

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS

**ESTUDIO Y MODELAMIENTO PETROFÍSICO-QUÍMICO DE LA PLUMA
CONTAMINANTE DE HIDROCARBUROS EN EL CAMPO PITEPEC.**

Que para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta:

M. C. Ulises De Jesús Orozco Cuervo

D12071743

No. CVU: 936320

Bajo la dirección de:

Director(a):

Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas

No. CVU: 46724

Co-Director(a):

Dr. Ulises Páramo García

Ciudad Madero, Tamaulipas.

15 de Noviembre de 2024.

Ciudad Madero, Tamaulipas, 16/diciembre/2024

Oficio No. U.172/2024

ASUNTO: Autorización de impresión de tesis

C. ULISES DE JESÚS OROZCO CUERVO
No. DE CONTROL D12071743
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“ESTUDIO Y MODELAMIENTO PETROFÍSICO-QUÍMICO DE LA PLUMA CONTAMINANTE DE HIDROCARBUROS
EN EL CAMPO PITEPEC”**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

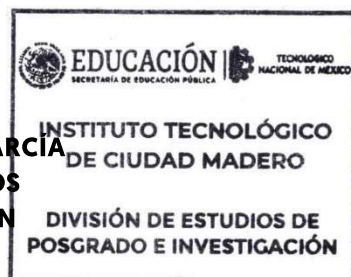
PRESIDENTA:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIO:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
VOCAL 1:	DR. REINALDO DAVID MARTÍNEZ OROZCO
VOCAL 2:	DR. JUAN JAVIER GONZÁLEZ BARBOSA
VOCAL 3:	DR. PEDRO MARTÍN GARCÍA VITE
SUPLENTE:	DRA. GUADALUPE CASTILLA VALDEZ
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTOR:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica •
“Por Mi Patria Y Por Mi Bien” •

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
MACG/NRV



Agradecimientos institucionales

Agradezco el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), que mediante el proyecto “Recuperación de suelos y aguas contaminadas con hidrocarburos mediante técnicas electroquímicas” y con clave 3676, se pudo desarrollar esta investigación, también por la beca otorgada con numero de apoyo **718263**.

Mi agradecimiento al Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, así como al Centro de Investigación Petroquímica por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

Agradeciendo por último a mi comité tutorial conformado por la Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas, Dr. Ulises Páramo García, Dr. Reinaldo David Martínez Orozco, Dr. Pedro Martin García Vite, Dr. Juan José Gonzales Barbosa y la Dra. Guadalupe Castilla Valdez que con sus opiniones, consejos y correcciones se concluyó satisfactoriamente este proyecto.

Agradecimientos

Agradecer a Dios por permitirme cumplir esta etapa de mi vida y por darme la paciencia y tenacidad que esto conlleva. Mi agradecimiento y dedicatoria a mi abuelita Matilde por siempre apoyarme e inspirarme ser mejor persona.

Agradecido también con mi novia Gaby por apoyarme en los momentos de más estrés y aconsejándome durante todo el proceso de escritura de esta tesis, así como también agradecido con mis amigos Roberto Martínez, Eduardo Nacu, Alfredo Mar y Armando Cruz por todo el apoyo brindado durante mis estudios de doctorado.

Por ello, esta investigación está dedicada a todos ustedes.

Estudio y modelamiento petrofísico-químico de la pluma contaminante de hidrocarburos en el campo Pitepec.

M. C. Ulises de Jesús Orozco Cuervo

Resumen

La contaminación ambiental en los últimos años ha ido en aumento, derivado de la sobrepoblación y explotación descontrolada de recursos naturales, afectando de una manera directa al aire, recursos hídricos y el suelo.

México es un país rico en recursos naturales como minería, agua e hidrocarburos, solo que el mal manejo de estos ha provocado emergencias ambientales de gravedad.

La zona petrolera que corresponde a la parte del Golfo no ha sido la excepción, donde el norte de Veracruz y Tabasco han sufrido grandes daños en los suelos agrícolas y acuíferos, esto, derivado de una nula o poca supervisión de los pozos petroleros, derrames, robo de combustible por líneas donde se transportan las gasolinas y la deposición de los desechos en zonas que están cerca de áreas de cultivo. La SEMARNAT en el 2023 indicó que las zonas mayormente afectadas por contaminación fueron los estados de Veracruz y Tabasco, siendo el contaminante principal los hidrocarburos.

Para dictaminar la vulnerabilidad o proponer estrategias de remediación sobre un sitio contaminado, se tiene que realizar una caracterización del lugar mediante técnicas geoquímicas-geofísicas, espectroscópicas, análisis de datos y modelos que puedan ayudar a visualizar la contaminación del suelo-subsuelo.

En la presente investigación se realizó la caracterización de un área contaminada por hidrocarburos en la zona norte del estado de Veracruz, donde el mayor problema fue una zona en donde las empresas petroleras vierten los desechos de la extracción del hidrocarburo y que además está ubicada topográficamente en una parte alta afectando las zonas bajas donde el suelo es utilizado para cultivos. Mediante muestreo, trabajo de laboratorio, geoquímica, análisis espectroscópicos y geofísica en campo se proponen modelos matemáticos de concentración y distribución de los compuestos Aromáticos Policíclicos que ponen en riesgo la estructura del suelo, los acuíferos y la integridad de la salud humana.

Estudio y modelamiento petrofísico-químico de la pluma contaminante de hidrocarburos en el campo Pitepec.

M. C. Ulises de Jesús Orozco Cuervo

Abstract

Environmental pollution has increased in recent years due to overpopulation and uncontrolled exploitation of natural resources, directly affecting air quality, water resources, and soil.

Mexico is rich in natural resources such as mining, water, and hydrocarbons; however, poor management of these resources has led to severe environmental emergencies. The oil-producing region in the Gulf has not been an exception, as northern Veracruz and Tabasco have suffered significant damage to agricultural soils and aquifers. This damage is a result of inadequate or insufficient oversight of oil wells, oil spills, fuel theft through transportation lines, and the disposal of waste near agricultural areas. In 2023, the SEMARNAT reported that the most affected areas by pollution were the states of Veracruz and Tabasco, with hydrocarbons identified as the primary contaminant.

To assess vulnerability or propose remediation strategies for a contaminated site, a characterization of the location must be conducted using geochemical-geophysical techniques, spectroscopic analysis, and models that can help visualize soil and subsoil contamination.

This research focused on characterizing an area contaminated by hydrocarbons in the northern region of Veracruz, where the primary issue was an area where oil companies discharge waste from hydrocarbon extraction, which is also located topographically on high ground, affecting the lower areas where the soil is used for cultivation. Through sampling, laboratory work, geochemistry, spectroscopic analysis, and field geophysics, mathematical models of concentration and distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) were proposed, posing risks to soil structure, aquifers, and human health integrity.

Índice General.

Resumen	VI
Abstrac	VII
Índice general	VIII
Índice de figuras	XI
Índice de tablas	XIV
Capítulo I.	1
1. Introducción	1
1.1. Planteamiento del problema	3
1.2. Justificación	3
1.3. Hipótesis	4
1.4. Objetivos	4
1.4.1. Objetivo general	4
1.4.2. Objetivos específicos	4
Capítulo II.	5
2. Antecedentes	5
Capítulo III.	10
3. Marco Teórico	10
3.1. Generalidades del suelo	10
3.2. Origen del suelo	10
3.3. Composición del suelo	11
3.4. Textura del suelo	12
3.5. Estructura del suelo	13
3.6. Propiedades físicas del suelo	15
3.6.1. Porosidad	15
3.6.2. Permeabilidad	15
3.7. Contaminación	16
3.7.1. Contaminación del suelo	16
3.7.2. Contaminación puntual del suelo	16
3.7.3. Contaminación difusa del suelo	16
3.8. Transporte de contaminantes	17

3.8.1. Advección	16
3.8.2. Difusión	16
3.8.3. Dispersión	17
3.9. Tipos de contaminación	18
3.9.1. Contaminación natural	17
3.9.2. Contaminación por sustancias químicas o metales pesados	18
3.9.3. Contaminación por eliminación de residuos	18
3.9.4. Contaminación por instalaciones comerciales o industrias abandonadas	19
3.9.5. Contaminación por hidrocarburos	19
3.10. Peligros toxicológicos para la salud humana derivados de una contaminación de suelos	19
3.11. Hidrocarburos	18
3.11.1. Composición de los hidrocarburos	19
3.12. Modelos de distribución de contaminante	20
3.12.1. Random Forest	20
3.12.2. Método de Kriging Ordinario	21
3.12.3. Modelo RFOK	21
3.12.4. Regresión lineal múltiple	22
3.12.5. Modelo de contaminación de Nemerow	22
Capítulo 4.	23
4. Metodología	24
4.1. Área de estudio	25
4.2. Recolección de muestras del área de estudio	25
4.3. Estudio y modelamiento petrofísico-químico de la pluma contaminante de hidrocarburos en el campo Pitepec	26
4.3.1. Espectroscopia Ultravioleta Visible (Uv-Vis) para crudo Aragón, suelo y agua	26
4.3.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	28
4.3.3. Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopia de Dispersión por Rayos X (SEM-EDX)	28
4.3.4. pH del suelo	29

4.3.5. Salinidad del suelo y agua mediante técnica analítica de Mohr	29
4.3.6. Conductividad y resistividad del suelo a partir de pasta saturada	31
4.3.7. Densidad real del suelo	32
4.3.8. Hidrocarburos Totales de Petróleo en Agua (HTPA)	33
4.3.9. Análisis textural de Bouyucos	34
4.3.10. Porosidad del suelo	36
4.3.11. Cinética de migración de la contaminación por hidrocarburos	37
4.3.12. Mapeo de la distribución fisicoquímica del contaminante	40
Capítulo 5.	43
5. Resultados	43
5.1. Área de estudio	43
5.2. Área de muestreo	46
5.3. Textura del suelo	47
5.4. Humedad y temperatura del suelo	50
5.5. pH del suelo	54
5.6. Medición de la salinidad del suelo	59
5.7. Conductividad y resistividad del suelo	62
5.8. Densidad real del suelo	68
5.9. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) del suelo	71
5.10. Porosidad del suelo	73
5.11. Salinidad del agua de la presa Chinampal	75
5.12. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-VIS) del crudo Aragón y agua de la presa Chinampal.	77
5.13. Mapeo de la distribución fisicoquímica del contaminante	80
5.14. Cinética de distribución de contaminante	92
Conclusiones	100
Referencias	104

Índice de Figuras

3.1. Diagrama de la fase líquida y gaseosa del suelo	12
3.2. Diagrama textural de la USDA	13
3.3. Estructura laminar	14
3.4. Estructura columnar	14
3.5. Estructura subpoliédrica	15
3.6. Porosidad de un material	15
3.7. Permeabilidad de un material	16
3.8. Diagrama del transporte por advección	17
3.9. Diagrama del transporte por difusión	17
3.10. Diagrama del transporte por dispersión	18
3.11. Principio del método Random Forest	20
4.1. Diagrama de la metodología del proyecto	24
4.2. Diagrama del proceso de la técnica de Mohr	30
4.3. Diagrama del método del análisis textural de Bouyucos	35
4.4. Triángulo textural de suelo (USDA).	36
4.5. Espectros del suelo franco arenoso a diferentes concentraciones de contaminante.	38
4.6. Espectros del suelo franco arcillo arenoso a diferentes concentraciones de contaminante.	39
4.7. Espectros del suelo arcillo arenoso a diferentes concentraciones de contaminante.	39
4.8. Red de triángulos irregulares	42
5.1. Cuenca petrolera Tampico-Misantla	43
5.2. Zona de estudio en el Campo Pitepec	44
5.3. Limitación de estudio en el Campo Pitepec	45
5.4. Presa Chinampal (vertedero)	46
5.5. Zona de muestreo	46
5.6. Puntos elegidos para la obtención de los núcleos de suelo	47
5.7. Muestras de suelo seccionadas.	47
5.8. Clasificación el suelo en el triángulo textural (USDA).	48
5.9. Temperatura y humedad del suelo M1	51
5.10. Temperatura y humedad del suelo M2	52

