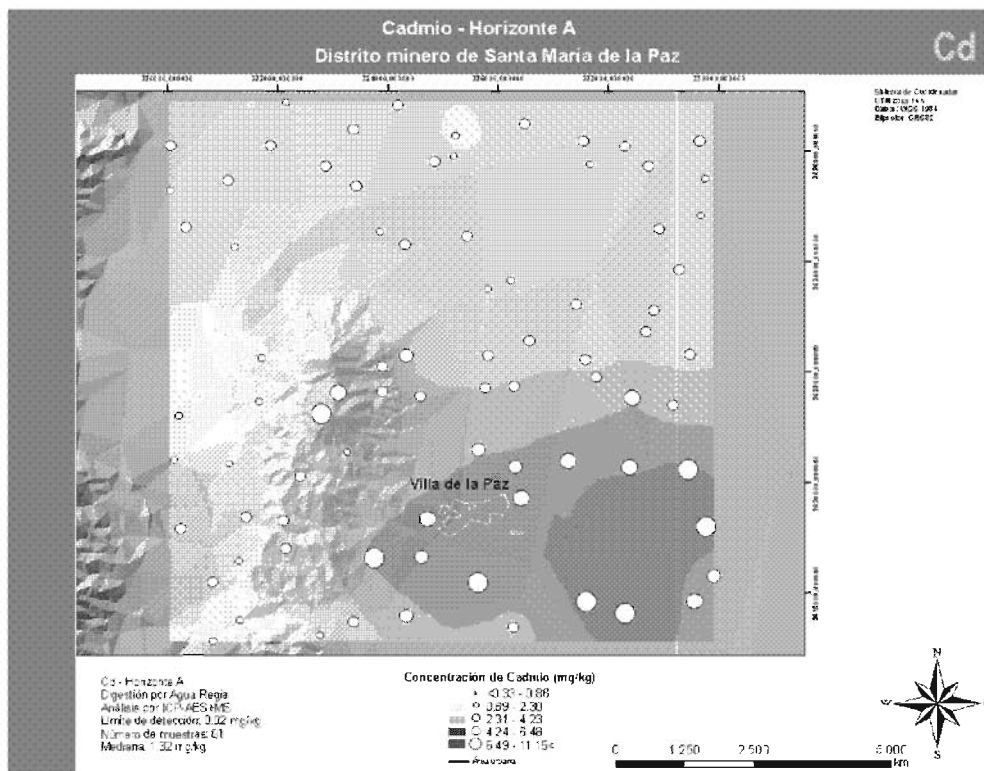
Los resultados observados para los tres elementos son muy similares y acordes a lo esperado. En general, se observan las menores concentraciones en la parte Oeste de la celda, detrás del Cerro del Fraile. También se observa una distribución homogénea de concentraciones sobre gran parte de la celda y que corresponden al segundo intervalo



(75% de los datos), hasta delimitar la zona minera y el poblado de Villa de la Paz. En esta área es posible observar la presencia de outliers principalmente sobre el poblado y sus alrededores, así como de outliers extremos (intervalo en rojo) directamente sobre Villa de la Paz para el caso del plomo, en la zona mineralizada del Fraile para arsénico y en las zonas cercanas a los depósitos de jales para cadmio y plomo. En teoría, este último intervalo es el característico de anomalías, sin embargo, es difícil establecer su origen únicamente basados en las cartas geoquímicas para una zona tan compleja como Villa de la Paz, por lo que se procede a realizar un análisis estadístico más detallado para establecer los rangos de fondo locales.



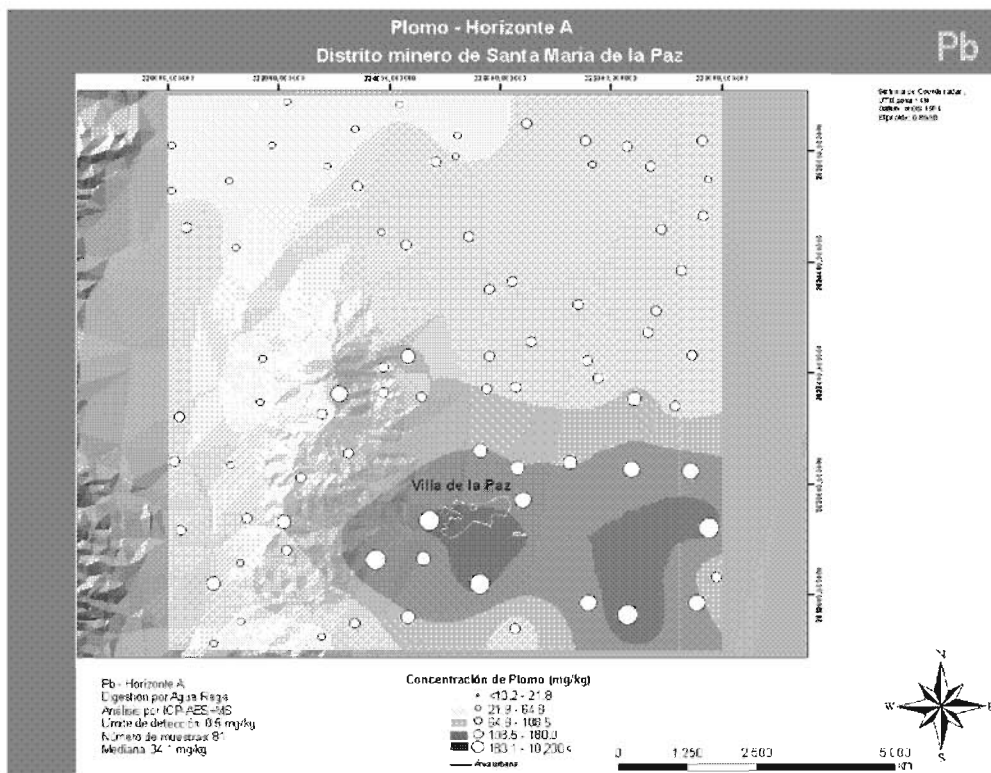
**Figura 81.** Carta geoquímica de arsénico en el horizonte A de suelos en el distrito minero de Santa María de la Paz.



**Figura 82.** Carta geoquímica de cadmio en el horizonte A de suelos en el distrito minero de Santa María de la Paz.

### 9.3 Valores de fondo locales y anomalías geoquímicas de áreas específicas

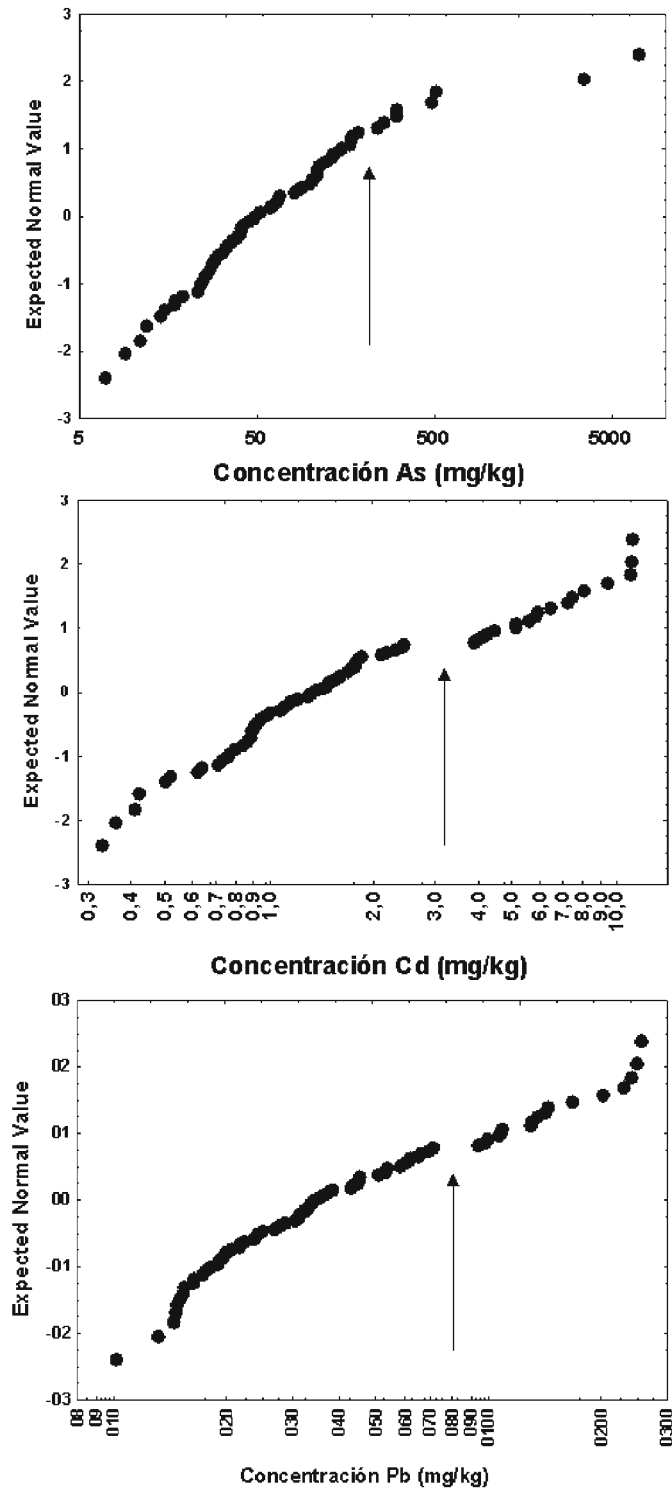
Conforme se disminuye la escala de trabajo aumenta la complejidad para delimitar los rangos de fondo, ya que los factores antropogénicos se hacen más relevantes e influyen más sobre áreas específicas. El caso de Villa de la Paz no es la excepción, ya que además de contar con zonas mineralizadas existe una importante industria minera, que a escala local puede alterar la geoquímica del sitio por deposición de partículas o por migración de contaminantes provenientes de residuos mineros. Se puede argumentar que una forma sencilla de establecer el impacto en suelos superiores es empleando el horizonte C como referencia. Esto no es siempre lo más adecuado, ya que como se ha mencionado anteriormente, el uso del horizonte C es útil cuando la fuente de contaminantes es meramente antropogénica y no existen factores naturales de gran relevancia geoquímica (mineralizaciones) y que influyen en todo el perfil del suelo (como el caso de Matehuala observado en la escala regional).



**Figura 83.** Carta geoquímica de plomo en el horizonte A de suelos en el distrito minero de Santa María de la Paz.

Además, es necesario recordar que existen fenómenos naturales de migración de elementos químicos, en especial los de carácter físico como lo es la erosión, y que puede transportar partículas ricas en EPT's desde aguas arriba (ej. Cerro del Fraile) hacia partes bajas del valle (depósitos aluviales), acción que no es de carácter antropogénico pero que modifica el panorama geoquímico local.

Ante tal situación, se procedió a aplicar el Análisis de Datos Exploratorio y Espacial (EDA-SDA), el cual demostró ser útil para establecer los rangos de fondo y anomalías en la escala regional. El procedimiento fue similar, creando grupos de datos en función a la distribución probabilística de las concentraciones y relacionando espacialmente dichos grupos con ayuda de los sistemas de información geográfica. En la Figura 84 se presentan los NPP (en escala logarítmica) para los tres elementos cartografiados en la escala local, indicando los puntos de ruptura entre las poblaciones de fondo y anomalías.