5.11. Temperatura y humedad del suelo M3	52
5.12. Diagrama de tendencia del pH del suelo.	55
5.13. Tendencia del pH en M1contaminada.	57
5.14. Tendencia del pH en M2 contaminada.	57
5.15. Tendencia del pH en M3contaminada.	58
5.16. Tendencia de la salinidad de los suelos M1, M2, M3 Vs Contaminadas.	60
5.17. Diagrama de tendencias de la conductividad M1, M2 y M3.	63
5.18. Diagrama de tendencia de resistividad eléctrica de M1, M2 y M3	64
5.19. Tendencia de la conductividad en M1contaminada.	66
5.20. Tendencia de la conductividad en M2 contaminada.	66
5.21. Tendencia de la conductividad en M3contaminada.	67
5.22. Diagrama de tendencia de la densidad real de las muestras M1, M2, M3 vs contaminada.	69
5.23. Espectros la muestra M1	71
5.24. Espectros de la muestra M2.	71
5.25. Espectros de la muestra M3.	71
5.26. Tendencia de la porosidad de las muestras M1, M2 y M3	73
5.27. Fotografía del agua de la presa Chinampal donde se determinó la concentración de salinidad.	75
5.28. Espectros UV-VIS del crudo Aragón.	78
5.29. Curvas de calibración para cada compuesto contenido en el crudo Aragón.	78
5.30. Espectro UV-VIS del agua de la presa Chinampal.	79
5.31. Histograma (campana Gaussiana).	81
5.32. Gráfico de QQPLOT.	81
5.33. Mapa de tendencia Voronnoi tipo simple.	82
5.34. Mapa de tendencia Voronnoi tipo Clouster.	82
5.35. Varianza de la concentración de TPH	83
5.36. Covarianza de la concentración de TPH	83
5.37. Muestreo aleatorio.	84
5.38. Distribución de frecuencia IPL	85
5.39. Distribución de la frecuencia IDW	85
5.40. Distribución de la frecuencia Kriging	86
5.41. Modelo por método Interpolación Polinomial Local (IPL)	86
5.42. Modelo por el método de Distancia Inversa Ponderada (IDW)	86

5.43. Modelo por el método de Kriging.	87
5.44. Mapa del error estándar de la predicción método Kriging.	88
5.45. Distribución del contaminante por el método IPL.	89
5.46. Distribución del contaminante método IDW.	90
5.47. Distribución de contaminante por el método de Kriging ordinario.	90
5.48. Curva de calibración para suelo Franco Arenoso.	92
5.49. Curva de calibración para suelo Franco Arcillo Arenoso.	93
5.50. Curva de calibración para suelo Arcillo Arenoso.	93
5.51. Concentración de contaminación de la muestra M1.	94
5.52. Concentración de contaminación de la muestra M2.	95
5.53. Concentración de contaminación de la muestra M3	96

Índice de Tablas

4.1. Suelo muestreado con Nomenclatura	25
4.2. Concentraciones para la preparación de diluciones	27
4.3. Concentraciones de contaminante para la curva de calibración.	38
4.4. Muestras de suelo con las concentraciones de TPH	40
5.1. Ubicación del muestreo	46
5.2. Porcentaje de arenas, limo, arcilla y tipo de suelo.	48
5.3. Clasificación del pH del suelo (Soil Survey Division Sstaff, 1993).	54
5.4. Resultados de pH del suelo M1, M2 y M3.	54
5.5. Concentración de salinidad de las muestras M1, M2 y M3.	60
5.6. Conductividad eléctrica de la muestra M1, M2 y M3.	63
5.7. Resistividad eléctrica de las muestras M1, M2 y M3.	64
5.8. Densidad real de las muestras M1, M2, M3 Vs Contaminada.	68
5.9. Porosidad de las muestras de suelo M1, M2, M3 vs Contaminadas.	73
5.10. Parámetros físicos del agua de la presa Chinampal.	76
5.11. Parámetros estadísticos de IPL	85
5.12. Parámetros estadísticos de IDW	85
5.13. Parámetros estadísticos de Kriging	85
5.14. Parámetros de error	86
5.15. Parámetros de error	86
5.16. Parámetros de error	87
5.17. Modelos que representan la tendencia de la concentración de los PHA's en M1.	94
5.18. Modelos que representan la tendencia de la concentración de los PHA's en M2.	95
5.19. Modelos que representan la tendencia de la concentración de los PHA's en M3.	96

1. Introducción.

Actualmente, la industria petrolera solo se ha dedicado a extraer el recurso no renovable, sin considerar los daños que se generan al medio ambiente. Se contamina, el aire, el suelo y las aguas subterráneas, derivado de las malas operaciones en los campos petroleros, derrames por fugas de las tuberías por donde se transporta el hidrocarburo, por una deficiente supervisión de las zonas de desechos y por el robo de gasolinas.

En México, la industria petrolera ha incrementado considerablemente su infraestructura en las últimas tres décadas, Veracruz es el segundo estado con mayor producción de petróleo en tierra y ha generado impactos al ambiente que se relacionan con derrames de petróleo contaminando cuerpos de agua y comunidades vegetales [1]. Por ello, es necesario buscar soluciones que permitan disminuir las emergencias ambientales, predecir a partir de simulaciones la migración del contaminante a los acuíferos y la cuantificación de compuestos derivados del petróleo para evaluar la ecotoxicidad de la zona, lo que conlleva a un trabajo multidisciplinario donde se involucren diferentes ciencias como la química-geoquímica, geofísica, petrofísica con la finalidad de realizar modelos de riesgo.

Existen caracterizaciones de derrames de hidrocarburos por métodos geofísicos de tomografía de resistividad eléctrica y perfiles electromagnético, pero solo dimensionan la pluma contaminante y en función de la escala de las resistividades y frecuencias se determina si es una contaminación reciente o madura, sin cuantificar los compuestos ni estimaciones del factor de migración [2].

Recientemente los modelos de simulación de la migración del contaminante para el sector minero y vertederos de rellenos sanitarios han sido de gran ayuda para evaluar la ecotoxicidad y disminuir la problemática de la contaminación de acuíferos. MODFLOW es un software que combinado con un modelo tridimensional de transporte modular MT3D, puede simular

los cambios de concentración y migración de contaminantes [3].

En esta investigación se propone una metodología y unos modelos de distribución y concentración de los hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, se realizó en la zona norte del estado de Veracruz, entre las ciudades de Naranjos Amatlán y Chinampa de Gorostiza, dentro de un campo petrolero llamado Aragón, perteneciente a la cuenca petrolera Tampico-Misantla. A partir de una serie de muestras de suelo sin contaminación y muestras de agua de un vertedero donde las empresas petroleras desechan residuos, se realizó un trabajo de laboratorio para conocer las propiedades fisicoquímicas del suelo y agua, así como su interacción y observar los cambios en las propiedades del suelo. De acuerdo con los análisis espectroscópicos y petrofísicos, se determinó que el suelo presenta una composición mineralógica común de los suelos, así como porosidad, densidad y textura estándar dentro de las normas oficiales mexicanas, el agua presento elevadas concentraciones de salinidad, así como compuestos Aromáticos Policíclicos (PHA's), que son altamente tóxicos, mutagénicos y cancerígenos. Posteriormente el suelo contaminado con esta agua a condiciones ambiente, se observaron cambios en su porosidad, textura, densidad, conductividad, pH y salinidad, lo que se asoció a la presencia de los PHA's y a los altos contenidos de salinidad. También se realizó un modelo cinético donde se evaluó la concentración de los PHA's, en función del tiempo, determinando que la mayor toxicidad fueron los primeros días, y que el periodo de vida de estos contaminantes a la intemperie es muy corto, además que la concentración se relacionó con los % de arcilla que tenía el suelo, así como su conductividad hidráulica. Por último, se realizaron modelos de distribución de contaminación superficial por diferentes métodos de interpolación, siendo el modelo estadístico que más se ajustó el de Kriging Ordinario.

Con todo esto se determinó que la contaminación es y prevalece del tipo puntual, derivado a que el vertedero está muy cerca de las zonas agrícolas, afectando de una manera directa al consumo de la materia prima y la contaminación de los acuíferos. Las propiedades del suelo desde el día uno se alteró, además se encontró que los PAH's tuvieron un periodo máximo de 20 días en laboratorio, y la distribución de la contaminación en superficie abarca un área extensa, considerando así el lugar como vulnerable altamente toxico, de acuerdo con lo propuesto por la SEMARNAT.

1.1. Planteamiento del problema.

El petróleo es el recurso energético más utilizado a nivel mundial y se caracteriza por ser no renovable, diversos derivados de este son actualmente utilizados para el funcionamiento de fábricas, combustible para los transportes y hasta utensilios de la vida cotidiana.

México es un país que tiene yacimientos de petróleo en aguas someras, profundas ultra-profundas y terrestres divididos en cuencas: Burgos, Sabinas, Tampico-Misantla, Macuspana, Comalcalco, etc. De acuerdo al último informe de emergencias ambientales y sitios contaminados de la SEMARNAT, el estado de Veracruz presenta las mayores emergencias ambientales y sitios contaminados del 2013 al 2017 siendo la industria petrolera la responsable y los contaminante involucrado son el petróleo crudo y las gasolinas[4], la extracción inadecuada de los yacimientos, el mal estado de las tuberías, la falta de aplicación de la legislación ambiental, así como los vertederos donde de desechan y acumulan sustancias derivadas de la extracción, causan derrames y migración de sustancias contaminantes al suelo-subsuelo, dañando la biótica del suelo y contaminando acuíferos, lo que es perjudicial para el sector agrícola, ganadero y la salud humana. Por ello es importante el estudio y caracterización de los suelos y proponer metodologías para la prevención, mitigación y remediación.

1.2. Justificación.

La zona norte del estado de Veracruz es una zona petrolera activa donde se extrae y se transporta hidrocarburo, además que existen zonas de vertederos donde se desechan y acumulan sustancias provenientes de la extracción, como agua congénita, lodos de perforación y fracciones de los hidrocarburos. El manejo inadecuado de esto genera contaminación al suelo-subsuelo, afectando al sector agrícola, acuíferos y la salud humana. Por eso es necesario proponer soluciones que disminuyan las emergencias ambientales derivadas del sector petrolero, a partir de análisis químicos-geoquímicos, petrofísicos y espectroscópicos del hidrocarburo y suelo-subsuelo realizar modelos de concentración del contaminante, distribución y de la migración, que permitirán evaluar la ecotoxicidad y el riesgo que tendrá la población cercana a la zona de estudio al consumir y trabajar la materia prima producida.

1.3. Hipótesis.

A partir de datos químicos-geoquímicos, petrofísicos y espectroscópicos del suelo-subsuelo e hidrocarburo del campo Pitepec, se podrán realizar modelos de concentración, distribución y migración de contaminante, que permitan evaluar la ecotoxicidad del área de estudio.

1.4. Objetivos.

1.4.1. Objetivo general.

Realizar modelos de concentración y distribución de hidrocarburo en el suelo-subsuelo del campo petrolífero Pitepec para conocer la vulnerabilidad de la zona.

1.4.2. Objetivos específicos.

- Exploración geológica, geomorfológica y topográfica del campo Pitepec.
- Muestreo del suelo-subsuelo e hidrocarburo.
- Caracterizar el hidrocarburo mediante FTIR y Uv-Vis
- Obtener las concentraciones del contaminante en suelo-subsuelo, así como los tipos de compuestos que este contenga mediante Uv-Vis, FTIR.
- Realizar análisis textural de Bouyucos del suelo-subsuelo para conocer su tipología.
- Obtener las propiedades petrofísicas que rigen al suelo.
- Realizar un modelado de concentración y distribución del contaminante.

2. Antecedentes.

En años recientes, a nivel mundial científicos se han dedicado a investigar sitios contaminados, enfocándose en zonas petroleras, mineras, suelos, aguas subterráneas, vertederos y en otras emergencias ambientales como riego excesivo de pesticidas, derrames de hidrocarburo por tuberías, curtidoras y de otras sustancias que pongan en riesgo la salud humana., todo esto mediante técnicas espectroscópicas, que permiten determinar composición de suelo y contaminantes presentes. Involucran también estudios geológicos para asociar los mecanismos de la tierra y poder realizar modelos predictivos, el estudio con técnicas geofísicas y petrofísicas para evaluar el impacto ambiental y realizando modelos matemáticos y estadísticos para el mapeo de los contaminantes y su migración a través del subsuelo. En este apartado se muestra una serie de investigaciones relacionadas con la evaluación de sitios contaminados por diferentes investigadores.

Zhan T y colaboradores en 2014, investigaron que tan profundo había penetrado los contaminantes derivados de un relleno sanitario sobre suelos arcillosos en 17 años de una manera directa, a partir de dos perforaciones de dos pozos en función de las concentraciones de nitrógeno total, materia orgánica total, concentración de agua intersticial, contenido de sodio y DQO. De una manera indirecta realizaron un modelado de concentración de contaminantes en el software *Pollute V7*, donde se considera dispersión hidrodinámica, conductividad hidráulica coeficiente de difusión, concentración de agua de poro, concentración de contaminante y factor de retardación. Encontrando que para la cuantificación directa entre cada estratificación del suelo el Cl migro 8 m disminuyendo la

concentración de 400 a 210 mgL⁻¹, Na migro 9 m aumentando la concentración a profundidad de 600 a 1300 mgL⁻¹ y DQO migro 8 m disminuyendo la concentración de 150 a 130 mgL⁻¹ y la materia orgánica solo alcanzó los 8 m de profundidad con una disminución de 5 al 0.2 %, el modelo de concentración indico valores de concentración similar con errores predictivos de un 7 % [5].

Wang Q y colaboradores en 2015, identificaron y distribuyeron la contaminación por metales pesados de múltiples fuentes y fases procedentes naturales y antropogénicas utilizando modelos de conjunto siendo el refuerzo de gradientes estocástico (SGB) y bosques aleatorios (RF) en suelos agrícolas a escala local, las fuentes de contaminación por metales pesados se evaluaron cuantitativamente y los resultados mostraron la idoneidad de los modelos de conjunto para la evaluación de la contaminación. Tanto SGB como RF demostraron sistemáticamente que las fuentes antropogénicas eran las que más contribuían a las concentraciones de Pb y Cd en los cultivos de la región estudiada y SGB tuvo mejores resultados que RF [6].

Kim H y colaboradores en 2016, ante la falta de información sobre la tasa de emisión de sustancias químicas en Corea del sur, evaluaron si cinco razones de concentración (CR) (C_{agua}/C_{aire} , C_{suelo}/C_{aire} , $C_{sedimento}/C_{suelo}$, C_{agua}/C_{suelo} y $C_{sedimento}/C_{agua}$) de compuestos químicos se encuentra en estado estacionario, modificando un modelo de estado estable llamado *simpleBox*, agregado condiciones ambientales y meteorológicas. Calcularon un total de 16, 676 valores de RC, utilizando 74, 641 datos de monitoreo simultáneos de multimedia (aire, agua, suelo y sedimento) de 96 áreas para 45 compuestos orgánicos semivolátiles (dibenzo-*p*-dioxinas / furanos policlorados, éteres de difenilo polibromados, ftalatos e hidrocarburos aromáticos policíclicos). La prueba de estado estacionario indicó que la RC está estadísticamente en estado estacionario con una tasa de ocurrencia general del 70% de los 223 casos probados, mientras que las tasas de grupos químicos individuales fueron 94.5%, 88%, 82.5% y 37.6% para hidrocarburos aromáticos policíclicos, ftalatos, los éteres de difenilo polibromados, y policlorados dibenzo-*p*-dioxinas / furanos, respectivamente. Aproximadamente el 83% de las RC en estado estacionario resultaron de la dispersión de dos concentraciones en cada uno de los pares de medios sin una cierta tendencia temporal, mientras que el resto se debió a dos concentraciones que covarían estrechamente. El 95% obtenido en el análisis de confianza en la fugacidad demostró que las RC en estado

estacionario pueden ocurrir en estado de equilibrio con mayores posibilidades que las RC en estado inestable [7].

Kim K y colaboradores en 2017, realizaron un trabajo que tenía como objetivo desarrollar un método de puntuación para la contaminación superficial del suelo de cada una de las sustancias químicas provenientes de industrias mineras, tomando en cuenta la concentración media en el tiempo y en el espacio y la longitud característica de la zona contaminada como indicadores para representar el nivel y la extensión espacial de la contaminación mediante un modelo de balance de masas multimedia dinámico (*SoilPCA*), esto se calculó para un total de 150 sustancias químicas orgánicas de tres grupos (50 compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC) hidrofóbicos, 50 SVOC no hidrofóbicos y 50 compuestos orgánicos volátiles (VOC)), encontrando que la puntuación esta dictada esencialmente por el nivel máximo de contaminación en el suelo superficial, que se alcanza a más tardar 4 hrs después de que se detenga un vertido indicando que el rango de las sustancias químicas del potencial de la contaminación del suelo superficial se determina principalmente durante un periodo temprano [8].

Razanamahandry L y colaboradores en 2018, utilizaron el método de regresión logística para determinar las causas que influyen en la distribución espacial por contaminación de cianuro en zonas de captación derivadas de la minera de oro artesanal en pequeña escala (MAPE) y elaborando mapas de predicción de riesgo, esto a partir de muestras de suelo en áreas de extracción de oro artesanal, determinando la concentración de cianuro libre en las muestras, identificando los factores ambientales que se involucran en la dispersión espacial del cianuro, encontrando que la distribución espacial del cianuro estaba controlada únicamente por el tipo de suelo como por la conductividad eléctrica. Por otro lado, las zonas de cianuración dentro de las cuencas fueron los lugares donde se presenta el mayor riesgo de contaminación por cianuro, con probabilidades de 0,8 y 1, respectivamente. El 20% de la superficie poblada y el 5% estaban expuestas a contaminación por cianuro. La regresión logística pudo predecir de manera confiable la contaminación por cianuro en áreas afectadas por la MAPE [9].

Zhang H y colaboradores en 2020, investigaron los mecanismos que rigen el comportamiento del transporte del cadmio, simulando y prediciendo la migración a largo plazo, en un modelo capa por capa (LBL), basado en el modelo geoquímico PHREEQC y aplicando un método de diferencias finitas de porosidad dual para modelar el proceso de difusión de una región,

encontrando en el modelo como en los resultados experimentales que la reacción de intercambio catiónico, flujo presencial y conductividad hidráulica controlan el transporte y la distribución vertical del cadmio. Las predicciones mostraron que el suelo superficial (0.3 m) presentaría el riesgo de contaminación por Cd_2 . Concluyendo que el modelo podría simular correctamente la migración del cadmio en condiciones de campo cercano [10].

Mustafa S y colaboradores en 2020, proporcionaron un modelo analítico bidimensional de transporte de solutos en software MODFLOW para investigar el potencial de contaminación de las aguas subterráneas por aguas superficiales contaminadas con concentraciones de nitrato (NO_3), evaluándose con muestras de agua en un monitoreo de 0 a 700 días, mediante la espectroscopía de plasma acoplada (concentración en mgL^{-1} vs días) debido que para el modelado se ocupan datos de ocurrencia de contaminación, los procesos de bombeo de agua subterránea y parámetros petrofísicos, conductividad hidráulica, coeficiente de fuga, porosidad, dispersión en los ejes (x, y), concentración inicial, media y máxima del contaminante, transitividad, factor de degradación, distancia entre el punto contaminante y el acuífero (profundidad). Encontrando que las concentraciones máximas de contaminante ocurrieron, en el día 90 a 50 m con 13 mgL^{-1} , y disminuyendo al día 400 a 100 m con 12 mgL^{-1} , al día 600 a 150 m con 10 mgL^{-1} y al día 700 a 250 m con 6 mgL^{-1} . El modelado reveló que en 30 a 600 días el acuífero está libre de contaminación, posterior a este tiempo se predijeron concentraciones de 4 mgL^{-1} para el acuífero y también considerando que el modelo puede determinar la migración del contaminante para que nunca llegue a los pozos donde se abastece la población [11].

Divya A y colaboradores en 2020, determinaron la migración de la contaminación en suelo-subsuelo (composición laterítico) debido a un vertedero mediante el modelo de MODFLOW-MT3DMS donde el contaminante característico es el cloruro, las concentraciones de cloruro fueron caracterizadas con espectroscopia de plasma acoplada, que es necesario para el modelado además de topografía, precipitación anual, evapotranspiración anual, porosidad efectiva, difusión lateral y transversal, coeficiente de difusión, determinando que las migraciones de cloruro en un periodo de 2016-2018 paso de 456 a 632 mgL^{-1} migrando 14 m, para los próximos 10 años se predice que la concentración de cloruros disminuirán en función de la profundidad con concentraciones de 242 mgL^{-1} a 80 m, alcanzado el nivel freático. El modelo y la técnica de simulación de la contaminación pueden analizar los efectos

de las alternativas de remediación que se aplican en campo, lo que ahorra mucho tiempo y costo [12].

Rezapour S y colaboradores en 2019, estudiaron los niveles de algunos metales en diferentes suelos a largo plazo con el fin de controlar las variaciones de los niveles de metales traza y sus grados de toxicidad causados por las actividades de cultivo, las fracciones de Mn, Zn, Cu y Cd totales y disponibles se evaluaron en seis tipos de suelos principales: [*Calcixerert* Crómico, *Calcixerolls* Típicos, *Haploxerepts* Vérticos, *Calcixererts* Típicos, *Haploxerepts* *Fluventic*, y *Haploxerepts* Típicos] expuestos a un cultivo intensivo durante cinco décadas, así como en suelos adyacentes no cultivados (como referencia). La contaminación del suelo se investigó sobre la base del índice de contaminación de un solo factor (PI), índice de contaminación global (PIN), índice de carga de contaminación (PLI) y el riesgo ecológico potencial (RI). A excepción del Cd extraíble con DTPA. Encontrando que los niveles y las fracciones disponibles estaban por debajo de sus límites máximos permitidos según las normas nacionales e internacionales. Hubo una notable acumulación de Mn extraíble con DTPA (2,2-35%) y Cd (10-43%), así como la fracción total de Zn (3-19%), Cu (12-32%) y Cd esto derivado principalmente a la aplicación repetida de insumos agroquímicos (por ejemplo, fertilizantes químicos, pesticidas y herbicidas) y estiércol durante un largo periodo de tiempo [13].

Guo S y colaboradores en 2021, A partir del software visual Minteq y MODFLOW investigaron la distribución temporal y espacial de los contaminantes característicos de una curtidora abandonada por 30 años donde los compuestos característicos son derivados del cromo, ocupando muestras de suelo y agua subterránea, para caracterizar a partir de espectrofotometría de absorbancia atómica y espectrometría de plasma los compuestos y concentraciones del contaminante, además estudiando los parámetros petrofísicos del suelo para la simulación encontrando que los contaminantes involucrados son CrF_3 , Na_2CrO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ y que de acuerdo a la simulación las mayores concentraciones de estos fueron en el día 1800 a una profundidad de 7.6 m [14].

3. Marco teórico.

En años recientes, el suelo, subsuelo y acuíferos han sido afectados de una manera directa por la industria petrolera, en específico los derrames de hidrocarburos son los involucrados en el deterioro de estos medios, lo cual es perjudicial tanto para los ecosistemas que ahí prevalecen como para la salud humana. En este apartado se muestran los fundamentos teóricos que serán utilizados para el desarrollo de esta investigación.

3.1. Generalidades del suelo.

El suelo es un conjunto de materiales orgánicos e inorgánicos definidamente, variando sus propiedades mayormente a profundidad (vertical) que lateralmente (horizontal), siendo principalmente la textura, porosidad, permeabilidad, color, conductividad hidráulica, estructura, etc. Tiene diferentes definiciones de acuerdo con la ciencia en la que se estudia, por ejemplo, para el geólogo el suelo es un material no consolidado, proveniente de rocas preexistentes, con materia orgánica y depositado en las zonas más bajas, para el agrónomo, es la capa superficial donde se desarrolla la vegetación y se clasificara de acuerdo con el tipo de materia orgánica y/o color, para el ingeniero civil son los sedimentos no consolidados que si donde cumple con las características de textura y resistencia se puede construir [15].

3.2. Origen del suelo.

El suelo proviene de los procesos de meteorización y erosión de una roca preexistente, presentan características distintivas, si las partículas que constituyen al suelo son de meteorizaciones químicas o físicas. Se dice que es de origen físico cuando el suelo es de la misma composición de la roca preexistente (roca madre), los agentes físicos involucrados pueden ser el sol, el agua, viento, gravedad y antropogénicos. Cuando se involucran los agentes químicos la mineralogía es diferente a los que contenía la roca madre. Siendo la termoclastia, hidrolisis, oxidación, esos agentes [16].