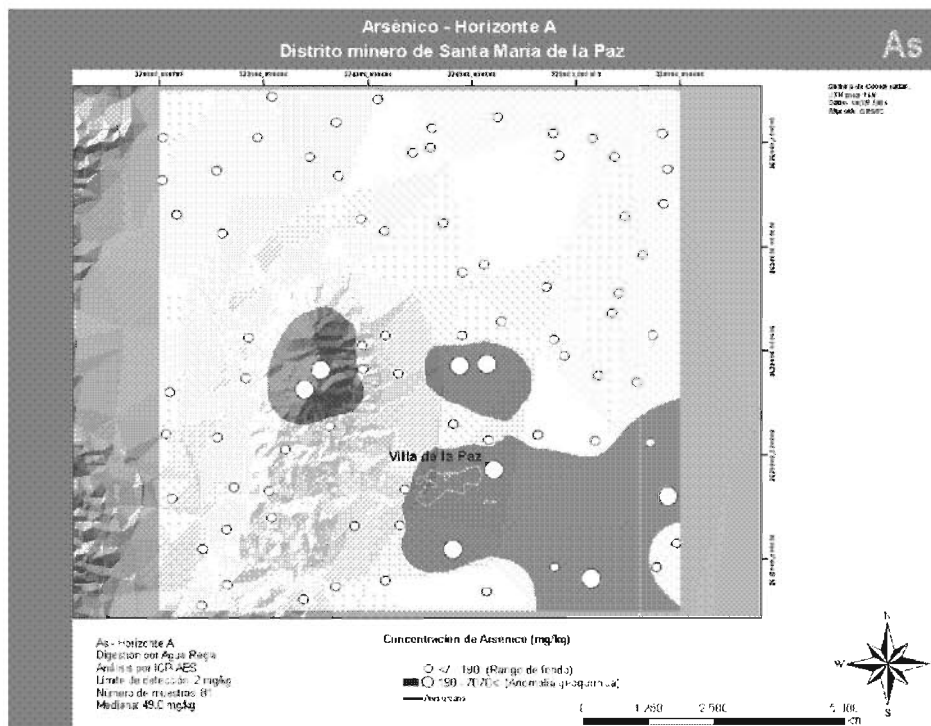
**Figura 84.** Gráficas de probabilidad para As, Cd y Pb en el horizonte A de suelos en la escala local. Las flechas indican las rupturas entre poblaciones de fondo y anomalías.





En base a estos resultados, se elaboraron nuevamente las cartas geoquímicas específicas para el rango de fondo propuesto y las anomalías geoquímicas (Figuras 85, 86 y 87). Al igual que en la escala anterior, el EDA-SDA permitió identificar distintas poblaciones asociadas a patrones de distribución espacial, lo que nuevamente comprueba la utilidad de esta herramienta para proporcionar información geoquímica más detallada que una simple técnica numérica.

En la Figura 88 se presenta el NPP detallado para arsénico, donde se pueden apreciar diversas rupturas en la distribución de los datos. Al asociarlas con su distribución espacial se pudieron observar cuatro subpoblaciones (Figura 89). La menor de ellas (<20 mg/kg) asociada a los puntos más alejados al NW y SW de la celda de estudio y con la menor influencia aparente de actividades humanas o mineralizaciones, estando acorde con el fondo regional reportado.

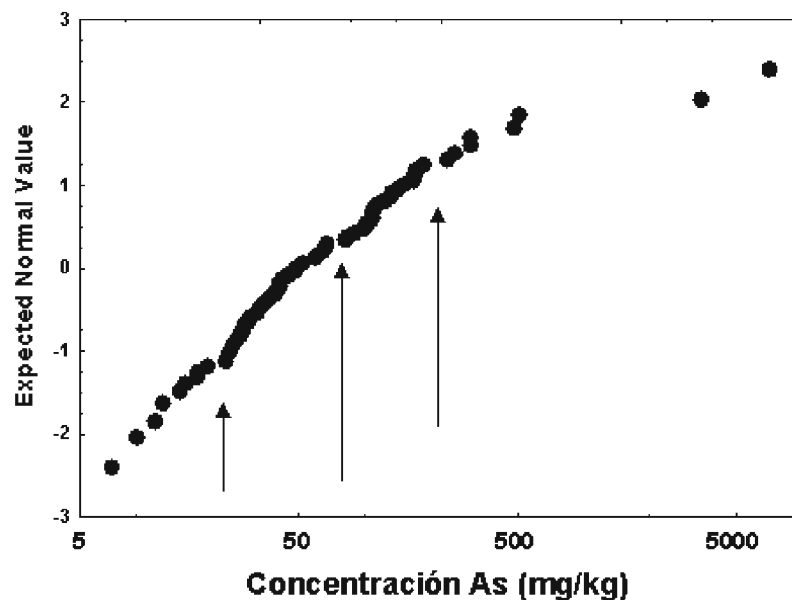


**Figura 85.** Carta geoquímica de rangos de fondo y anomalías para arsénico en el horizonte A de suelos del distrito minero de Santa María de la Paz.





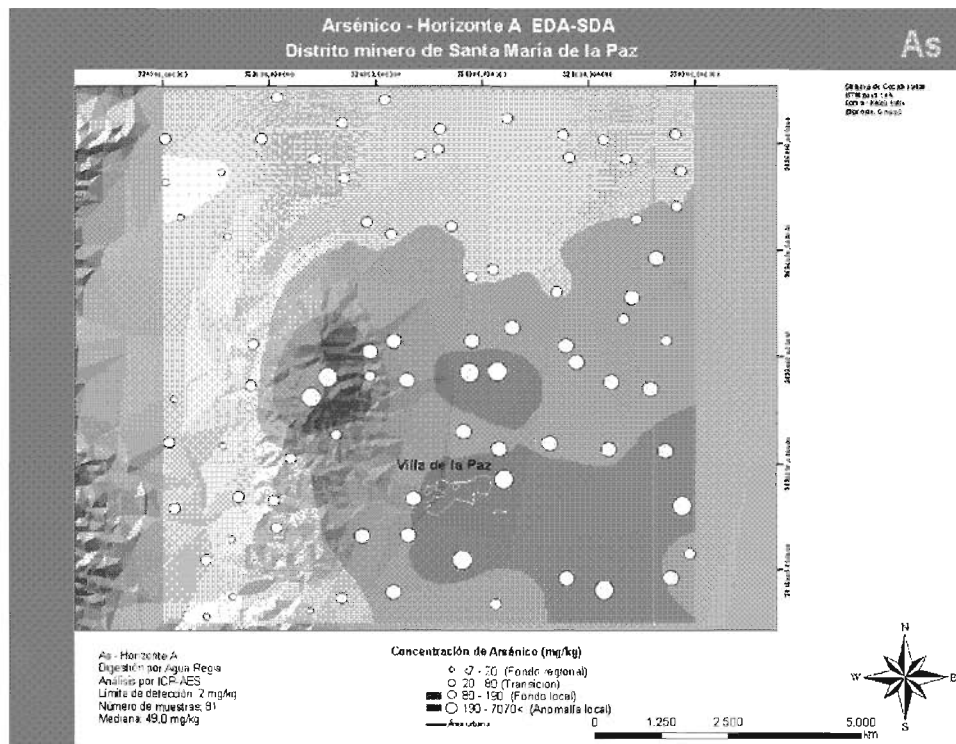
La segunda subpoblación distribuida al Oeste y Norte del distrito (20-80 mg/kg), en zonas también consideradas poco afectadas por las actividades humanas pero que se encuentran alrededor de área mineralizada de la localidad, e incluso, posiblemente influenciadas por factores físicos como el transporte de materiales por la erosión, pudiendo representar una zona de transición entre el fondo regional (subpoblación anterior) y el fondo local. Este último es representado por la tercera subpoblación (80-190 mg/kg), y está localizada principalmente al centro y Este de la celda, específicamente en el área influenciada directamente por las mineralizaciones del Cerro del Fraile (ya sea geoquímicamente por la formación del intrusivo o por arrastre de material). Finalmente sobresale la cuarta subpoblación (190 – 7070< mg/kg) y que representa las anomalías de áreas específicas, en este caso sobre el poblado de Villa de la Paz y el Cerro del Fraile. Al igual que lo sucedido con la escala regional, es difícil definir el origen de estas anomalías, ya que por una parte se tienen puntos directamente asociados a factores naturales (intrusivo en el Fraile) o por actividad humana (terrereros antiguos en Villa de la Paz). Por lo tanto, las anomalías específicas representan nuevamente un conjunto de factores pero con la ventaja de estar mejor delimitados, de manera que estudios locales puedan responder a cuestiones específicas de salud o ambientales.



**Figura 88.** Gráfica de probabilidad para As en el horizonte A de suelos en la escala local. Las flechas indican las rupturas entre poblaciones.



**Jorge Arturo Chiprés de la Fuente**  
Cartografía Geoquímica Multiescalar de Valores de Fondo y Líneas Base en el Altiplano Potosino, SLP, México.



**Figura 89.** Carta geoquímica de las distintas poblaciones identificadas con el EDA-SDA para arsénico en el horizonte A de suelos del distrito minero de Santa María de la Paz.



## **CAPÍTULO 10: COMPARACIÓN MULTIESCALAR**

### **10.1 Integración Multiescalar**

Como se ha presentado en los tres capítulos anteriores, la variabilidad espacial de los indicadores geoquímicos puede ser representada mediante cartas geoquímicas de escala variable, los cuales permiten apreciar fácilmente los cambios de concentración en el espacio, esencial para la evaluación ambiental y de riesgo en un sitio y para facilitar la toma de decisiones (De Vivo et al., 1998; Markus, 2001). Sin embargo, no existe duda de que las situaciones ambientales, de salud, agrícolas, etc. cuentan tanto con características particulares dentro de una determinada escala de trabajo como con características entrelazadas dentro de un mismo contexto geoquímico que abarca de lo nacional a lo local. Desde el punto de vista ambiental, la evaluación de un sitio impactado (i.e. un sitio minero) tiene un marco geoquímico local que puede estar influenciado por una anomalía regional, que a su vez puede encontrarse dentro de una provincia geoquímica perceptible únicamente a una escala mayor. De manera particular, a escala local se requiere identificar fuentes de contaminación, cuantificar impactos, estimar potenciales riesgos a la salud y en algunos casos establecer metas de restauración en función a los valores de fondo específicos del sitio; a escala regional se necesita establecer el marco geoquímico dentro del cual se establecen los estudios locales y tener información que permita enfocar esfuerzos y recursos hacia zonas específicas; a escala nacional (e incluso continental) se requiere contar con un contexto geoquímico más generalizado que permita establecer políticas o planes de acción a nivel nacional (i.e. apoyo a regiones con deficiencia de elementos esenciales y que pueden afectar agricultura y ganado, valores de referencia ambientales).

Por este motivo, es necesario considerar un sistema multiescalar de mapeo geoquímico, entrelazado e interconectado, de manera que se genere información que pueda ser empleada de acuerdo a las necesidades de la sociedad en distintas escalas de trabajo (Reimann and Garrett, 2005). Por ello, el análisis final del presente trabajo de cartografía geoquímica corresponde al estudio integrado de las tres escalas de trabajo (nacional, regional y local) en el Altiplano Potosino.



## 10.2 Análisis de resultados

En el subsecuente análisis solo serán presentados y discutidos los resultados correspondientes al horizonte A, básicamente porque este horizonte representa en este estudio la “sección de suelo” que puede ser usada para tratar temas relevantes en salud y medio ambiente. Las estadísticas descriptivas de las tres escalas se presentan en una sola tabla integrada para facilitar su comparación y discusión en este capítulo (Tabla 38). Sin embargo, una mejor comparación de elementos entre escalas de trabajo o entre otros grupos de datos se obtiene usando las herramientas gráficas, tales como los boxplots. En la Figura 90 se presentan los boxplots de los datos agrupados por escala de trabajo para tres elementos de interés ambiental y de salud (As, Cd y Hg), así como uno de interés ambiental y económico (Ag), los cuales se analizarán a lo largo de este capítulo.