También el suelo puede clasificarse de acuerdo con textura, color, materia orgánica, zona donde se encuentra, mineralogía, por tipo de sembradío, entre otras.

El origen podría establecerse de acuerdo con la ciencia que lo está estudiando o un fin en específico.

3.3. Composición del suelo.

El suelo está compuesto por tres fases esenciales, que a continuación se describen.

- Fase solida: dividiéndose en:
 - Inorgánica

Son los sedimentos de rocas preexistentes y minerales producto de la degradación clasificados de acuerdo con su tamaño: Gravas mayores a 2 mm, arenas de 2 mm a 0.02 mm; limos de 0.02 a 0.002 mm, y arcillas menores a 0.002 mm. Las arcillas tienen la particularidad de asociarse con el humus para generar mayor fertilidad al retener nutrientes y sales esenciales.[17].

- Orgánica.

Derivada de la descomposición de materia orgánica procedente de restos de seres vivos, materia prima, como frutas, verduras, la misma vegetación y deshechos como excremento.

Al tener altos contenidos de materia orgánica descompuesta se le denomina humus. Y una de las ventajas de tener mayor cantidad de materia orgánica en suelo, es que favorece a la aeración, retención de agua y que los procesos fisicoquímicos y biológicos se lleven con eficacia [17].

- Fase líquida.

Es la fase donde el agua es el principal agente, donde lleva en solución minerales, sales, arcillas y materia orgánica (humus). Viajando o almacenándose en los poros, estando en función del tamaño de las partículas, si los poros son de medianos a pequeños el agua se puede absorber, si son muy pequeños, el agua no puede ser absorbida por raíces y por lo tanto no existe circulación y, por otro lado, si los poros son demasiado grandes, tampoco puede ser absorbida, ya que el agua se escurre y llega a los niveles freáticos siendo parte ahora del agua subterránea [18].

- Fase Gaseosa.

En los poros con mayor dimensión y en donde no exista la presencia de agua es donde se emplaza el aire (Figura 3.1), composicionalmente es semejante al aire atmosférico, pero con menor contenido de O₂ (20 %) y mayor contenido de CO₂ (0.5-1 %), derivado de la actividad

fisicoquímica y biológica que procesa en el suelo. El aumento de CO_2 está en función de la profundidad, materia orgánica, contenido de humedad y temperatura del lugar [19].

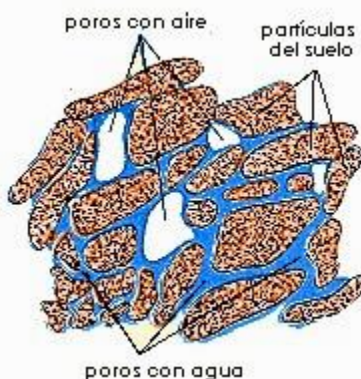


Figura 3.1. Diagrama de la fase líquida y gaseosa del suelo.

3.4. Textura del suelo.

Es la definición de acuerdo con los diferentes tamaños de partículas de los sedimentos o minerales del suelo. Se clasifica en función de estos tamaños donde puede dividirse en tres tipos de suelo, suelos arenosos, limosos y arcillosos, donde 2 mm a 0.02 mm les corresponde a arenas, 0.02 a 0.002 a limos y menores a estos las arcilla. También existe la combinación de los tres tipos y es tal y como se encuentra en la naturaleza. Donde a partir de análisis texturales se puede clasificar el suelo con su nombre correspondiente, como, por ejemplo, los suelos francos arcillo arenosos, donde la arena y la arcilla predominan ese suelo.

Petrofísicamente la textura juega un papel muy importante ya que la porosidad, permeabilidad, aireación, conductividad hidráulica y nutrientes dependerán del tipo de partícula que contenga el suelo [20].

3.4.1. Tipos de textura del suelo.

Cuando existe mayor porcentaje de partículas con tamaño de las arenas, el suelo se clasifica como textura arenosa, si son mayor los mismos, será limosa y si son las arcillas, será textura arcillosa (figura 3.2), si el suelo tiene la presencia de las tres partículas se cataloga como textura franca, y siendo esta textura las más adecuada, debido a que si un suelo presenta las proporciones adecuadas de partículas gruesas y finas es un suelo equilibrado, siendo permeable y con aireación. [21].

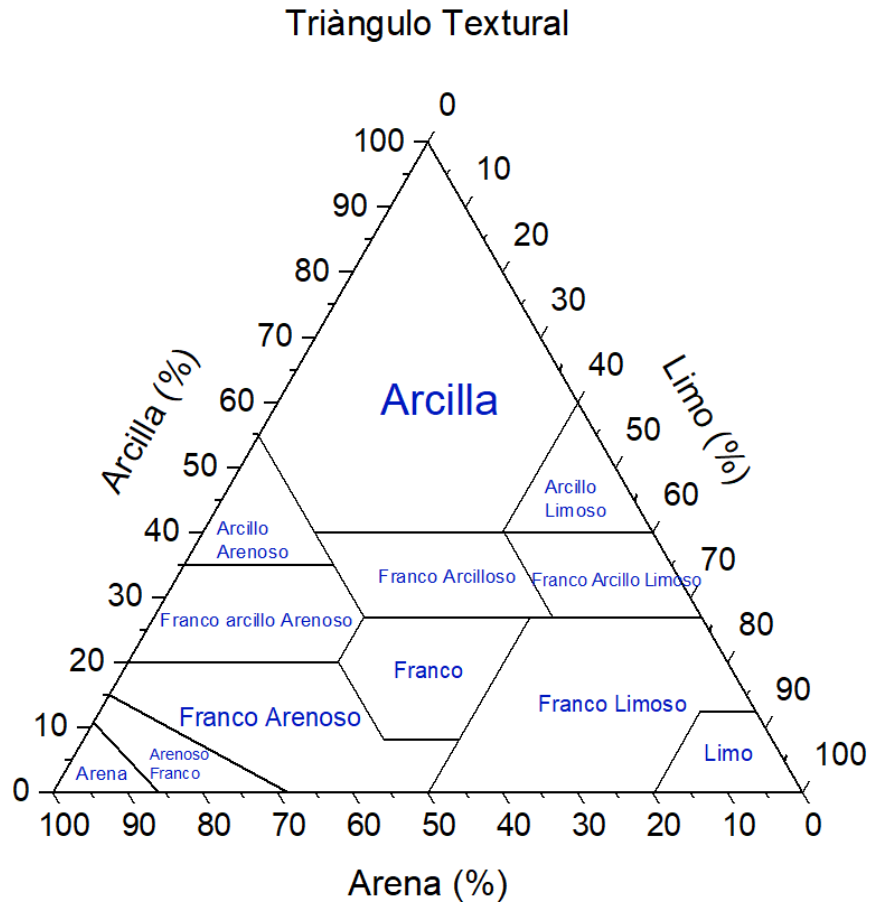


Figura 3.2. Diagrama textural de la USDA.

3.5. Estructura del suelo.

La forma en la que se asocian diversos sedimentos y/o partículas da como resultado una estructura, y tiene una gran relevancia en las propiedades del suelo como la conductividad hidráulica y puede clasificarse en [22]:

- Laminar.

Tiene un desarrollo mayormente orientado horizontalmente contraste al desarrollo vertical de las unidades estructurales [23], este es más característico de los horizontes tipo C, que su génesis proviene de rocas esquistosas (Figura 3.3).

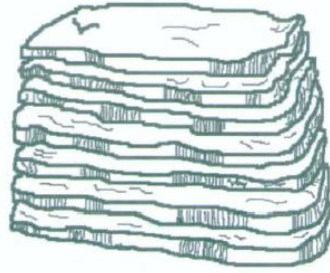


Figura 3.3. Estructura laminar.

- Columnar.

Su principal característica es presentarse en unidades alargadas verticales, redondeadas en la parte final, teniendo una forma cupular. Se origina cuando existe una mayor distribución de la arcilla, derivada de altos contenidos de sodio (figura 3.4). las arcillas con gran cantidad de sodio al secarse forman un material muy compacto que al fracturarse forma prismas muy cohesivos e impermeables.

La forma cupular se origina porque el agua fluye por las grietas que quedan entre los agregados erosionando dichas partes [23]

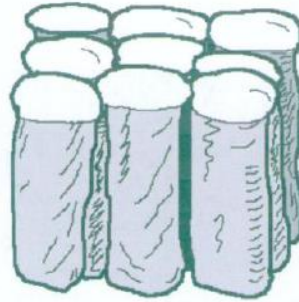


Figura 3.4. Estructura columnar.

- Poliédrica.

Son estructuras poliédricas cuando las caras de las partículas se interceptan unas con otras, formando un ángulo entre ellas, tienen forma de un poliedro equidimensional con vértices afilados y punzantes. Al encajar unos con otros forman un sistema de agrietamientos, que es característicos de los horizontes tipo B, con concentraciones de arcillas bajos [23].

- Subpolédrica.

Estas estructuras tienen las características de ser poliedros con caras planeas y redondeadas, no presentando angulosidad (figura 3.5), es característico de horizontes tipo A, carecen de materia orgánica [23].

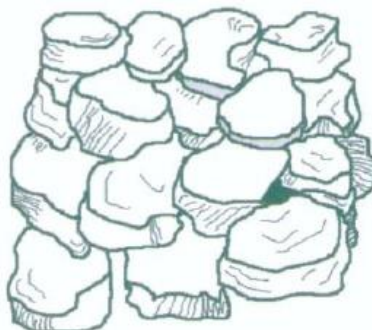


Figura 3.5. Estructura subpoliédrica.

3.6. Propiedades físicas de los suelos.

Para entender la migración y transporte de contaminantes es necesarios conocer las propiedades físicas que rigen dicho fenómeno.

3.6.1. Porosidad.

Es la cantidad total de huecos que existen dentro de un material o roca, teniendo la capacidad de almacenar cualquier fluido, en la figura 3.6 se muestra el volumen que ocupa la porosidad en función de las dimensiones totales del suelo [24].

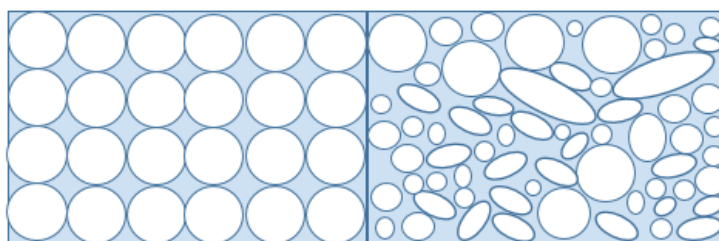


Figura 3.6. Representación de la porosidad de un material.

3.6.2. Permeabilidad.

Es la capacidad que tiene un suelo o una roca para permitir que fluya algún líquido o sustancia. Para que haya permeabilidad, debe existir porosidad, pero que además esos poros deben estar interconectados entre sí. Si los peros no presentan esta característica el suelo o roca se catalogaría como no permeable, a pesar de presentar un cierto grado de porosidad [25].

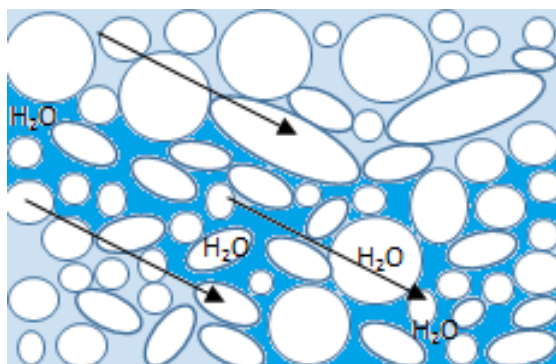


Figura 3.7. Representación de la permeabilidad.

3.7. Contaminación.

Se define como contaminación a la introducción de sustancias o elementos en un ambiente o ecosistema y que pone en riesgo a los seres vivos, organismos y biotas que ahí se desarrollan, también es contaminación cuando existe un incremento anormal de alguna sustancia o elemento. Por lo general la contaminación es más asociado a la actividad antropogénica, y que, al existir más población, mayor es la necesidad de abastecer los insumos, dispersando sustancias agresivas y tóxicas, aunque también existe contaminación natural por procesos biogeoquímicos [26].