En la Tabla 38 se puede observar que la digestión por agua regia del estudio regional dificulta la comparación entre las tres escalas, sin embargo es posible comparar aquellos elementos que sí presentaron recuperaciones similares ( $\approx 15\%$ ) entre las dos digestiones empleadas, como fueron los casos de Ag, As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni y Zn. En general, se aprecian concentraciones más bajas en la escala nacional que en las otras dos escalas de trabajo. Existen distintas explicaciones para estas diferencias geoquímicas:

1. El diseño de muestreo, ya que es necesario recordar que mientras el estudio nacional únicamente tomó muestras de sitios no impactados (valores de fondo nacionales), las siguientes escalas no siguieron este criterio. De esta manera, los rangos en el estudio regional son consecuentemente mayores debido a la presencia de outliers, tal y como se puede también apreciar en los boxplot de la Figura 90. Estos outliers regionales pertenecen a poblaciones que representan tanto suelos impactados por actividad humana (ej. minería) como suelos mineralizados o asociados a litologías regionales (ej. rocas ígneas). Es importante tomar en cuenta este último punto, ya que los rangos en la escala nacional también estuvieron influenciados por su diseño de muestreo aleatorio. El área ocupada a escala nacional por rocas de origen ígneo es tan pequeña que su probabilidad de muestreo era menor en comparación a las áreas de rocas sedimentarias y aluvión, por lo que todas las muestras del estudio nacional corresponden a estas dos últimas litologías. Este no fue el caso de la celda regional, donde se tomaron muestras de todas las litologías presentes, incluyendo ígneas, las



cuales resultaron con algunos de los valores de concentración más altos para varios elementos, tal y como se presentó en el capítulo 7.

**Tabla 38.** Estadísticas descriptivas de elementos analizados en el estudio multiescalar en el Altiplano Potosino. Datos en mg/kg, excepto donde se indique.

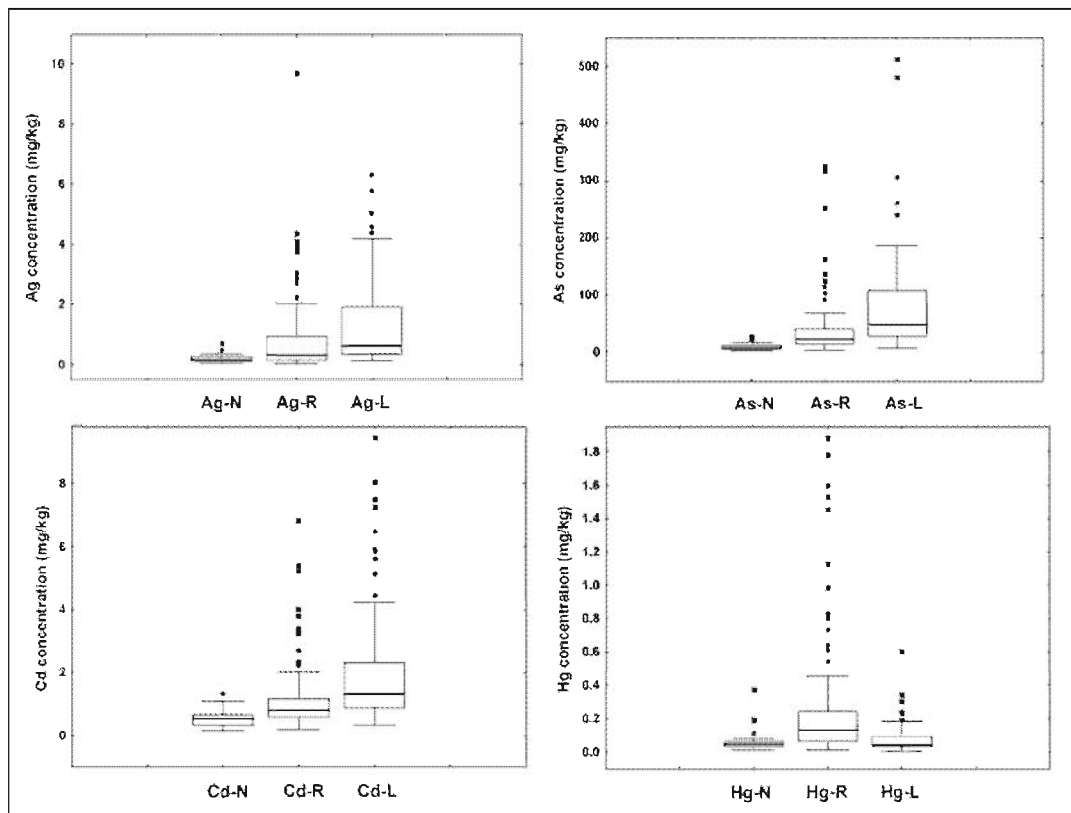
Elemento	Escala-Nacional				Escala Regional				Escala Local			
	N	M	Min	Max	N	M	Min	Max	N	M	Min	Max
Ag	24	0.16	0.04	0.67	88	0.32	0.04	14.7	85	0.61	0.13	24.0
Al (%)	24	5.67	3.40	7.97	88	1.84	0.15	3.20	85	4.5	2.6	8.6
As	24	7.30	2.50	27.0	88	22.4	4.00	324	85	49.0	7.00	7070
B	NA	NA	NA	NA	88	BDL	BDL	BDL	NA	NA	NA	NA
Ba	24	440	200	850	88	140	20.0	1160	85	310	160	460
Be	24	1.88	0.89	4.81	88	0.90	0.05	2.15	85	1.36	0.58	3.44
Bi	24	0.20	0.10	0.99	88	0.36	0.07	35.2	85	2.36	0.37	358
Ca (%)	24	10.6	0.88	23.0	88	14.4	0.17	25.0	85	15.2	1.79	25.1
Cd	24	0.52	0.15	1.31	88	0.80	0.18	10.3	85	1.32	0.33	11.1
Ce	24	51.4	24.4	101	88	29.8	1.31	69.0	85	40.4	17.9	57.8
Co	24	6.65	3.00	11.2	88	5.75	0.60	29.3	85	7.00	4.00	44.6
Cr	24	40.0	17.0	118.0	88	12.0	1.00	48.0	85	29.0	13.0	56.0
Cs	24	5.90	3.29	17.6	88	1.37	0.18	20.2	85	5.51	2.21	42.2
Cu	24	15.2	7.30	40.2	88	21.3	6.80	828	85	78.8	19.6	7210
Fe (%)	24	1.96	1.16	3.08	88	1.45	0.10	4.07	85	2.15	1.09	6.65
Ga	24	14.6	7.96	27.0	88	4.53	0.41	9.11	85	11.3	5.90	23.5
Ge	24	0.09	0.06	0.32	88	BDL	BDL	BDL	85	0.08	0.03	0.15
Hf	24	4.40	1.80	8.60	88	0.21	0.04	0.68	85	2.90	1.10	7.70
Hg	24	0.05	0.01	0.37	88	0.13	0.01	24.9	85	0.04	0.01	0.60
In	24	0.05	0.03	0.11	88	0.04	0.00	0.57	85	0.10	0.03	3.85
K (%)	24	1.53	0.91	2.95	88	0.31	0.03	0.87	85	1.17	0.60	1.76
La	24	27.1	15.7	57.3	88	15.3	0.60	29.7	85	20.3	9.40	30.2
Li	24	27.6	16.6	69.6	88	9.10	0.70	32.0	85	20.6	11.2	53.7
Mg (%)	24	0.61	0.38	0.98	88	0.43	0.03	2.03	85	0.73	0.35	1.03
Mn	24	516	187	767	88	388	27.0	1560	85	460	235	1410
Mo	24	1.39	0.78	2.32	88	0.89	0.09	8.20	85	1.25	0.52	5.36
Na (%)	24	0.73	0.37	1.55	88	0.02	0.01	0.64	85	0.39	0.16	1.11
Nb	24	16.5	7.20	39.6	88	2.25	0.34	4.78	85	10.6	3.00	27.2
Ni	24	13.2	6.10	22.4	88	14.5	1.00	54.8	85	18.2	8.30	56.0
P	24	605	180	1180	88	535	90.0	1540	85	620	150	1010
Pb	24	18.1	9.00	43.7	88	25.2	5.30	1140	85	34.1	10.2	255
Rb	24	78.7	43.2	174	88	16.6	1.80	41.9	85	61.4	30.0	125
Re	24	BDL	BDL	BDL	88	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
S (%)	24	0.05	0.01	0.08	88	0.07	0.01	10.00	85	0.06	0.02	0.45
Sb	24	2.21	0.74	10.7	88	2.23	0.52	1390	85	5.63	1.56	52.4
Sc	24	6.20	3.60	12.1	88	2.55	0.60	6.40	NA	NA	NA	NA
Se	24	FQC	FQC	FQC	88	1.10	0.60	2.40	85	3.00	2.00	7.00
Sn	24	2.40	1.10	5.30	88	1.40	0.20	26.6	85	6.00	1.20	149
Sr	24	259	104	616	88	223	11.0	4440	85	368	78.0	956
Ta	24	1.28	0.54	2.89	88	BDL	BDL	BDL	85	0.73	0.23	1.76
Te	24	BDL	BDL	BDL	88	FQC	FQC	FQC	85	0.12	0.03	3.26
Th	24	6.85	3.30	16.9	88	1.20	0.20	8.10	85	5.50	2.60	10.4



Ti (%)	24	0.21	0.14	0.48	88	0.01	0.00	0.23	85	0.21	0.11	0.32
Tl	24	0.57	0.29	0.99	88	0.18	0.02	0.74	85	0.56	0.21	1.23
U	24	1.80	1.10	4.10	88	0.52	0.02	5.39	85	1.80	0.80	3.60
V	24	43.5	26.0	73.0	88	18.5	2.00	43.0	85	63.0	35.0	149
W	24	1.10	0.60	2.30	88	0.19	0.06	101	85	2.10	0.40	288
Y	24	21.5	10.0	50.7	88	13.8	0.72	30.3	85	18.8	9.40	31.9
Zn	24	78.0	31.0	157	88	65.0	7.00	506	85	104	41.0	801
Zr	24	133	48.3	259	88	6.80	1.90	26.6	85	93.8	35.4	229

N: Tamaño de muestra; Min: valor mínimo; M: Mediana; Max: valor máximo

NA: Elemento o no analizado; BDL: >25% de los datos debajo del límite de detección FQC: Falló controles de calidad.



**Figura 90.** Boxplot comparativos de elementos seleccionados para las tres escalas de trabajo. N-escala nacional; R-escala regional y L-escala local.

- La influencia de zonas mineralizadas, tanto en la escala regional como en la escala local, incluso siendo aun mayor importancia en esta última. Los rangos de la escala local son, por mucho, los mayores de las tres áreas de estudio, e incluso a pesar de las recuperaciones parciales de la escala regional, es posible observar un incremento





de valores máximos hacia la escala local para varios elementos asociados a la mineralización presente en Villa de la Paz (Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, In, Ni, Sn, Sr, Te, W y Zn). Así mismo, los valores mínimos de algunos elementos también aumentan hacia la escala local por influencia de los depósitos minerales, tal es el caso los elementos mostrados en las Figuras 90 y 91 (Ag, As y Cd). Finalmente, existen algunos elementos que presentaron concentraciones más altas (mayor número de outliers y por lo tanto de rango de concentración) en la escala regional que en la local, asociados a mineralizaciones distintas a la de Villa de la Paz como fueron los casos de Ba, Hg, Pb, Sb y U.

3. La influencia de otros factores, como el tipo de suelo, la cual es evidente para la escala regional en los casos de Co y S. En el caso del cobalto es posible observar los valores más bajos de este elemento dentro de la escala regional, asociados a la presencia de xerosoles gypsicos deficientes en este elemento. Estos suelos están en zonas muy definidas del valle de Matehuala y que son insignificantes para la escala nacional y fuera del área de estudio local, pero que de cualquier forma representan áreas de interés ambiental por posible deficiencia de este elemento. Estos mismos suelos influyen sobre los valores máximos reportados para el azufre, los mayores dentro de las tres escalas de trabajo.

### **10.3 Cartas geoquímicas multiescales**

Las tres situaciones anteriores proporcionan un claro ejemplo de la variabilidad geoquímica de la superficie terrestre, incluso dentro de una misma zona de estudio. Esta variabilidad queda mejor representada en las cartas geoquímicas de las Figuras 91 a la 93, donde es posible apreciar que un estudio a escala nacional de valores de fondo ofrece un panorama geoquímico generalizado del estado natural de los suelos, útil para identificar grandes patrones geoquímicos o la presencia de anomalías regionales. En el caso de los tres elementos presentados, las mayores concentraciones están cercanas a la zona mineralizada de Catorce, aunque también existen unos cuantos valores dispersos, que después de realizar un análisis más detallado, coinciden con áreas mineralizadas de menor escala e importancia (ej. Hg en pequeñas minas al centro de la celda).



Estos resultados permiten mostrar una vez más la potencial utilidad del mapeo geoquímico a gran escala para identificar áreas de potencial interés minero, a pesar de su diseño de muestreo (aleatorio y de baja densidad). Otro importante resultado es su capacidad de establecer un contexto geoquímico para estudios de menor escala, estableciendo un valor de referencia para identificar anomalías geoquímicas de origen antropogénico en áreas no mineralizadas, o incluso para demostrar la potencial presencia de anomalías geoquímicas de origen natural. Un estudio regional de carácter exploratorio o incluso uno más detallado, como el realizado en el presente trabajo, puede comprobar y definir con mayor detalle lo obtenido en la escala nacional. Es claro que un valor de fondo nacional no es constante para todos los elementos químicos. A pesar de que se observaron concentraciones promedio similares entre los estudios nacional y local para Be, Ga, Ge, K, Li, Mg, Mo, P, S, Th, Ti, Tl y U, esto no es una regla general para muchos otros elementos, principalmente para aquellos de relevancia ambiental. Esto nuevamente es reflejado en los mapas geoquímicos, en donde para el caso del arsénico (Figura 90) se observa un incremento en las anomalías.

Por su parte, la escala regional definió patrones geoquímicos dentro y alrededor de la Sierra de Catorce con mucha mayor resolución que la escala anterior. La plata presenta altas concentraciones sobre la sierra de Catorce (un área mineralizada importante para este elemento) y sobre el valle de Matehuala (influenciado por depósitos minerales e impactos minero-metalúrgicos). El arsénico y el cadmio tienen valores elevados en esta última zona, pero también existe un área de altas concentraciones de arsénico en la parte sur de la sierra de Catorce (un área con una importante presencia de rocas ígneas y zonas mineralizadas). El mercurio tiene una distribución muy distinta a las anteriores, con los mayores valores sobre la Sierra de Catorce debido a la presencia de depósitos minerales con este elemento. Un importante contraste puede ser visto para este elemento entre la sierra de Catorce y la sierra no mineralizada El Azul, al este de la celda. Existe también una pequeña zona anómala en el valle de Matehuala, pero su origen es probablemente debido a las actividades metalúrgicas históricas.

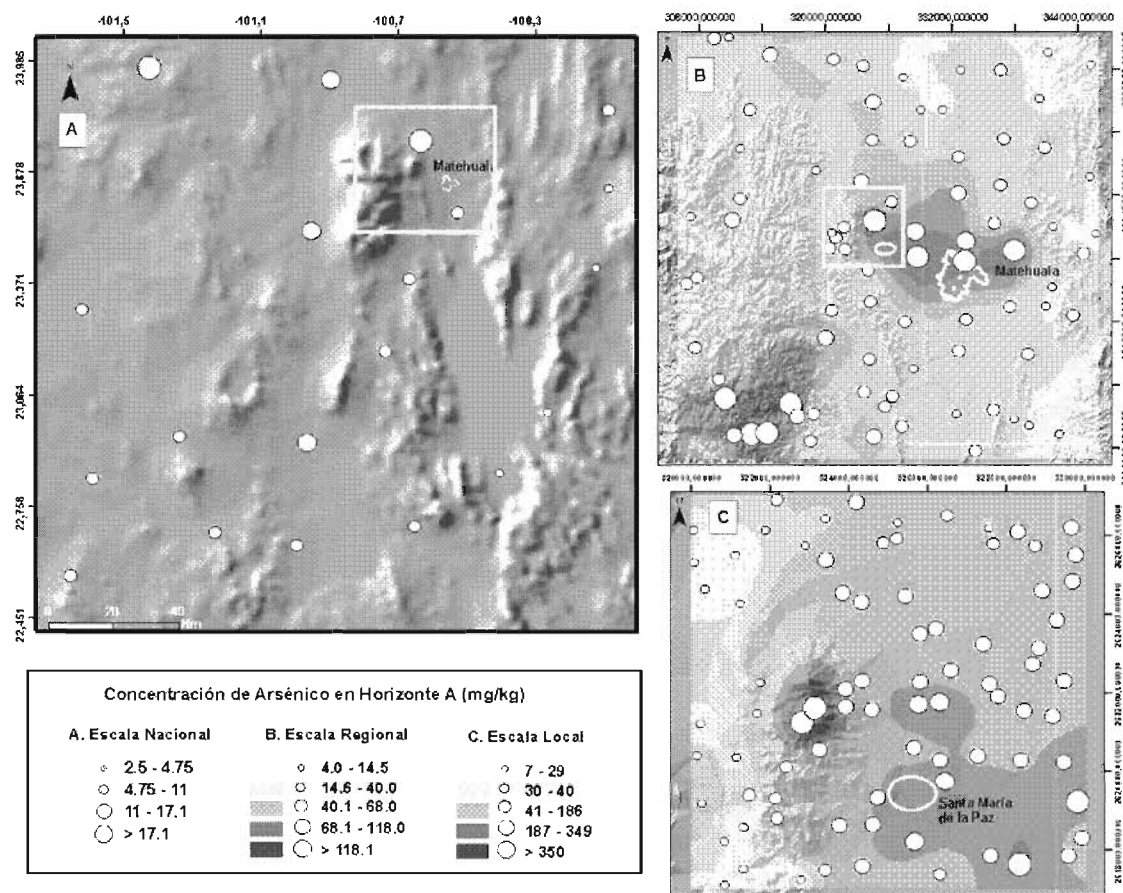


Figura 91. Carta geoquímica multiescalar para arsénico en el horizonte A de suelos en el Altiplano Potosino.

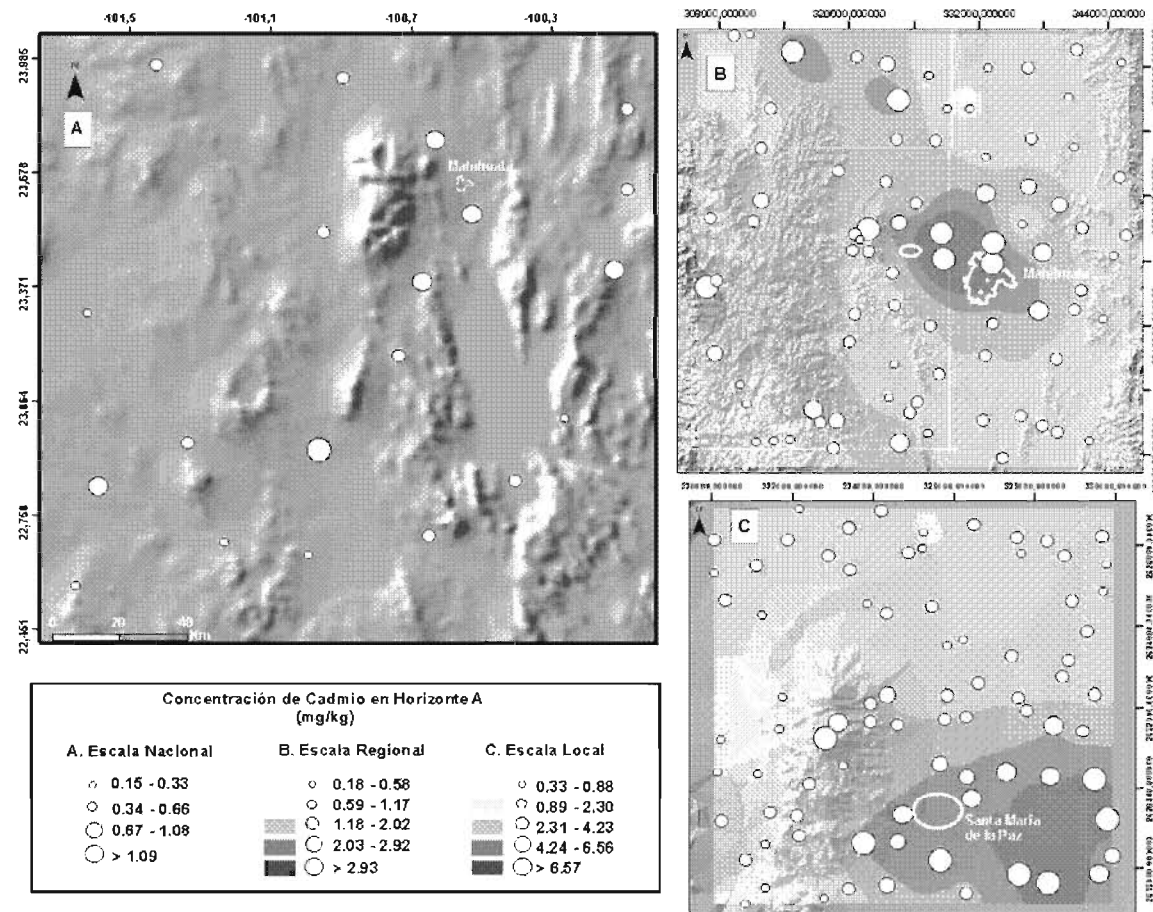


Figura 92. Carta geoquímica multiescalar para cadmio en el horizonte A de suelos en el Altiplano Potosino.