3.7.1. Contaminación del suelo.

Es el producto de irrigación de sustancias químicas que tienen la capacidad de descontrolar la productividad y deteriorar los procesos fisicoquímicos en un suelo, provocando la desertificación. Y esto sucede cuando se superan los límites permisibles que un suelo puede depurar por sí solo. Un ejemplo es cuando existe una excesiva concentración de sales [27].

3.7.2. Contaminación puntual del suelo.

Es cuando en una zona determinada, los contaminantes son liberados al suelo causados por evento en particular y el foco de contaminación se identifica rápidamente [28].

3.7.3. Contaminación difusa del suelo.

Su extensión es muy grande o se propaga con facilidad, se concentra principalmente en suelo y es de diversas fuentes o focos de contaminación, no se asocia fácilmente a un origen, y ocurre constante y principalmente en otros medios hasta llegar el suelo y mantos freáticos [28].

3.8. Transporte de contaminantes.

Una vez derramado un contaminante al suelo, este puede transportarse por los fenómenos que a continuación se describen:

3.8.1. Advección.

Las sustancias son transportadas a la misma velocidad media del agua infiltrada, es decir los contaminantes se transportan a la misma velocidad con la que el agua subterránea fluye (figura 3.8) [29].

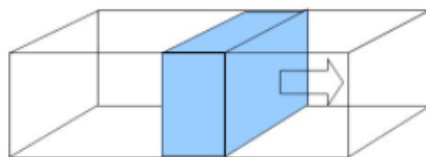


Figura 3.8. Diagrama del transporte por advección (flujo de soluto arrastrado por el fluido que pasa por una superficie).

3.8.2. Difusión.

Es el fenómeno por el cual las sustancias o contaminantes se transportan bajo la influencia de sus propiedades cinéticas en la dirección de mayor concentración (figura 3.9).

Es proceso incluso se puede dar en ausencia del transporte de agua y puede parar cuando el límite de concentración a su máximo. La difusión tendrá mayor relevancia cuando existan otros factores que aporten mayor cantidad de agua [30].

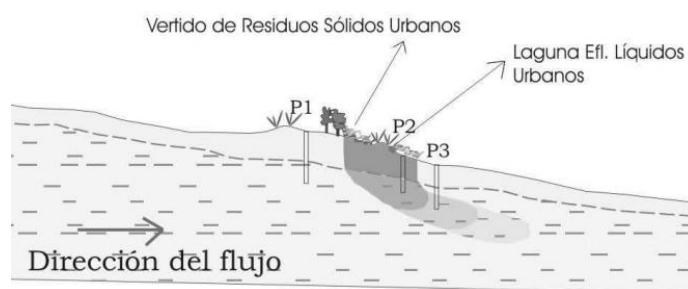


Figura 3.9. Diagrama del transporte por difusión (Gómez M, 2016).

3.8.3. Dispersión.

Es el fenómeno que se encarga de esparcir los contaminantes a una extensión más grande que lo que abarcaría solo por el proceso de advección. Tiene la característica de ayudar a los contaminantes a diluirse en agua limpia (figura 3.10).

Este fenómeno mezcla la contaminación con agua subterránea que no se encuentra contaminada favoreciendo a la incorporación de nutrientes [31].

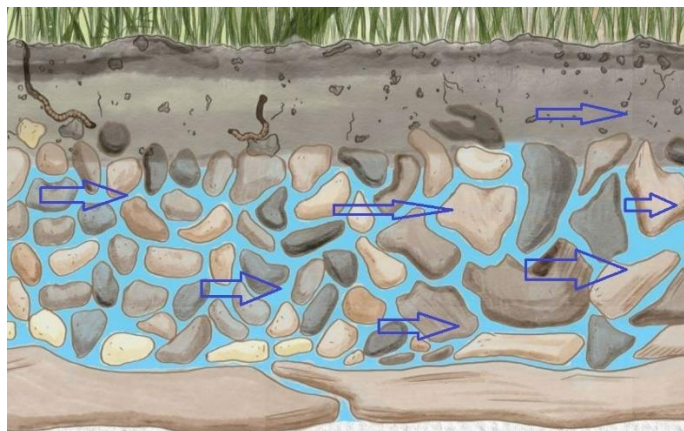


Figura 3.10. Diagrama del transporte por dispersión.

3.9. Tipos de contaminación.

Existen diferentes tipos de contaminaciones y sustancias, desde la natural, hasta la generada por el hombre, que es la que mayor consecuencia tiene hacia el ecosistema y los suelos.

3.9.1. Contaminación natural.

Es la concentración de sustancias tóxicas en algunos elementos metálicos que presentan los minerales formadores de rocas y sucede cuando estos presentan un desequilibrio que crean los fenómenos atmosféricos y las precipitaciones. Entendiéndose que cuando existe hidrólisis los minerales que presentan elementos metálicos lixiviarán las sustancias al suelo liberándose y contaminando toda la biota [32].

3.9.2. Contaminación por sustancias químicas o metales pesados.

Se genera cuando se realizan pesticidas y solventes, así como en el procesamiento de minerales y metales pesados. La contaminación en México por metales pesados es una problemática que va en incremento debido a la acción antropogénica, teniendo como mayor responsable la minería, siendo cromo, plomo, mercurio y arsénico los principales contaminantes [33].

3.9.3. Contaminación por eliminación de residuos.

El deshecho de residuos en vertederos genera una contaminación puntual del suelo, derivado de la exposición al medio ambiente y lixiviación donde también la descomposición de

materiales orgánicos produce concentraciones de óxido nitroso, metano y dióxido de carbono depositándose en el suelo conteniendo gases y patógenos tóxicos [34].

3.9.4. Contaminación por instalaciones comerciales o industrias abandonadas.

Se le denomina también como contaminación en terrenos baldíos derivado que industrias y centros comerciales quedan en total abandono. Dejando contenedores y estantes con sustancias nocivas para la salud que en función de los años terminan vertidos en el suelo [35].

3.9.5. Contaminación por hidrocarburos.

Es cuando el suelo es afectado directamente por un derrame de algún pozo petrolero, por una fuga de una tubería por donde se transporta hidrocarburo, por un vertedero donde se desechan residuos de la perforación, donde se encuentran instalaciones por refinería, por tanques y buques en mal estado y el manejo inadecuado de las empresas petroquímicas [36].

3.10. Peligros toxicológicos para la salud humana derivados de una contaminación de suelos.

Los suelos contaminados tienen una repercusión directa en la biota, existe el riesgo inminente de toxicidad para la salud humana, la pérdida de ecosistemas, así como recursos económicos debido a que se pierden sembradíos por la desertificación.

Los riesgos que pueden prevalecer derivados de la contaminación de un suelo son [37]:

- Respiratorios y alérgicos.
- Por ingesta de frutos o vegetales contaminados.
- Problemas en piel y alergias por trabajar expuestos al suelo.

3.11. Hidrocarburo.

El hidrocarburo en un conjunto de compuestos y elementos pesados, pueden dividirse en cuatro grupos orgánicos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos comúnmente abreviado como SARA. Siendo una mezcla heterogénea con una estructura variada y que son insolubles en agua [38].

3.11.1. Composición de los hidrocarburos.

El hidrocarburo principalmente está formado por Hidrogeno y Carbono, la composición dependerá del tipo de yacimiento de donde se extrae, pero generalmente contiene del 83 al 86 % de carbono y de 11 al 13 % de hidrogeno, además en menor proporción contiene sulfuros orgánicos que son compuestos de nitrógeno y oxígeno. También contiene metales

como el Fe, Ni, Cr, V, Co, pero en menor proporción [39], estos componentes son inofensivos siempre y cuando se encuentren almacenados y resguardado en centros de refinación o el los yacimientos, sin embargo, si entran en contacto con el medio ambiente podrían generar un daño a la biota, los metales pesados perjudicarían a la compasión orgánica del suelo contaminándolos, los hidrocarburos limitarían la aeración el suelo-subsuelo debilitándolo, y el agua circundante desertificaría y degradaría el suelo por las altas concentraciones de salinidad.

3.12. Modelos de distribución de contaminante.

Los modelos de distribución de contaminante están basados en modelos matemáticos o estadísticos y estos son los principios de algunos *softwares* como Modflow y Visual Minteq.

3.12.1. Random Forest.

El método de bosques aleatorio (RF) es un algoritmo de clasificación combinado de árboles propuesto por Breiman en 2001. En este método, el muestreo se utiliza para crear un numero de submuestras para los datos de entrenamiento, mediante un remuestreo aleatorio del conjunto de datos original con remplazo (es decir, sin eliminar los datos seleccionados de la muestra de entrada para generar el siguiente subconjunto), tras lo cual se produce un árbol de clasificación sin podar de cada muestra en el conjunto de datos (Figura 3.11). Sintetiza la información mediante la clasificación y selección de clases o grupos, los cuales se clasifican de tal manera que los elementos dentro de cada clase sean lo más parecidos posibles y en cambio los elementos de diferentes clases sean lo más distintos posibles [40].

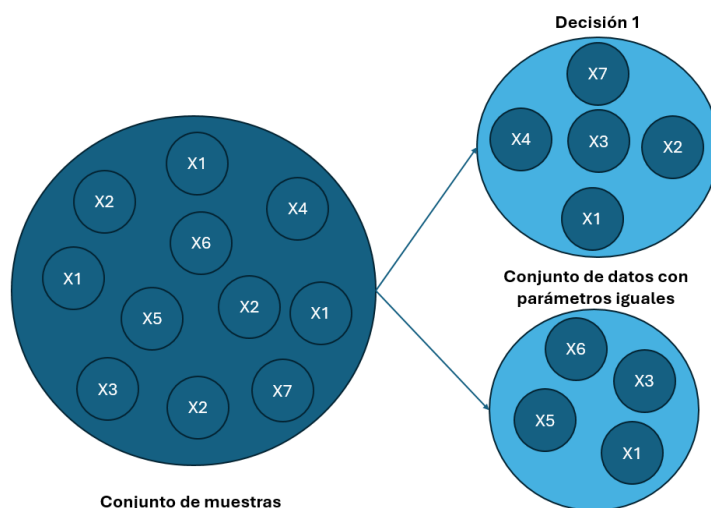


Figura 3.11. Principio del método Random Forest.

3.12.2. Método de Kriging ordinario.

Se basa en las suposiciones fundamentales relativas a las variables aleatorias, donde la distancia entre ubicaciones con concentraciones conocidas de contaminante se traza contra sus similitudes para producir un semivariograma y es ampliamente utilizado para describir la distribución espacial de la concentración de contaminantes y calcular los volúmenes de material contaminado [40] y está definida por:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(x_i) - z(x_i + h)]^2 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

$\gamma(h)$: Es un semivariograma que mide la variabilidad media en el intervalo h entre puntos x y $x + h$.

$N(h)$: Es el número de pares de puntos de muestra h .

$Z(x_i)$ y $Z(x_i + h)$: Son los valores de la muestra de la variable Z separados por h .

La variabilidad espacial de los contaminantes del suelo se interpola mediante:

$$Z^*(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot Z(x_i) \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

$Z^*(x_0)$: Es la concentración de contaminante prevista en el lugar.

$Z(x_i)$: Es la concentración de contaminante medida en el lugar x_i .

λ_i : Es el peso asignado a la observación $Z(x_i)$.

n : Es el número de mediciones.

Por lo que este método geoestadístico permite realizar un mapeo de la distribución espacial de un contaminante o contaminantes, puede generarse tanto en extensión como a profundidad, además que es catalogado como uno de los mejores modelos de predicción de distribución de sustancias, en el presente estudio ayudara a modelar la dispersión de los hidrocarburos policíclicos y delimitar las áreas de mayor riesgo e identificar las contaminaciones puntuales y asociarlas a una fuente de contaminación.

3.12.3. Modelo RFOK.

Mediante el modelo RF se obtiene el término de tendencia que representa la parte determinista y el término residual que representa la parte aleatoria, esto en función del contaminante en suelo y tres variables ambientales. Y el modelo de bosques aleatorios se

utiliza para predecir el término de tendencia de la parte determinista y residual. Se integran los resultados de las dos partes. En el proceso de este modelo se fijan los parámetros de RF para el proceso individual de RF. Antes de la predicción del OK se calculan los semivariogramas a partir de los datos del término residual de la RF y se obtienen los modelos mediante la optimización y el ajuste de los parámetros [40].