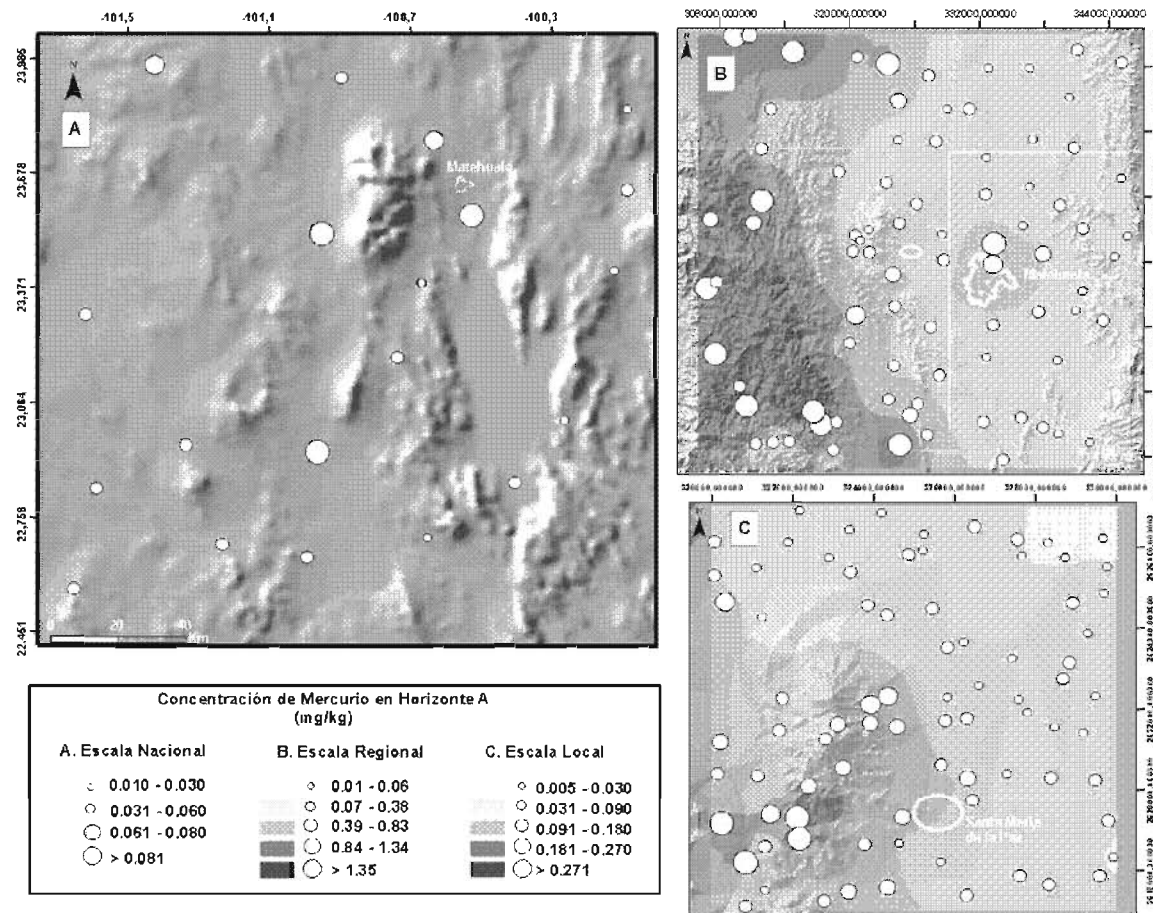


Figura 93. Carta geoquímica multiescalar para mercurio en el horizonte A de suelos en el Altiplano Potosino.



En el aspecto local, los patrones geoquímicos de Ag, As y Cd son muy similares y están asociados con los cuerpos mineralizados en el Cerro del Fraile y su influencia sobre los suelos alrededor del distrito minero. Así mismo, la actividad minera tiene muy una fuerte influencia sobre la zona, que en algunos casos puede estar sobreimpuesta a las concentraciones naturales. La ausencia de valores locales elevados de Hg en la escala local es evidente y en acuerdo con el rango observado para la escala regional en esta misma zona.

#### **10.4 EDA-SDA para el estudio multiescalar**

Finalmente se elaboraron gráficas de probabilidad a partir de los datos multiescalares, como la presentada en la Figura 94 para arsénico, con la finalidad de identificar y comparar poblaciones geoquímicas similares entre las tres escalas de trabajo empleando el análisis de datos exploratorio y espacial (EDA-SDA), cuyos resultados se presentan en la Figura 95. La escala nacional presenta un rango de concentración entre 2 y 27 mg/kg, con una ruptura en aproximadamente 11 mg/kg y que separa aquellos puntos situados en áreas no mineralizadas de aquellos relativamente más cercanos a anomalías regionales conocidas (ej. Catorce), ambos pertenecientes a concentraciones naturales. El rango de 2 a 11 mg/kg es propuesto como un valor de fondo nacional para identificar anomalías regionales.

En la gráfica para la escala regional, el rango de concentración abarca de 4 a 324 mg/kg (obsérvese un ligero incremento en el valor mínimo, probablemente causado por influencia de las mineralizaciones regionales), con dos rupturas importantes. La primera se da en aproximadamente 10 mg/kg, que coincide con puntos situados en zonas no mineralizadas y alejados de los principales depósitos minerales, que probablemente sean indicio de aquellos suelos no mineralizados que forman la mayor parte del Altiplano Potosino, pero que en la escala regional representan una minoría. El segundo grupo alcanza casi los 80 mg/kg, y está integrado por puntos cercanos a zonas mineralizadas específicas.

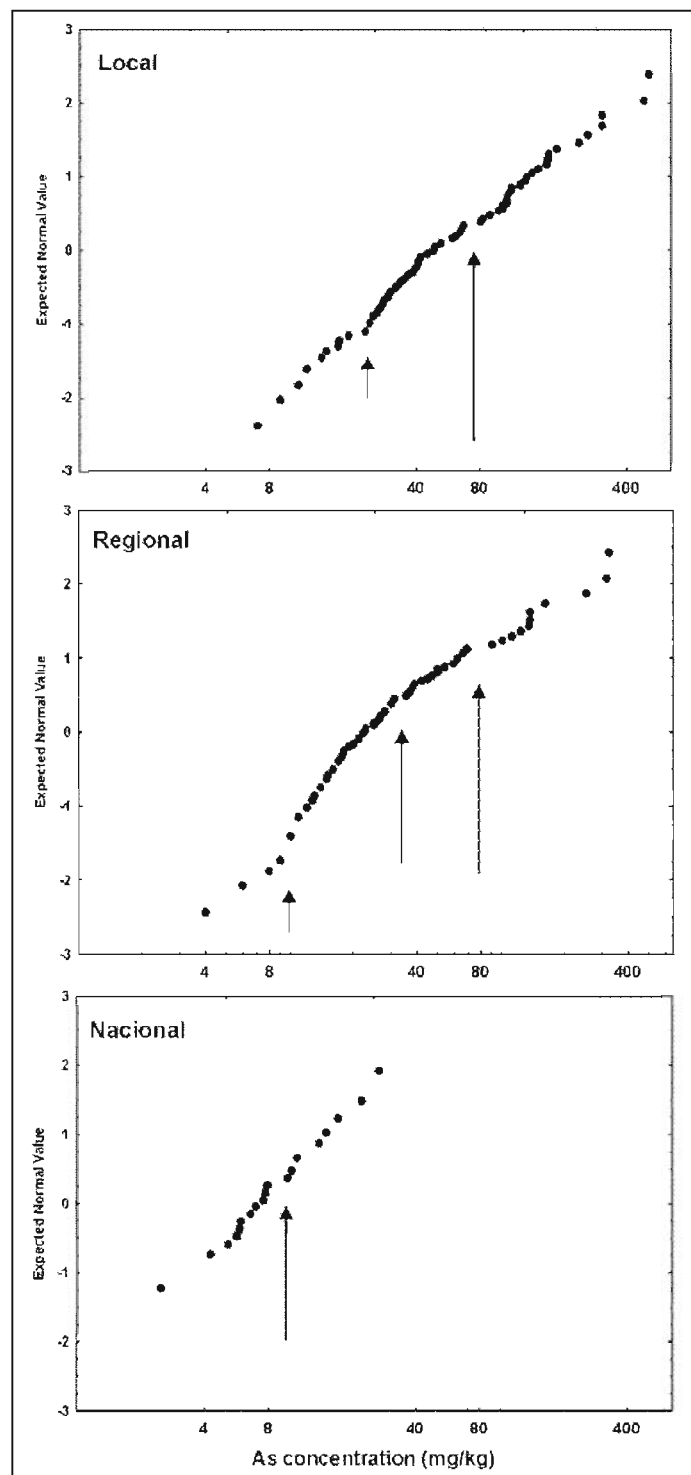


Figura 94. Gráficas de probabilidad para la comparación multiescalar.



Existe un subgrupo que puede representar el inicio de una población de fondo local o población de transición a partir de los 35 mg/kg y hasta la ruptura de 80 mg/kg. En general el segundo grupo, que representaba la minoría en la escala nacional, integra ahora la población principal de la escala regional, y el rango de fondo regional se establece entre 4 y 35 mg/kg y un valor de transición (o de fondo local) entre 35 y 80 mg/kg. El valor de 11 mg/kg establecido previamente para identificar anomalías regionales pierde significancia, incrementándose por mucho el rango de fondo regional y local. A partir de 80 mg/kg y hasta 325 mg/kg, quedan agrupadas aquellas concentraciones anómalas a escala local originadas por actividad humana o procesos naturales. En la gráfica a escala local, se observa un rango de 7 a 7070 mg/kg (nuevamente un incremento en el valor mínimo, tres veces mayor al obtenido en la escala nacional y sin lugar a duda por influencia de la mineralización local). Se observa un pequeño grupo que abarca hasta los 20 mg/kg aproximadamente (no marcado en la figura), pudiendo reflejar aquellos suelos no mineralizados pero influenciados por la geoquímica regional.

Los valores se incrementan hasta alcanzar los 80 mg/kg nuevamente, integrando un segundo grupo que representa muestras colectadas en la periferia de las zonas mineralizadas, influenciadas por la geoquímica regional y local y que corresponde al valor de fondo local o de transición, ya reportado en la escala anterior. Un tercer grupo está integrado por los valores de 80 a 7070 mg/kg, el cual representa aquellas muestras sobre el poblado de Villa de la Paz y directamente sobre zonas mineralizadas. Una pequeña ruptura en 190 mg/kg separa a este tercer grupo en dos partes, la primera con aquellos puntos dispersos en todo el poblado y la segunda con puntos localizados directamente sobre zonas mineralizadas en el Cerro del Fraile y sus alrededores. Por tal motivo, y en base a los estudios anteriores del capítulo 8, se considera que el rango de fondo local de arsénico abarca desde 7 hasta 190 mg/kg, muy por arriba de los rangos observados en la escala nacional y regional.



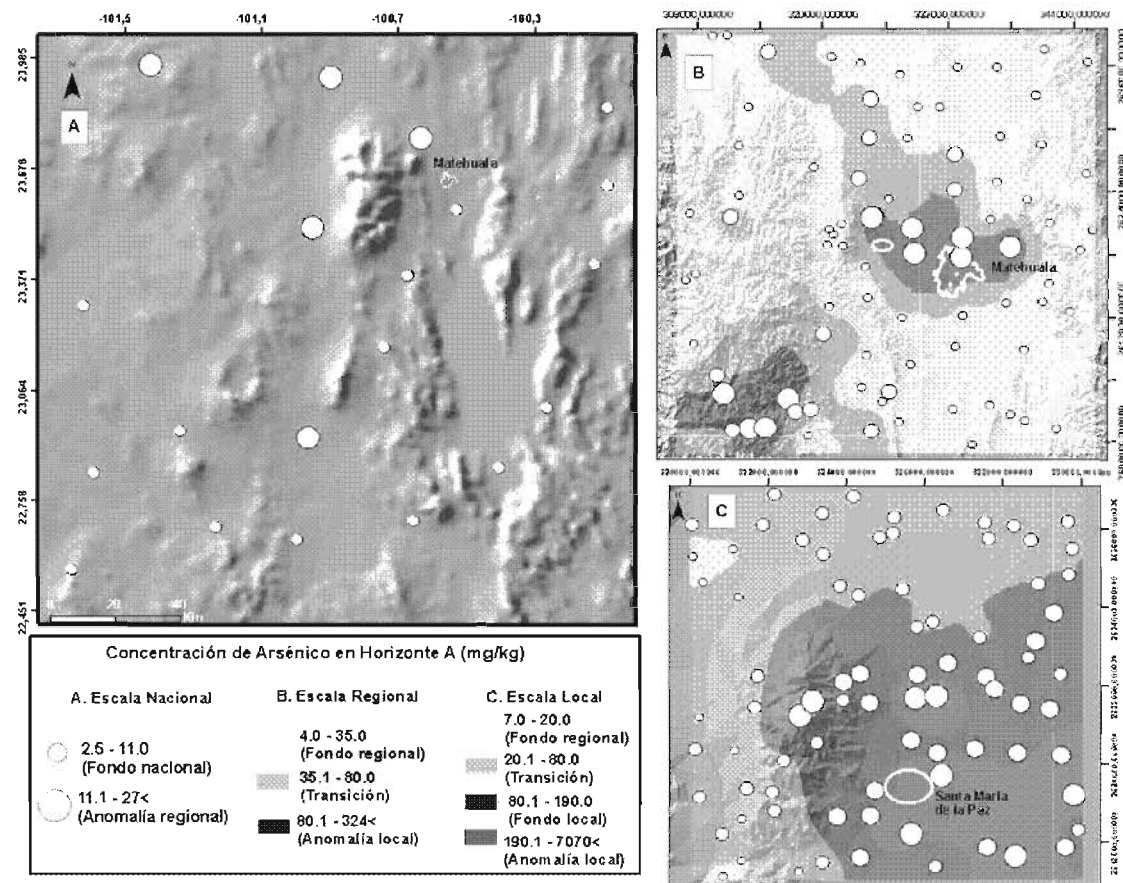


Figura 95. Carta geoquímica para arsénico en horizonte A, elaborada mediante los resultados del EDA-SDA multiescalar.



## 11 CONCLUSIONES

Se ha presentado, a través de un estudio geoquímico multiescalar, que los valores geoquímicos de fondo en territorio mexicano cambian con la escala de trabajo para diversos elementos de interés ambiental, por influencia de factores regionales y locales. También se ha presentado que un estudio geoquímico para una escala determinada no excluye a otro, se complementan. Los resultados de una escala mayor no reflejan necesariamente la situación existente a escalas locales, los estudios a gran escala sirven de referencia y establecen un marco geoquímico general para realizar estudios más detallados sobre áreas prioritarias ya identificadas, de tal manera que se pueden optimizar recursos en los países en desarrollo. Es necesario comprender el panorama geoquímico multiescalar para llevar a cabo un mejor análisis de la información geoquímica recabada por estudios a una escala específica. Es importante reconocer que este tipo de proyectos permite colocar a los estudios locales dentro de un contexto regional, y estos a su vez dentro de un marco de referencia nacional.

A escala nacional se apreció un comportamiento acorde a lo esperado, a pesar de las limitaciones dadas por la baja densidad de muestreo. Las regiones mineralizadas juegan un papel importante sobre los patrones de distribución de elementos químicos en el Altiplano. De esta manera, y dado el diseño de muestreo, las anomalías regionales tienen un fuerte componente natural (en este caso mineralizaciones), aunque la influencia de otros factores también es posible (como el de deposición atmosférica), y prácticamente fuera de control de cualquier diseño de muestreo. A pesar de esta posible situación, los rangos de fondo obtenidos son una referencia útil (y hasta el momento la única) que refleja el estado geoquímico natural de los suelos. Al comparar los resultados obtenidos en el Altiplano con otros valores de fondo nacionales, es posible apreciar un incremento en las concentraciones promedio de algunos EPT's, lo cual es un indicio de que el Altiplano Potosino es una zona geoquímicamente distinta al panorama geoquímico nacional.

Es necesario indicar que la mayor utilidad del estudio a escala nacional fue para preparar las técnicas de campo y análisis de resultados que serían empleadas para el proyecto nacional/continental en territorio mexicano. Sin lugar a dudas, los resultados obtenidos para el Altiplano serán mejor definidos cuando los puntos se integren con el resto de las celdas GRN, permitiendo un mejor análisis y representación de la información generada.



Mientras tanto, la comparación de la celda del Altiplano con el transecto piloto nacional da resultados equivalentes, al definir ambos al área de Catorce como una de las zonas con valores elevados para algunos elementos químicos en comparación con el resto de puntos de muestreo. Esto permite comprobar en primera instancia la eficacia de los protocolos de muestreo empleados (similares en ambos estudios) y la comparabilidad de los resultados obtenidos.

Por su parte, los estudios regionales y locales atienden situaciones específicas y siguen una lógica similar a la escala nacional, ya que es posible identificar zonas que requieran una evaluación ambiental detallada o definir áreas con bajas concentraciones de elementos esenciales, como el caso del cobalto, que pueden ser identificadas de manera más rápida mediante un estudio regional y por lo tanto nuevamente permiten optimizar los recursos para evaluar el problema e implementar soluciones, lo cual debe de ser la finalidad básica de este tipo de estudios geoquímicos.

En cierto momento puede surgir la pregunta de cuál escala es la que debe de ser estudiada en principio. La respuesta no es sencilla, ya que como se ha presentado, los estudios geoquímicos responden a diversas inquietudes acordes a la escala trabajada. Lo que sí es posible afirmar es que los estudios nacionales proporcionan ese panorama general que puede apoyar a la ejecución de estudios más detallados, siendo más difícil (por tiempo y recursos) tratar de abarcar de lo local hacia lo nacional. Un claro ejemplo es la influencia de la zona mineralizada de Catorce, desde la escala nacional hasta la escala local, que afecta el comportamiento de distintos elementos asociados a sus cuerpos mineralizados, con un claro incremento en sus concentraciones conforme los puntos de muestreo se acercan a ella. Es obvio suponer esta influencia, ¿pero cuál es su grado de influencia y extensión? Un estudio multiescalar puede apoyar a responder estas preguntas, ya que los valores de fondo guardan relación entre ellos y cambian de manera transicional con la escala de trabajo, siendo necesario tener una idea de la localización de estas áreas de cambio, la cual es posible obtener mediante las cartas geoquímicas multiescalares y corroboradas satisfactoriamente mediante el EDA-SDA.

Sin embargo, para llegar a una correcta aplicación de estos estudios, es necesario reconocer sus alcances y limitaciones. Los resultados obtenidos son válidos dentro de una escala de trabajo definida, y no deben extrapolarse o interpolarse entre escalas (un



valor de fondo regional podría no ser similar a otro valor de fondo regional dentro del mismo país, y un valor de fondo local puede ser completamente distinto al establecido en un estudio nacional). Además este tipo de estudios no sustituye a las evaluaciones de riesgo, ya que el identificar una anomalía geoquímica no implica necesariamente un riesgo a la salud o a los ecosistemas. Se debe considerar que, en función de la técnica de digestión seleccionada, las concentraciones obtenidas representan la concentración total o incluso la fracción potencialmente geodisponible del elemento, sin representar necesariamente la fracción biodisponible a los organismos, por lo que las zonas anómalas identificadas requieren de estudios más detallados.

De igual manera es necesario mencionar que una técnica de digestión no es mejor que otra, todo esta en función de los objetivos del estudio y ambas proveen de información muy importante. En este caso se decidió emplear la digestión total en la escala nacional de acuerdo a requisitos internacionales y para establecer valores de referencia que pudieran ser usados en distintos campos de investigación (exploración minera, ambiental, etc.), y también a escala local para lograr establecer y comprender mejor las relaciones geoquímicas naturales de Villa de la Paz. El estudio regional empleó la digestión parcial, básicamente por sus objetivos ambientales y de salud, representando las concentraciones de mayor interés en estas áreas, siendo además la técnica de digestión más difundida entre instituciones, lo cual facilitaría su implementación a lo largo del país, además de que la digestión parcial es también la técnica contemplada en la legislación ambiental mexicana (aunque esta solo considera el uso de ácido nítrico). Adicionalmente a la concentración total o parcial obtenida y de los mapas geoquímicos generados a partir de estas, existen otros parámetros importantes a considerar en las áreas previamente consideradas prioritarias como lo son los mecanismos fisicoquímicos, los procesos biogeoquímicos o la especiación de los elementos, que aportarían información muy importante sobre la retención o movilización de los elementos a través del perfil edáfico o hacia otros medios del ambiente.

La metodología regional fue capaz de identificar áreas específicas con zonas por encima (o por debajo) de un valor de referencia y que requieren de estudios específicos para su caracterización y remediación. Este es el caso de Villa de la Paz-Matehuala, donde las concentraciones de líneas base locales son mucho mayores que las obtenidas en el presente estudio regional (19-17,384 mg/kg As vs. 68-324 mg/kg As). Esta anomalía



geoquímica fue satisfactoriamente identificada por el estudio regional, pero el nivel de contaminación y consecuente riesgo a la salud es sobreestimado por el estudio regional, por lo que se recomienda que un estudio diseñado para una escala específica no debe de aplicarse a una escala menor.

Esta subestimación es consecuencia de la densidad de muestreo usada, la cual es insuficiente en comparación a las densidades de muestreo empleadas para escalas locales. Otro factor a considerar es la profundidad de muestreo, ya que es muy distinto tomar una muestra de un horizonte completo (0-30 cm en promedio) a tomar una muestra de suelo superficial (0-5 cm). Esta diferencia provoca un efecto de dilución, especialmente en casos de contaminación difusa. El muestreo de suelo superficial es común en estudios locales, dado los objetivos de los mismos, mientras que un estudio regional puede obtener mayor provecho del muestreo de horizontes (por ejemplo, para definir con mayor exactitud los valores de fondo). Así mismo, el muestreo de perfiles completo de suelos permite obtener información ambiental muy útil, ya que permite identificar enriquecimiento del horizonte A con respecto a las concentraciones observadas en el horizonte C (como fue el caso de As, Cd y Pb en Matehuala y Cedral). Esta comparación permite inferir la presencia de procesos no naturales que influyen en el panorama geoquímico de estas zonas.

Un punto medular del presente trabajo, fue la distinción entre valores de fondo y anomalías geoquímicas, especialmente en la escala regional y local. Se ha presentado que la diferencia entre valor de fondo y anomalía puede ser influenciada por la metodología seleccionada para su determinación. Las evaluaciones ambientales deben de considerar esta situación cuando se necesita tomar en consideración la concentración natural de un sitio para determinar el impacto en la zona. El empleo de las técnicas del EDA se vio complementado con el uso de las herramientas de información geográfica más recientes (SDA), de manera que se puede obtener el máximo aprovechamiento de la información y proporcionó un mayor soporte a los resultados obtenidos del levantamiento geoquímico, a diferencia de una mera técnica numérica o del empleo de factores de enriquecimiento. El EDA-SDA permitió establecer y visualizar espacialmente los patrones mostrados por las herramientas estadísticas, en este caso las distribuciones obtenidas en las graficas de probabilidad, para así identificar con mayor certeza poblaciones y subpoblaciones dentro del conjunto de datos. Así mismo, se presentó que una anomalía



geoquímica puede estar relacionada con una litología poco usual en un área de estudio específica (en este caso lutitas o ígneas en Catorce-Matehuala y Villa de la Paz), que sin embargo puede representar un valor de fondo “normal” para la zona. Cualquier estudio de evaluación ambiental debe de tener en cuenta esta consideración, la cual es básica para su correcta ejecución y posterior toma de decisiones.

A escala regional fue posible establecer que la distribución de fondo está compuesta por diversas distribuciones asociadas a distintos factores, que en este caso y de acuerdo a los alcances del estudio, fueron el tipo de suelo y la litología, aunque es de suponer que estas pueden no ser las únicas, pudiendo influir también el tipo de vegetación, los ciclos biogeoquímicos locales y la posición del punto dentro de subcuencas hidrológicas. En base al SDA se pudo establecer que la posición espacial de los puntos es un factor importante que se ve reflejado en su distribución de probabilidad, ya que éste determina si las muestras están sujetas a acumulación de material por arrastre de otras zonas, lo cual puede alterar localmente el panorama geoquímico del sitio. ¿Se le podría llamar contaminación a este fenómeno?, la respuesta a esta pregunta no es sencilla, ya que por procesos naturales se está dando el cambio del estado geoquímico del suelo, a partir de una fuente también natural, lo cual poco a poco irá modificando el valor de fondo de esa zona, sin representar un sitio impactado o mineralizado.