3.12.4. Regresión lineal múltiple.

Es el método estadístico que se utiliza para estudiar la relación entre una variable única de respuesta (variable dependiente Y) con dos o más variables controladas (variables independientes $[x_1, x_2, x_3, x_n \dots]$) [41]. Donde puede expresarse:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0$$

$$H_a: \text{al menos uno de los } \beta_1, \beta_2 \text{ y } \beta_3 \text{ no es igual a } 0 \quad \text{Ec. 3}$$

Que dice que:

H_0 : Ninguna de las variables controladas x_1, x_2 y x_3 están significativamente relacionadas con y .

H_a : Al menos una de las variables controladas está significativamente relacionada con y .

El modelo puede estar representado como:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \varepsilon \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

y : Variable de respuesta

β_0 : Variable constante

β_1 : Coeficiente de la primera variable x_1

β_2 : Coeficiente de la segunda variable x_2

β_3 : Coeficiente de la tercera variable x_3

X_1 : Variable controlada

X_2 : Variable controlada

X_3 : Variable controlada

ε : Error

3.12.5. Modelo de contaminación de Nemerow.

El índice de contaminación de un solo factor (P_i), cuantifica la contaminación de un solo contaminante.

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

C_i : Es la concentración de contaminante medido.

S_i : Es el valor regulado, o de cribado que permite determinar los niveles de contaminación de diferentes contaminantes.

El modelo de índice de contaminación de Nemerow evalúa la calidad del suelo basándose en el grado de contaminación de varios contaminantes y considerando el índice de contaminación de un solo factor [42], que se define como:

$$NPI = \sqrt{\frac{(\bar{P}_i)^2 + (P_{imax})^2}{2}} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

$\bar{P}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i$: Es el valor medio del índice del factor único de todos los contaminantes.

P_{imax} : Es el valor máximo del índice de factor único de todos los contaminantes.

4. Metodología.

Para llevar a cabo la presente investigación se emplearon las técnicas que se muestran en la figura 4.1, la cual abarca desde el muestreo de suelo, caracterización de crudo, suelo y la delimitación del lugar objetivo.

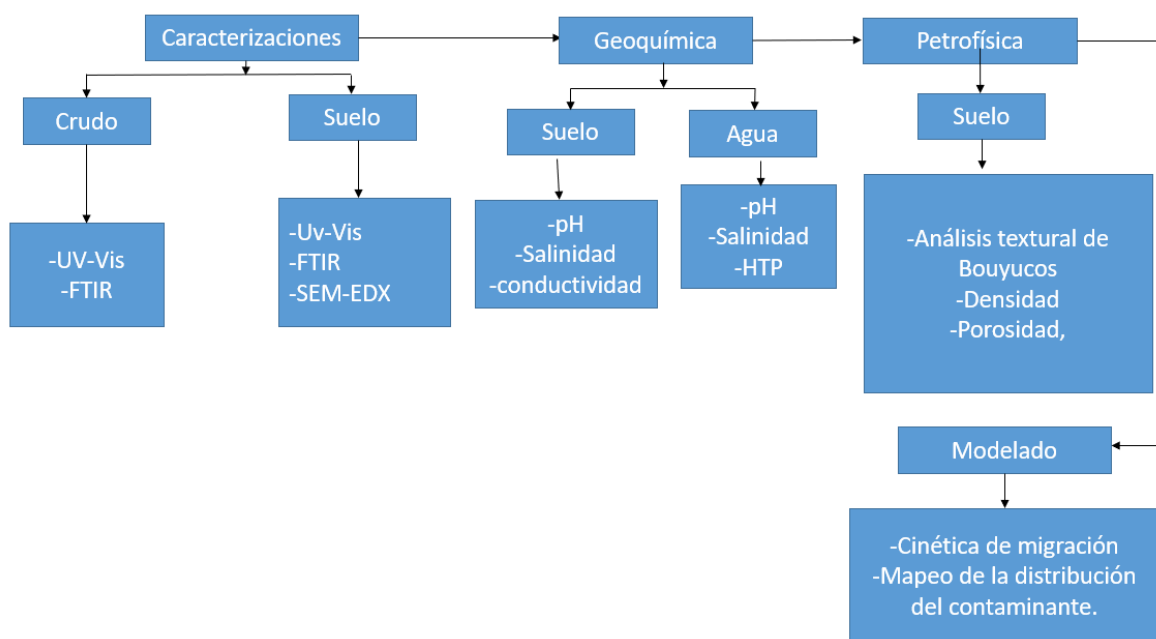


Figura 4.1. Diagrama de la metodología del proyecto.

4.1. Selección del área de estudio

El área de estudio que se seleccionó para esta investigación se localiza en la parte norte del Estado de Veracruz, entre los municipios de Naranjos Amatlán y Chinampa de Gorostiza, circundante a la sierra de Otontepec, dentro de la cuenca Tampico-Misantla en los límites del campo petrolero Pitepec, siendo un área de 50 km² para este caso. El área se eligió derivado de un estudio previo, donde se ubicó un vertedero donde se desechan residuos de la explotación de pozos petroleros (agua congénita, lodos de perforación y fracciones de hidrocarburos), físicamente el vertedero tiene manifestaciones de emanaciones de gases y el agua presenta una fase oleosa-aceitosa. En temporadas de lluvia el agua cae sobre las zonas bajas (suelo agrícola), provocando una contaminación directa del suelo y subsuelo.

4.2. Recolección de muestras en el área de estudio.

En una primera fase, se recolectaron muestras de un suelo con características similares al del lugar objetivo y dentro de la misma cuenca Tampico-Misantla con las especificaciones que indica la Norma Oficial Mexicana (NOM-021-RENACT-2000), con la finalidad de determinar las propiedades fisicoquímicas que rigen el suelo. Las muestras recolectadas fueron:

- 3 muestras de suelo a diferentes profundidades con la siguiente nomenclatura (Tabla 4.1):

Tabla 4.1. Suelo muestreado con nomenclatura.

Muestra	Profundidad/cm
M1	0
	20
	40
	60
M2	0
	20
	40
	60
M3	0
	20
	40
	60

4.3. Estudio y modelamiento petrofísico-químico de la pluma contaminante de hidrocarburos en el campo Pitepec.

En este capítulo se muestran las técnicas que se desarrollaron durante el proyecto para obtener las propiedades fisicoquímicas del suelo, caracterizaciones del crudo y de los modelos de distribución del contaminante.

4.3.1. Espectroscopia Ultravioleta Visible (Uv-Vis) para crudo Aragón, suelo y agua.

La espectroscopía UV-vis es un método analítico económico, simple, flexible y no destructivo apropiado para una amplia clase de compuestos orgánicos y algunas especies inorgánicas. Los espectrofotómetros UV-vis miden la absorbancia o transmitancia de la luz que pasa a través de un medio en función de la longitud de onda. Se aplica para análisis cualitativo y cuantitativo de materia orgánica, contaminante y características geoquímicas que componen a los suelos [43].

4.3.1.1. Desarrollo experimental de la técnica Uv-Vis para crudo Aragón, suelo y agua.

Para analizar el crudo Aragón se elaboró una solución patrón de 1000 ppm pesando 0.1 g del crudo en una balanza analítica y aforados a 100 ml con ciclohexano, después se fueron disolviendo a concentraciones de 10-100 mgL⁻¹ (con aumentos de 10 mgL⁻¹), en la siguiente tabla (4.2) se muestran los microlitros (μL) que se ocuparon de solución patrón y de ciclohexano para la obtención de las diluciones, esto con el objetivo de tener un volumen de 5 mL, debido a que la celda de UV-Vis para el análisis requiere de 4 mL aproximadamente. Los 5 mL fueron obtenidos por medio de la ecuación:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Donde:

C₁ es la concentración de la solución patrón (1000 ppm)

V₁ es el volumen que buscamos

C₂ es la concentración que queremos preparar (desde 20 a 100 ppm)

V₂ es el volumen que queremos preparar (5 ml)

Con los resultados obtenidos y utilizando el software Origin se realizaron los gráficos en función de la longitud de onda vs absorbancia para cada una de las concentraciones. Por cada concentración y cada señal obtenida, se ocupó encontrar los picos de mayor intensidad para

realizar las curvas de calibración. Esto fue posible aplicando el principio de las diferencias finitas y graficadas en la paquetería de Excel.

Tabla 4.2. Concentraciones para la preparación de diluciones

Concentración (ppm)	μl de solución patrón	μl de solvente (ciclohexano)
100	4500	500
90	4550	550
80	460	600
70	4650	650
60	4700	700
50	4750	750
40	4800	800
30	4850	850
20	4900	900
10	4950	950

Para las muestras de suelo, se tomaron 25 gramos y fueron pulverizados en un mortero, posteriormente se vertieron a un matraz de 100 mL enrasado con agua desionizada y finalmente colocándose en una parrilla magnética para que los compuestos estuvieran en suspensión [45]. En el análisis de agua los 4 mL se tomaron directos de la muestra sin ninguna preparación.

Todas las muestras anteriormente descritas fueron analizadas mediante el espectrofotómetro *Cintra 303 from GBC Scientific Instrument* en un intervalo de 200 a 800 nm [44].

4.3.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

FTIR es una técnica potencial para detectar cualitativa y cuantitativamente los diferentes grupos funcionales de suelos y materia orgánica mediante la ubicación del número de onda, de las intensidades de los picos, las áreas de banda y los cambios de frecuencia de las muestras [46].

4.3.2.1. Desarrollo experimental para la técnica FTIR.

En este estudio se analizaron las muestras de suelo M1, M2 y M3 a 0, 20, 40 y 60 cm, con la metodología de empastillado con KBr, donde como primer paso se elaboró una muestra blanco de 200 mg de KBr, posteriormente se realizó el empastillado de las muestras, pesando 2 mg de sustrato y 200 mg de KBr (relación 1:100), después se transfirió la mezcla a un mortero de ágata para la pulverización, por último la mezcla fue introducida a la prensa hidráulica a una presión constante de 5 toneladas por 5 min y pasando este tiempo se cambió a presión constante de 7 toneladas por 5 minutos dando fin al proceso de empastillado. Una vez realizadas las pastillas se corrieron en un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer, Spectrum 100 con el módulo ATR en el rango de 400-3300 cm^{-1} [47].

4.3.3. Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopia de Dispersión por Rayos X (SEM-EDX).

El microscopio electrónico de barrido (MEB), permite observar las microestructuras del suelo en forma tridimensional, esto es posible debido a que un flujo de electrones acelerado mediante un campo eléctrico incide sobre una porción de suelo y por disipación generan señales que permiten la obtención de la imagen, mientras que el EDX, analiza la composición elemental del suelo y los asocia a ciertos tipos de minerales [48]

4.3.3.1. Desarrollo experimental SEM-EDX.

Las muestras de suelo son previamente secadas en un horno a 110-120 °C y se tamizan utilizando un tamiz de 0.5 mm y luego se coloca la fracción inferior del tamiz (< 0.5 mm) de estas muestras en una cinta adhesiva colocada en un talón (un soporte de muestras SEM). Para que las partículas se dispongan por separado por este método, la superficie encintada del talón se presiona firmemente sobre la superficie inferior de un tamiz de acero inoxidable de 0.5 mm. Las partículas de muestra se vierten en la rejilla sobre el centro del talón, formando un pequeño montículo de partículas de la muestra. El tamiz se golpea y gira suavemente para distribuir las partículas en los parches adhesivos expuestos entre los hilos

de la rejilla. Después de que las partículas queden firmemente presionadas en el adhesivo se retira el talón de la rejilla [49].

4.3.4. pH del suelo.

El potencial de hidrogeno es un índice que indica el rango de acidez de una sustancia. El pH en suelos agrícolas oscila entre 6.5 y 7 y así poder obtener el mejor rendimiento y alta productividad [50]. Este parámetro influye en el suelo de una manera directa para la disponibilidad de nutrientes para los cultivos. Un pH muy alto o bajo puede tener repercusiones como la deficiencia de organismos o toxicidad o que los componentes de un suelo no se encuentren a niveles estables [51], también se puede dañar la estructura del suelo [52]. Para obtener este parámetro se ocupó la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, en el apartado AS-02.

4.3.4.1. Desarrollo experimental para la obtención de pH en suelo.

La Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000 en el apartado AS-02 establece que se deben pesar 10 g de muestra de suelo en un recipiente de vidrio, para posteriormente verter 20 mL de agua desionizada y con una varilla de vidrio agitarlo en intervalos de 5 minutos durante 30 minutos y finalmente dejándose reposar por 15 minutos. Para realizar la medición del extracto, el potenciómetro debe calibrarse con soluciones reguladoras de 4, 7 y 10, limpiando los electrodos con agua destilada antes de cada lectura. Debe agitarse nuevamente el extracto y se introduce el electrodo. La lectura se toma en el momento en que se haya estabilizado la medición.

4.3.5. Salinidad del suelo y agua mediante la técnica analítica de Mohr.

Esta técnica involucra la determinación cuantitativa de iones de cloruro y/o bromuros mediante una precipitación fraccionada. Es una titulación a temperatura ambiente siendo el nitrato de plata (AgNO_3) la solución que se evaluara en combinación con las sales del suelo, se forma un precipitado de cloruro de plata (AgCl) y utilizando una solución de cromato de potasio (K_2CrO_4) al 5% como indicador, en la fase inicial este presenta una coloración amarilla y al llegar al punto final cambia a un color rojo ladrillo indicando el punto final de la valoración formando cromato de plata (Ag_2CrO_4). (Figura 4.2) [53].

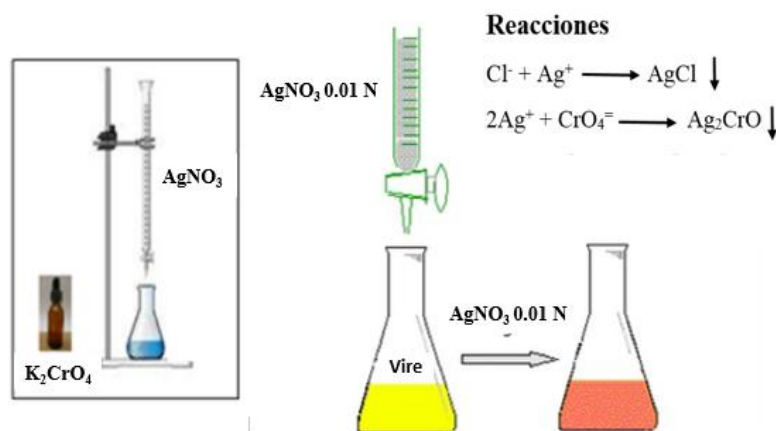


Figura 4.2. Diagrama del proceso de la técnica analítica de Mohr.

4.3.5.1. Desarrollo experimental para la obtención de salinidad del suelo mediante la técnica analítica de Mohr.

Se prepararon dos soluciones, la primera fue una solución de cromato de potasio (K_2CrO_4) al 5%, pesando 5 g de K_2CrO_4 transfiriéndose a un matraz de 100 mL, se vertió agua desionizada enrasando y agitando hasta la disolución. La segunda solución fue el nitrato de plata (AgNO_3) a 0.01 N ($\text{PM}=169.88$), tomando 1.6988 g de AgNO_3 al 99% de pureza transfiriéndolo a un matraz de 100 mL, se añadió agua desionizada enrasando y agitando para disolverlo. Posteriormente se instaló una bureta con 25 mL de AgNO_3 .

A las muestras de suelo se les obtuvo una pasta saturada, que como primer paso se tomaron 15 gr que fueron transferidos a un vaso de precipitado de 250 mL, añadiendo 40 mL de agua desionizada, colocándose en una parrilla eléctrica agitando por 20 minutos, una vez que se obtuvo la mezcla, se tomaron 30 mL, se procedió a centrifugar por 10 minutos a 3500 rpm, después se extrajeron 5 mL del sobrenadante con una micropipeta y transfiriéndose a un matraz Erlenmeyer de 300 mL, se le agregaron 25 mL de agua desionizada y vertiendo 1 mL de K_2CrO_4 y así proceder a realizar la valoración con la bureta de AgNO_3 gota a gota hasta el cambio el color a un rojo ladrillo, indicando la formación de Ag_2CrO_4 y el fin de la valoración [53].

4.3.5.2. Desarrollo experimental para la obtención de salinidad del agua mediante la técnica analítica de Mohr.

La obtención de este parámetro se realizó mediante la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-073-SCFI-2001 que describe como primer paso realizar una base (blanco) como referencia, donde se tomaron 25 mL de agua desionizada, agregando una porción pequeña de carbonato

de sodio y se le añadió 1 mL de K_2CrO_4 , posteriormente se valoró con nitrato de plata $AgNO_3$ hasta que viró al color rojo ladrillo y se tomó lectura del compuesto gastado. Posteriormente se procedió a titular la muestra, donde se hizo una dilución 1:10, tomando 2.5 mL de las muestras de agua y se aforó en 25 mL de agua desionizada, se tomaron 25 mL de esta dilución y se le añadió 1 mL de cromato de potasio K_2CrO_4 como indicador y se procedió a la evaluación con $AgNO_3$, dando fin a la valoración hasta que la muestra cambió de color a rojo ladrillo, midiendo los mL de $AgNO_3$ gastados. Finalmente, para la obtención de las concentraciones de salinidad se aplicó la siguiente ecuación:

$$Cl^{-} \text{ mgL}^{-1} = \frac{(A - B) \times N \times 35.45 \times 1000}{\text{mL de muestra}}$$

Donde:

A: mL de dilución de nitrato de plata gastados en la valoración.

B: mL de dilución de nitrato de plata gastados en la muestra referencia (blanco)

N: Normalidad del nitrato de plata (0.01 N)

mL de muestra: Son los mL de muestra problema que se ocuparon para la valoración (25 mL)

4.3.6. Conductividad y resistividad del suelo a partir de pasta saturada.

La conductividad eléctrica es la capacidad que tiene un material para conducir un flujo eléctrico, será una mayor capacidad de conducción cuando sea más rápida la corriente eléctrica que lo atraviesa. La medición de la conductividad eléctrica permite establecer un buen desarrollo del suelo, ya que es un método rápido y económico para indicar su productividad. Además, esta propiedad se ve alterada por el contenido de agua y minerales arcillosos ya que favorece a la presencia de iones intercambiables capaces de conducir la corriente eléctrica, lo que recae en las características nutritivas del suelo además que estas propiedades están claramente asociadas a la salinidad [54]. En contra parte la resistividad de un suelo representa la resistencia específica al paso de la corriente a cierta profundidad, el cual también está influenciada por la concentración de sales, minerales dieléctricos, contenido de agua y que tan compacto se encuentre [55].

4.3.6.1. Desarrollo experimental conductividad y resistividad a partir de pasta saturada.

La medición de la conductividad eléctrica del suelo se realizó mediante la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000 a través del método AS-18. Se tomaron 15 gramos de

muestra de suelo que se transfirieron en un vaso de precipitado de 250 mL junto con 40 mL de agua desionizada, posteriormente se transfirió a la parrilla giratoria por 20 min, una vez terminado ese proceso se tomaron 30 mL de la solución formada para centrifugarla por 10 min a 3500 rpm, concluido ese proceso se midió la conductividad con un conductímetro, realizando este procedimiento por triplicado para cada muestra. Para la obtención de la resistividad, que es lo inverso a la conductividad se ocupó la siguiente fórmula matemática:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

Donde:

ρ = Resistividad

σ = Conductividad

4.3.7. Densidad real del suelo.

La correlación de la masa y el volumen entre los componentes del suelo (las tres fases), es utilizada habitualmente para definir los parámetros petrofísicos que son de gran importancia para caracterizar el suelo-subsuelo. La densidad de las partículas (densidad real del suelo), se describe como la masa de las partículas por unidad de volumen y es establecida por la siguiente ecuación:

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s}$$

Donde:

M_s = masa de sólidos

V_s = volumen de sólidos.

Para la determinar la densidad real se utiliza el método del picnómetro, estando fundamentado en la diferencia de densidades [56].

4.3.7.1. Desarrollo experimental de la densidad real del suelo.

Para la obtención de este parámetro físico de las muestras, se realizó mediante la técnica del picnómetro donde previamente estas fueron secadas a una temperatura de 150 grados centígrados en un periodo de 8 días. Posteriormente se pesaron 5 gramos para así aplicar la siguiente ecuación:

$$Dr = \frac{\rho W (Ws - Wa)}{(Ws - Wa) - (Wsw - Ww)}$$

Donde:

Dr = Densidad real.

ρW = Densidad del agua desionizada (1 gr/ Cm³).

Ws = Peso del picnómetro + suelo.

Wa = Peso del picnómetro vacío.

Wsw = Peso del picnómetro + suelo + agua.

Ww = Peso del picnómetro + agua.

Cuando el picnómetro aforado con agua desionizada se le vertieron los 5 gramos de suelo subió el nivel de esta, por lo que se le extrajo el agua restante hasta que volvió al nivel aforado para posteriormente pesarlo obteniendo la variable Wsw y finalmente se aplicó la formula descrita anteriormente [57].

4.3.8. Hidrocarburos Totales de Petróleo en Agua (HTPA).

Los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) son un grupo amplio de sustancias químicas a consecuencia del petróleo crudo. Se les denomina así porque la mayoría de sus componentes están constituidos por hidrogeno y carbono. Si existe cierta cantidad de TPH en una muestra de suelo se asocia generalmente a que existe contaminación por hidrocarburos en ese lugar [58] y la cuantificación de estos está fundamentada en la extracción de compuestos orgánicos no polares en la muestra de suelo con el tetracloruro de carbono obteniendo las concentraciones (ppm) a partir de absorbancias a una longitud de onda de 2930 cm⁻¹ que corresponde a la región infrarroja del espectro electromagnético en la técnica de FTIR. El intervalo de estudio es de 0.1 mgL⁻¹ a 40 mL, según lo establecido por la norma NMX-AA-117-SCFI-2001.

4.3.8.1. Desarrollo experimental para la obtención de HTPA.

De acuerdo con lo establecido por la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-117-SCFI-2001, se enraso un volumen de 1 L de la muestra de agua en una probeta y se vertieron 5 mL de ácido clorhídrico, se mezclaron y se midió el pH, cerciorándose que este índice no fuera menor o igual a 2, posteriormente se transfirió la muestra a un embudo de separación de 2 L y se añadieron 30 mL de tetracloruro de carbono (CCl₄), agitando durante 5 min y dejando reposar

para que se generara la separación de las fases. Después se filtró la fase orgánica a través del embudo de filtración con papel filtro saturado con tetracloruro de carbono y se colocó en un matraz de 100 mL, repitiéndose dos veces más con porciones de 30 mL de disolvente nuevo, combinando los tres extractos orgánicos dentro del mismo matraz, después se enjuago el papel filtro, el embudo y el extremo del embudo con 10 mL de (CCl₄). Se colectó el disolvente de lavado en el matraz volumétrico y se aforo a 100 mL con tetracloruro de carbono, posteriormente se desecharon 10 mL de disolución del matraz volumétrico y se adicionaron 3 g de Sílica gel y una barra de agitación, tapando el matraz volumétrico y agitando la disolución por 5 minutos en la parrilla eléctrica, después que la Sílica se asentó en la muestra extraída, se filtró el extracto y se llenó una celda con este. Posteriormente se seleccionaron los estándares de trabajo y las celdas apropiadas de acuerdo con los intervalos de concentración que se esperarían de las muestras, se leyeron las absorbancias directamente de cada disolución estándar en 2930 cm⁻¹, realizando una curva de calibración de absorbancia vs concentración mgL⁻¹ de hidrocarburos totales de petróleo, usando el tetracloruro de carbono como referencia y finalmente se realizaron los cálculos con la Ec.1.

$$\text{TPH (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{R * V * D}{M} \quad \text{Ec.7}$$

Donde:

R: es la concentración obtenida de la curva de calibración en mg L⁻¹

V: Volumen del tetracloruro de carbono usado para la extracción en mL

M: Volumen de muestra

D: Factor de dilución

4.3.9. Análisis textural de Bouyucos.

Es un análisis que se determina a partir de la densidad de los diferentes sedimentos que componen a los suelos (arenas, limos y arcillas) obteniendo estos datos con un hidrómetro que lleva por nombre hidrómetro de Bouyucos (Figura 4.3), teniendo como resultado el porcentaje de dichos sedimentos y asociándolos a un tipo de suelo en particular [59]. Esta técnica se realiza mediante la norma NOM-021-RENACT-2001.