El análisis de datos agrupados por litología y tipo de suelo también reflejó lo observado regionalmente, donde cada grupo presento una distribución característica, con subgrupos y outliers propios, que en conjunto integran la distribución regional. Una anomalía a escala regional puede estar relacionada con una litología poco usual en un área de estudio extensa (en este caso lutitas o ígneas), que sin embargo a escala local esta misma litología puede representar el valor de fondo “normal” para la zona. Siempre es necesario tener en cuenta el contexto espacial sobre el que se está trabajando. Los valores de fondo regionales obtenidos para los EPT's analizados sirven como referencia para los estudios locales, ya que muestran un rango de valores que se pueden encontrar de manera natural en el área de estudio, sin implicar necesariamente un impacto aún cuando se sobrepasen los valores normativos. Con el conocimiento de este rango de fondo se pueden establecer anomalías con mayor seguridad, de manera que los estudios locales se enfoquen a su análisis con más detalle, analizando ahora el panorama geoquímico local para establecer con certeza el origen de esas concentraciones. Los



valores de fondo a escala local pueden ser tan altos en zonas mineralizadas que es necesaria su estimación para cuestiones ambientales y así diferenciarlos de las fuentes antropogénicas, tal podría ser el caso del sitio minero de Villa de la Paz. El empleo de las técnicas del EDA se ve complementado con el uso de las herramientas de información geográfica más recientes, de manera que se puede obtener el máximo aprovechamiento de la información generada en los levantamientos geoquímicos.

Se pudo observar que conforme disminuye la escala de trabajo puede aumentar la complejidad para delimitar los rangos de fondo, ya que los factores antropogénicos se hacen más relevantes e influyen más sobre áreas específicas. El caso de Villa de la Paz no fue la excepción, ya que además de contar con zonas mineralizadas existe una importante fuente antropogénica (minería), que a escala local puede alterar la geoquímica del sitio. El uso de información proporcionada por suelos profundos no es la mejor opción, ya que el efecto geoquímico de la mineralización puede influir en todo el perfil del suelo. Además, es necesario recordar que existen fenómenos físicos naturales de migración de elementos químicos (ej. Erosión), y que puede transportar partículas que modifican el panorama geoquímico local en función a su posición topográfica. Ante tal situación, el Análisis de Datos Exploratorio y Espacial (EDA-SDA), demostró ser útil para establecer los rangos de fondo y anomalías en la escala local, permitiendo identificar distintas poblaciones asociadas a patrones de distribución espacial, lo que nuevamente comprueba la utilidad de esta herramienta para proporcionar información geoquímica más detallada que una simple técnica numérica. Al igual que lo sucedido con la escala regional, es difícil definir el origen de estas anomalías, ya que por una parte se tienen puntos directamente asociados a factores naturales (intrusivo en el Fraile) o por actividad humana (terreros antiguos y jales mineros en Villa de la Paz). Por lo tanto, las anomalías específicas representan nuevamente un conjunto de factores entrelazados, pero con la ventaja de estar mejor delimitados, de manera que estudios más locales pueden responder a cuestiones específicas de salud o ambientales a una escala de trabajo menor, como lo puede ser la escala urbana, pero con un antecedente más específico (valores de fondo locales) que permitan tener una mejor noción del panorama geoquímico, ya sea para establecer criterios de restauración en base a concentraciones naturales más específicas para el área de estudio (190 mg/kg a escala local vs 35 mg/kg a escala regional vs 22 mg/kg establecidos en la norma) o que sirven para incluirse en los



modelos de evaluación de riesgo, como aquel componente geoquímico al que puede estar expuesta la población de manera natural.

Un aspecto que se evaluó en el presente trabajo pero que no fue presentado fue el empleo de los factores de enriquecimiento como apoyo en los estudios geoquímicos. Sin embargo, el empleo de los EF como prueba de impacto humano debe de ser empleado con cautela en la región de Catorce-Matehuala. Los EF pueden tener valores superiores a la unidad de manera natural sobre una región determinada sin representar necesariamente un impacto humano, simplemente pueden atribuirse a distintos tipos de suelo con características fisicoquímicas y biogeoquímicas particulares o incluso asociarse a sitios donde el transporte de material erosionado puede influir sobre las concentraciones de suelos superiores. Es difícil obtener valores iguales a la unidad, aún en sitios considerados prístinos. Cualquier sitio está influenciado por diversos factores naturales que lo llevan a desviarse de este comportamiento ideal, más sin embargo si existen valores considerados "normales" y que deben de ser estimados para cada región o sitio. Si existe justificación para un impacto (como es el caso de ciudades o sitios minero-metalúrgicos en el área de estudio) los valores elevados de EF se pueden asociar a un origen humano, de lo contrario deben de analizarse otros procesos de influencia. Un factor alto no implica necesariamente contaminación, principalmente si se encuentran en zonas mineralizadas. En este mismo sentido hay que reconocer que los valores bajos o cercanos a la unidad también deben de ser interpretados como posible indicio de zonas de interés para exploración minera, dado que pueden ser resultado de una concentración alta en C y alta en A, o alta en C y baja en A. Por tal motivo, los factores de enriquecimiento no son la mejor herramienta para identificar impactos antropogénicos o sustentar por si mismos la toma de decisiones.

En el aspecto de controles de calidad, fue posible observar diferencias entre los resultados obtenidos de las técnicas para evaluar precisión de duplicados analíticos (RPD's, Wilcoxon y correlaciones), lo cual implica un serio problema a la hora de decidir cual usar o cual proporciona mayor certidumbre. Si se toma en cuenta que la precisión analítica es solo una parte del proceso, que abarca desde la toma de muestra hasta la preparación y análisis, es recomendable un control de calidad que abarque todo este proceso, como es el caso del ANOVA, el cual se mostró consistente a lo largo del proyecto e identificó satisfactoriamente las posibles fuentes de error durante la ejecución





del proyecto, lo que lo convierte en una herramienta versátil para los estudios geoquímicos y superior a las distintas herramientas para el análisis de simple precisión analítica. De manera general, se puede afirmar que la precisión fue aceptable para todos los elementos en ambas digestiones, por lo que influyeron más los resultados de recuperación obtenidos. Es importante mencionar que en la digestión parcial las recuperaciones no fueron aceptables para muchos elementos, pero representan las concentraciones de interés ambiental (potencialmente disponibles al ambiente) para cada uno de ellos. Por tal motivo, se presentarán en el resto del trabajo con motivos de referencia únicamente en las estadísticas generales, aunque no reflejen el contenido geoquímico total de la matriz, y no se realizarán análisis detallados con estos valores.

Un caso aparte es el selenio en la digestión total, que fue descartado para el análisis estadístico y preparación de mapas debido a que no cumplió los controles de recuperación y precisión entre estándares, requiriendo muy probablemente de un equipo analítico más sensible cuando se maneje este tipo de digestión.

Finalmente no solo es posible realizar mapas geoquímicos de concentraciones totales o geodisponibles, también se pueden realizar mapas geoquímicos de concentración bioaccesible (fase gástrica e intestinal), fitoaccesible o soluble en agua. Incluso se podría hablar de valores de fondo de este tipo de concentraciones, ya que pueden existir actividades antropogénicas que no provoquen necesariamente un aumento en la concentración de elementos tóxicos, pero si afectan la accesibilidad o movilidad de los elementos químicos (e.g. cambios en el pH del suelo). Ya el proyecto tri-nacional de Paisajes Geoquímicos de Norteamérica y el Programa Piloto Nacional de Mapeo Geoquímico Mexicano están contemplando la estimación de estas concentraciones adicionales, que en conjunto con la geoquímica tradicional permitirán sin duda alcanzar un mayor entendimiento de los paisajes geoquímicos, sus procesos naturales y antropogénicos y su influencia en el ambiente y en el mismo ser humano.



## 12. REFERENCIAS

- Abrahams, P.W., 2002. Soils: their implications to human health. *Sci. Total Environ.* 291, 1-32.
- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York.
- ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999. Toxicological profiles for mercury and lead. U.S. Dept Health and Human Services, Atlanta, GA.
- Baize, D., Sterckeman, T., 2001. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contaminant of soils by trace elements. *Sci. Total Environ.* 264, 127-139.
- Barboza-Gudiño, J.R., Hoppe, M., Gómez-Anguiano, M., Martínez-Macías, P.R., 2004. Aportaciones para la interpretación estratigráfica y estructural de la porción noroccidental de la Sierra de Catorce, San Luis Potosí, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 21, 299-319.
- Bounessah, M., Atkin, B.P., 2003. An application of exploratory data analysis (EDA) as a robust non-parametric technique for geochemical mapping in a semiarid climate. *Appl. Geochem.* 18, 1185-1195.
- Brandvold, L.A., McLemore, V.T., 1998. A study of the analytical variation of sampling and analysis of stream sediments from areas contaminated by mining and milling. *J. Geochem. Explor.* 64, 185-196.
- Breckenridge, R.P., Crockett, A.B., 1995. Determination of background concentrations of inorganics in soils and sediments at hazardous waste sites. EPA Engineering Forum Issue. EPA/540/S-96/500, United States Environmental Protection Agency.
- Castro-Larragoitia, J., Kramar, U., Puchelt, H., 1997. 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosí/México-Consequences for environment and geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.* 58, 81-91.
- CATTLE, J.A., McBRATNEY, A.B. & MINASNY, B. 2002. Kriging method evaluation for assessing the spatial distribution of urban soil lead contamination. *Journal of Environmental Quality*, 31, 1576-1588.
- CCME, 2006. Canadian soil quality guidelines for the protection of environment and human health. Summary tables. November 2006.
- CHEN, M. & MA, L.Q. 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65, 491-499.
- Chen, M., Ma, L.Q., 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 491-499.
- Chen, M., Ma, L.Q., Harris, W.G., Hornesby, A.G., 1999. Background concentrations of trace metals in Florida surface soils: Taxonomic and geographic distributions of total-total and total-recoverable concentrations of selected trace metals. Report 99-7, Soil and water science department, University of Florida.
- CHEN, M., MA, Q. & HARRIS, W.G. 2002. Arsenic concentrations in Florida surface soils: Influence of soil type and properties. *Soil Science Society of America Journal*, 66, 632-640.
- Chen, T.B., Wong, W.C., Zhou, H.Y., Wong, M.H., 1997. Assessment of trace metal distribution and contamination in surface soils of Hong Kong. *Environ. Pollut.* 96, 61-68.
- Cheng, Q., Agterberg, F.P., Bonham-Carter, G.F., 1996. A spatial analysis method for geochemical anomaly separation. *J. Geochem. Explor.* 56, 183-195.



- Chiprés, J.A., de la Calleja, A., Cruz, C., J.I. Tellez, Jiménez, F., Guerrero, E.G., Castro, J., Monroy, M.G., Salinas, J.C.. Pilot study from Central Mexico to the Pacific Coast for a national/continental geochemical mapping in soils of Mexico. *Appl. Geochem.* (in preparation).
- Chiprés, J.A., Salinas, J.C., Castro, J., Monroy, M.G., 2007. Geochemical mapping of soils from the Catorce-Matehuala region, Mexico: A regional pilot study with environmental perspectives. *Appl. Geochem.* (in preparation).
- Chirenje, T, Ma, L.Q., Hornsby, A.G., Portier, K., Harris, W., Latimer, S., Zilloux, E.J., 2001. Protocol Development for Assessing Arsenic Background Concentrations in Florida Urban Soils, *Environ. Forensics.* 2, 141-153.
- Consejo de Recursos Minerales (COREMI), 1992. Monografía Geológico-Minera del Estado de San Luis Potosí. Consejo de Recursos Minerales, México.
- Darnley A.G., Björklund A., Bølviken B., Gustavsson N., Koval P.V., Plant J.A., Steenfelt A., Tauchid M., Xuejing X. 1995. A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendations for International Geochemical Mapping. Final report of IGCP Project 259. UNESCO Publishing, Paris, France.
- Darnley, A., 1997. A global geochemical reference network: The foundation for geochemical baselines. *J. Geochem. Explor.* 90, 1-5.
- Darnley, A.G., 1995a. International geochemical mapping, a review. *J. Geochem. Explor.* 55, 5-10.
- De Vivo, B., Boni, M., Costabile, S., 1998. Formational anomalies versus mining pollution: geochemical risk maps of Sardinia, Italy. *J. Geochem. Explor.* 64, 321-337.
- DIAWARA, M.M., LITT, J.S., UNIS, D., et al. 2006. Arsenic, cadmium, lead and mercury in surface soils, Pueblo, Colorado: implications for population health risk. *Environmental Geochemistry and Health*, 28, 297-315.
- Dudka, S., 1993. Baseline concentrations of As, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Ni and Se in surface soils, Poland. *Appl. Geochem. Suppl.* 2, 23-28.
- Environmental Systems Research Institute (ESRI), 2003. Using ArcGis geostatistical analyst. ESRI, USA.
- FAO/ISRIC/ISSS. World reference base for soil resources. Rome: World Soil Resources Rep. 84. FAO, 1998.
- FRANGI, J-P. & RICHARD, D. 1997. Heavy metal soil pollution cartography in northern France. *Science of Total Environment*, 205, 71-79.
- GARRETT, R.G. 1969. The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. *Economic Geology*, 64, 568-569.
- Grosz, A.E., Grossman, J.N., Garrett, R., Friske, P., Smith, D.B., Darnley, A.G., Vowinkel, E., 2004. A preliminary geochemical map for arsenic in surficial materials of Canada and the United States. *Appl. Geochem.* 19, 257-260.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 1972. Cartas Temáticas F-14-A-14,15,24 and 25. INEGI, Mexico.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 2000. XII Censo general de población y vivienda 2000. Available from: <<http://www.inegi.gob.mx/est/default.aspx?c=701>>
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 2004. Guías para la interpretación de cartografía, Edafología. INEGI, Mexico.
- JUANG, K.W., LEE, D.Y. & ELLSWORTH, R. 2001. Using rank-order geostatistics for spatial interpolation of highly skewed data in a heavy-metal contaminated site. *Journal of Environmental Quality*, 30, 894-903.



- Kabala, C., Szerszén, L., 2002. Profile distributions of lead, zinc and copper in dystric cambisols developed from granite and gneiss of the Sudetes mountains, Poland. *Water Air Soil Poll.* 138, 307-317.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press, London.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press, London.
- Kunli, L., Lirong, X., Jian'an, T., Douhu, W., Lianhua, X., 2002. Selenium source in the selenosis area of the Daba region, South Qinling Mountain, China. *Environ. Geol.* 45, 426-432.
- Kurzl, H., 1988. Exploratory data analysis: recent advances for the interpretation of geochemical data. *J. Geochem. Explor.* 30, 309-322.
- Lavado, R., Zubillaga, M., Alvarez, R., Tabeada, M., 2004. Baseline levels of potentially toxic elements in Pampa soils. *Soil Sediment Contam.* 13, 427-437.
- Lech, M., de Caritat, P., Jaireth, S., Pyke, J., 2004. Preliminary geohealth implications of the Riverina Geochemical Survey. *Regolith 2004*. CRC LEME, pp. 204-208.
- Li, X., Thornton, I., 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Appl. Geochem.* 16, 1693-1706.
- Lugo-Hubp, J., 1990. El relieve de la republica mexicana. *Rev. Inst. Geol. UNAM* 9, 82-111.
- Markus, J., McBratney, A.B., 2001. A review of the contamination of soil with lead II. Spatial distribution and risk assessment of soil lead. *Environ. Int.* 27, 399-411.
- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C., 2000. Geochemical background-can we calculate it?. *Environ. Geol.* 39, 990-1000.
- Miesch, A.T., 1981. Estimation of the geochemical threshold and its statistical significance. *J. Geochem. Explor.* 16, 49-76.
- Morton-Bermea, O., Hernández Alvarez, E., Gaso, I., Segovia, N., 2002. Heavy metal concentrations in surface soils from Mexico City. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 68, 383-388.
- Myers, J., Thorbjornsen, K., 2004. Identifying metals contamination in soil: a geochemical approach. *Soil Sediment Contam.* 13, 1-16.
- Nachtergaele F., Spaargaren O., Deckers J., Ahrens B. 2000. New developments in soil classification, world reference base for soil resources. *Geoderma* 96, 345-357.
- Navas, A., Machín, J., 2002. Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragon (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Appl. Geochem.* 17, 961-973.
- Noyola, R., 2006. Escenarios para la gestión ambiental: La zona minera de Villa de la Paz-Matehuala, SLP. UASLP Master degree thesis, SLP, México.
- Ohta, A., Imai, N., Terashima, S., Tachibana, Y., 2005. Application of multi-element statistical analysis for regional geochemical mapping in Central Japan. *Appl. Geochem.* 20, 1017-1037.
- Pils, J.R., Karathanasis, A.D., Mueller, T.G., 2004. Concentration and distribution of six trace metals in Northern Kentucky soils. *Soil Sediment Contam.* 13, 37-51.
- PLANT, J., JEFFERY, K., GILL, E. & FAGE, C. 1975. The systematic determination of accuracy and precision in geochemical exploration data. *Journal of Geochemical Exploration*, 4, 467-486.
- Plant, J., Smith, D., Smith, B., Williams, L., 2001. Environmental geochemistry at the global scale. *Appl. Geochem.* 16, 1291-1308.
- Rantitsch, G., 2004. Geochemical exploration in a mountainous area by statistical modeling of populational data distributions. *J. Geochem. Explor.* 82, 79-95.



- Razo, I., Carrizales, L., Castro-Larragoitia, J., Díaz-Barriga, F. and Monroy, M., 2004. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water Air Soil Poll.* 152, 129-152.
- REIMANN, C. & GARRETT, B. 2005. Geochemical background-concept and reality. *Science of Total Environment*, **350**, 12-27.
- Reimann, C., Filzmoser, P., 2000. Normal and log normal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environ. Geol.* 39, 1001-1014.
- Reimann, C., Filzmoser, P., 2000. Normal and log normal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environ. Geol.* 39: 1001-1014.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R., 2002. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Appl. Geochem.* 17, 185-206.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R., 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Sci. Total Environ.* 346, 1-16.
- REIMANN, C., KASHULINA, G., DE CARITAT, P. & NISKAVAARA, H. 2001. Multi-element, multi-medium regional geochemistry in the European Arctic: element concentration, variation and correlation. *Applied Geochemistry*, **16**, 759-780.
- REIMANN, C., SIEWERS, U., TARVAINEN, T., et al. 2000. Baltic soil survey: total concentrations of major and selected trace elements in arable soils from 10 countries around the Baltic Sea. *Science of Total Environment*, **257**, 155-170.
- SALMINEN, R. (Chief-editor), BATISTA, M.J., BIDOVEC, M., et al. 2005. *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 – Background Information, Methodology and Maps*. Geological Survey of Finland, Espoo.
- Salminen, R., Gregorauskiene, V., 2000. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. *Appl. Geochem.* 15, 647-653.
- Salminen, R., Tarvainen, T., 1997. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *J. Geochem. Explor.* 60, 91-98.
- SELINUS, O. (editor-in-chief), ALLOWAY, B., CENTENO, J.A., FINKELMAN, R.B., FUGE, R., LINDH, U. & SMEDLEY, P. 2005. *Essentials of Medical Geology. Impacts of the Natural Environment on Public Health*. Elsevier Academic Press, China.
- Selinus, O., Frank, A., 2000. Medical Geology in: Moller, L. (Ed.), *Environmental Medicine*. Joint Industrial Safety Council, Stockholm, pp. 164-182 (Chapter 10).
- SEMARNAT, 2006. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y vanadio. México, 2006.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM), 1996. Carta geológico-minera Matehuala F14-1. SGM, México.
- SHACKLETTE, H.T. & BOERNGEN, J.G. 1984. *Elemental concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States*. US Geological Survey, Professional Paper 1270.
- Shacklette, H.T., Hamilton, J.C., Boerngen, J.G., Bowles, J.M., 1971. Elemental composition of surficial materials in the conterminous United States. US Geological Survey, Professional Paper 574D, 70p.



- Sinclair, A.J., 1991. A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: probability plots revisited. *J. Geochem. Explor.* 41, 1-22.
- Sipos, P., Németh, T., Mohai, I., Dódy, I., 2005. Effect of soil composition on adsorption of lead as reflected by a study on a natural forest soil profile. *Geoderma* 124, 363-374.
- Smith, D.B., Cannon, W.F., Woodruff, L.G., Garrett, R.G., Klassen, R., Kilburn, J.E., Horton, J.D., King, H.D., Goldhaber M.B., Morrison, J.M., 2005. Major- and Trace-Element Concentrations in Soils from Two Continental-Scale Transects of the United States and Canada. United States Geological Survey Open File report 2005-1253.
- SMITH, D.B., GOLDBERGER, M.B., RENCZ, A. & GARRETT, R.G., 2006. *Natural and man-made chemicals in North American Soils—Continental-scale pilot study completed*. U.S. Geological Survey Fact Sheet 2006-3115.
- Tarvainen, T., Kallio, E., 2002. Baselines of certain bioavailable and total heavy metal concentrations in Finland. *Appl. Geochem.* 17, 975-980.
- Tukey, J.W., 1977. *Exploratory Data Analysis*. Addison-Wesley, Reading, MA.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 2002. Anaerobic compost constructed wetlands system technology. National Risk Management Research Laboratory, EPA/540/R-02/506, December 2002.
- van Helvoort, P.J., Filzmoser, P., van Gaans, P.M.F., 2005. Sequential factor analysis as a new approach to multivariate analysis of heterogeneous geochemical datasets: an application to a bulk chemical characterization of fluvial deposits. *Appl. Geochem.* 20, 2233-2251.
- VRANA, K., RAPANT, S., BODIS, D., et al. 1997. Geochemical atlas of the Slovak Republic at a scale of 1:1,000,000. *Journal of Geochemical Exploration*, 60, 7-37.
- VROM, 2000. Circular on Target values and intervention values for soil remediation. The Netherlands, february 2000.
- Warrick, A.W., Myers, D.E., Nielsen, D.R., 1986. Geostatistical methods applied to soil science. In: Klute, A. (Ed.), *Methods of soil analysis, part 1-Physical and mineralogical methods*. American Society of Agronomy-Soil Science Society of America, USA, pp. 53-82 (Chapter 3).
- Xiao, T., Guha, J., Boyle, D., Liu, C., Zheng, B., Wilson, G., Rouleau, A., Chen, J., 2004. Naturally occurring thallium: a hidden geoenvironmental health hazard? *Environ. Int.*, 30, 501-507.
- XIE, X., MU, X. & REN, T. 1997. Geochemical mapping in China. *Journal of Geochemical Exploration*, 60, 99-113.
- Yanguo, T., Shijun, N., Xianguo, T., Chengjiang, Z., Yuxiao, Ma., 2002. Geochemical baseline and trace metal pollution in soil in Panzhihua mining area. *Chinese Journal of Geochemistry* 21, 274-281.
- YÁÑEZ, L., GARCÍA-NIETO, E., ROJAS, E., et al. 2003. DNA damage in blood cells from children exposed to arsenic and lead in a mining area. *Environmental Research*, 93, 231-240.
- Zahr, J.H., 1999. *Biostatistical Analysis*. Prentice-Hall, New Jersey.
- Zhang, C., Lalor, G., 2003. Multivariate relationships and spatial distribution of geochemical features of soils in Jamaica. *Chem. Spec. Bioavailab.* 14, 57-65.
- Zhang, C., Manheim, F.T., Hinde, J., Grossman, J.N., 2005. Statistical characterization of a large geochemical database and effect of sample size. *Appl. Geochem.* 20, 1857-1874.
- Zhang, C.S. and Selinus, O. 1998. Statistics and GIS in environmental geochemistry – some problems and solutions. *J. Geochem. Explor.* 64, 339-354.