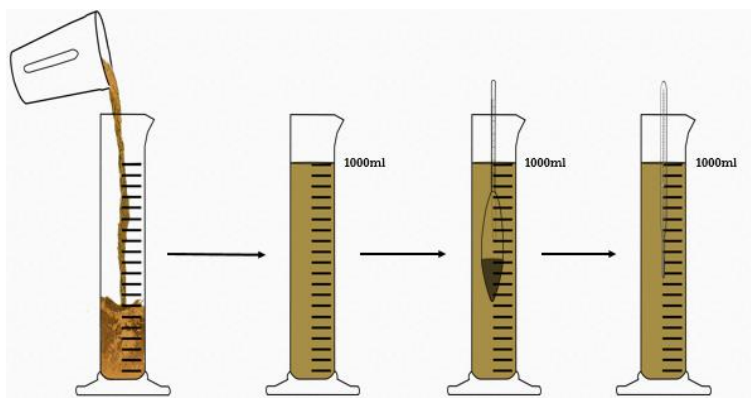


Figura 4.3. Diagrama del método del análisis textural de Bouyucos.

4.3.9.1. Desarrollo experimenta del análisis textural de Bouyucos.

De acuerdo con la norma NOM-021-RENACT-2001 se realizó un pretratamiento donde se puso a secar 1 kg de suelo por cada muestra a analizar (12 muestras en total), fue a temperatura constante de 60°C por una semana, posteriormente se tamizaron y se tomaron 50 g por cada muestra, se vertieron en vasos de precipitado de 100 mL añadiendo sales dispersantes de sedimento o partículas (5 g de Hexametáfosfato de sodio y 5 g de Metasilicato de sodio) y vertiendo 40 mL de agua desionizada, se procedieron a agitar por un tiempo de 5 min con una mezcladora a 1600 rpm y finalmente la mezcla se transfirió a una probeta de 1000 mL enrazando con agua desionizada hasta los 1000 mL, se sigue mezclando manualmente por un periodo de un minuto y la primera medición de densidad y temperatura se realizó a los 40 segundos con un hidrómetro de la marca PYREX calibrado a 20°C, la última medición se realiza dos horas posteriores a la primera medición cuando las partículas más finas se hayan depositado.

Una vez que se tuvieron las mediciones se realizó una corrección de temperatura a 20°C para obtener una densidad correcta, donde por cada 0.5 °C >a 20 °C se le añaden 0.2 g/L o donde 0.5°C <a 20°C se le resta 0.2 g/L. Una vez obtenidas las correcciones de densidad para cada muestra, se procedió a obtener los porcentajes de arenas, limos y arcillas:

$$\% \text{ Arenas} = 100 - \left(\frac{Dc20}{Dr} \times 100 \right)$$

$$\% \text{ Arcillas} = \left(\frac{Dc20t}{Dr} \times 100 \right)$$

$$\% \text{ Limo} = 100 - \% \text{ Arena} - \% \text{ Arcilla}$$

Donde:

Dr: Primera densidad 50 g/L (El peso de la muestra que se tomó para realizar el estudio).

Dc20: Densidad corregida a 20°C a los 40 segundos.

Dc20t: Densidad corregida a 20°C a las 2 horas de la primera medición.

Una vez obtenidos los porcentajes se procedió ubicar el tipo de suelo en el triángulo textural propuesto por el Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA) (figura 4.4).

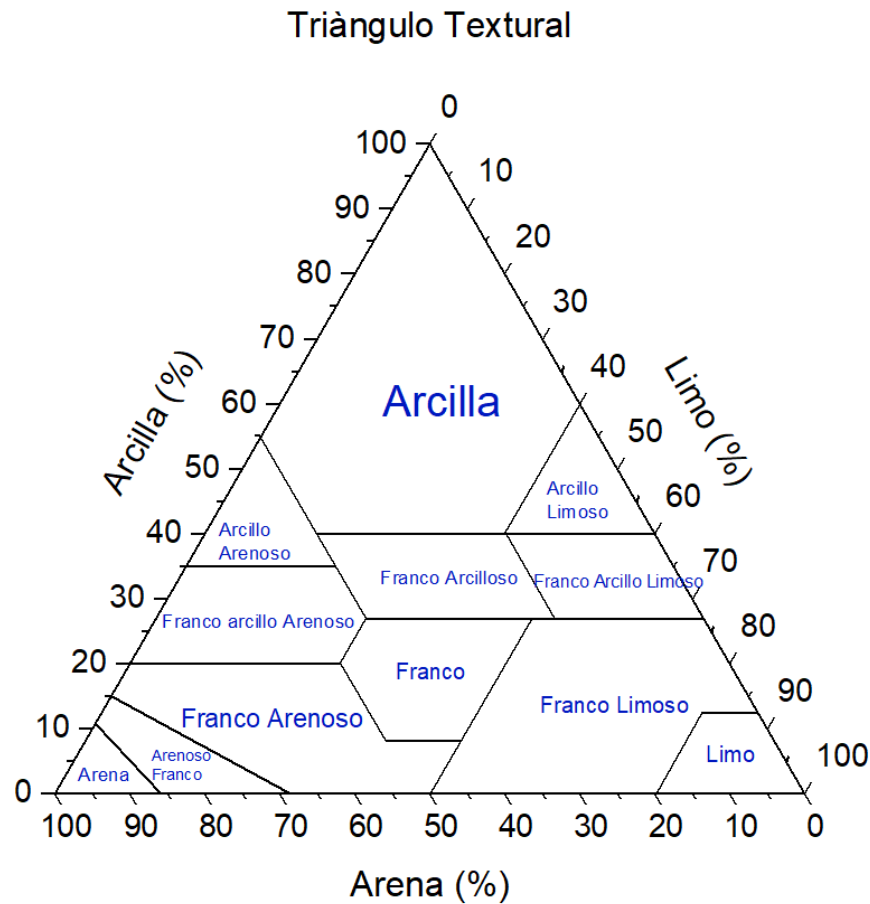


Figura 4.4. Triángulo textural de suelo (USDA).

4.3.10. porosidad del suelo.

Es una propiedad petrofísica que relaciona el volumen no sólido y el volumen total del suelo, dicho de otra manera, es la brecha entre las partículas que contienen agua y aire, esta propiedad es una parte importante en el desarrollo de cultivos y para los procesos biogeoquímicos ya que en función de la concentración de agua que contengan será más enriquecedor [60].

4.3.10.1. Desarrollo experimental para la obtención de porosidad del suelo.

Para la obtención de esta propiedad se aplicó el método “estimación de la porosidad de un agregado de suelo [60]”. Donde se tomaron 50 gramos de suelo de cada submuestra de las tres muestras generales que se están estudiando, fueron secadas por un periodo de dos semanas a una temperatura de 60 °C, posteriormente se pesaron 5 gramos, se vertieron a un vaso de precipitado de 20 mL y se les añadió metanol dejando reposar por un periodo de 20 minutos, una vez que se saturó el suelo se transfirió a una toalla de papel saturada con metanol y se pesó inmediatamente a una temperatura ambiente (24 °C). finalmente se aplicaron las siguientes ecuaciones:

$$V_i = \frac{M_{ag-al} - M_{ag}}{\rho_{al}}$$

Donde:

V_i : Volumen del espacio poroso

M_{ag-al} : Peso del suelo más el metanol

M_{ag} : Peso de la muestra seca

ρ_{al} : Densidad del metanol

$$V_r = \frac{M}{\rho_r}$$

Donde:

V_r : Volumen de partículas solidas

M : Masa del agregado seco

ρ_r : Densidad real del suelo

$$V_T = V_i + V_r$$

Donde:

V_T : Volumen total del agregado

$$\emptyset = \frac{V_i}{V_T}$$

Donde:

$\emptyset$: Porosidad del suelo

4.3.11. Cinética de migración de la contaminación por hidrocarburo.

La cinética de migración es una técnica que emplea patrones de velocidad dependientes del tiempo, para la predicción de la concentración y distribución de contaminantes [61], también

evalúa los cambios fisicoquímicos que pueda presentar el suelo-subsuelo como el incremento o decremento del pH, en función de una especie característica del contaminante respecto al tiempo y profundidad [62]. Y puede ser utilizada para la gestión de suelos agrícolas y aguas subterráneas.

4.3.11.1. Desarrollo experimental de la Cinética de migración.

A partir de tres muestras de suelo clasificados como: Franco arenoso, Franco Arcillo arenoso y Arcillo arenoso que fueron los encontrados en las tres muestras de suelo del área de estudio, se tomaron 1000 mg de cada muestra, que se vertieron a un vaso de precipitado en combinación con 5mL de ciclohexano y vertiendo agua contaminada de 200 en 200 mg hasta llegar a 1000 mg para realizar la curva de calibración en el espectrofotómetro de ultravioleta quedando una tabla 4.3 y los espectros de cada muestra (figuras 4.5) de la siguiente manera:

Tabla 4.3. Concentraciones de contaminante para la curva de calibración.

Muestra (mg)	Ciclohexano (mL)	Agua contaminada (mg)
1000	5	0
1000	5	200
1000	5	400
1000	5	600
1000	5	800
1000	5	1000

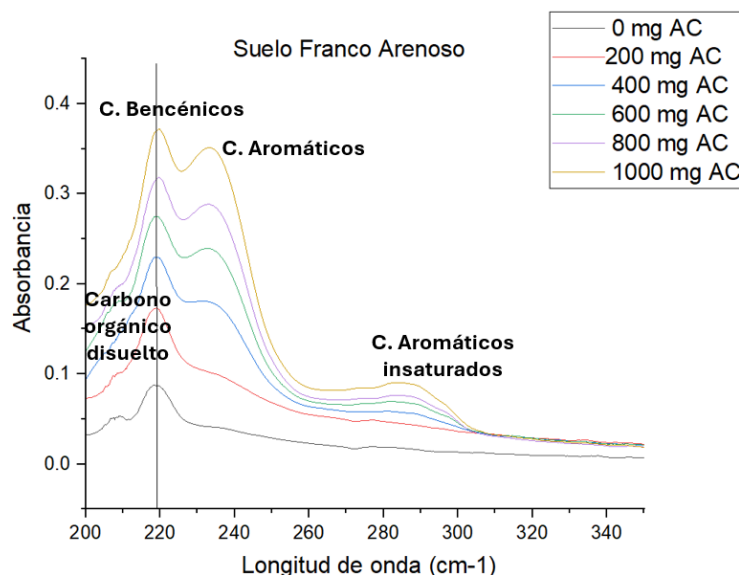


Figura 4.5. Espectros del suelo franco arenoso a diferentes concentraciones de contaminante.

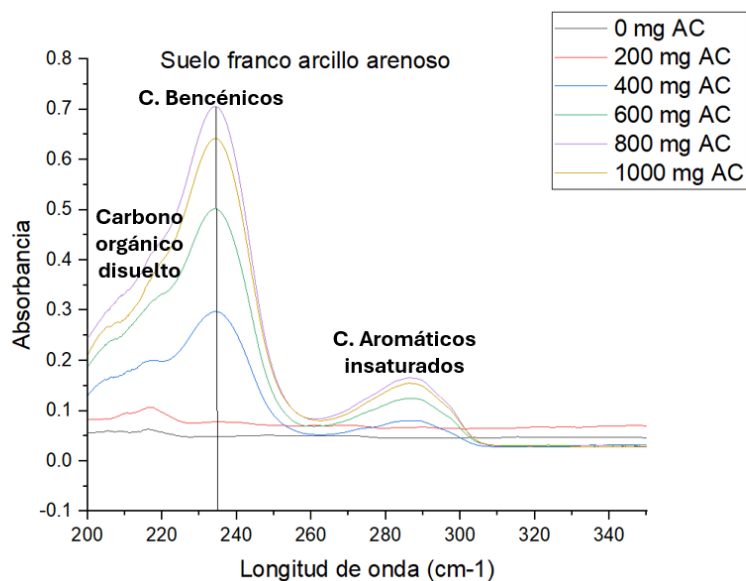


Figura 4.6. Espectros del suelo franco arcillo arenoso a diferentes concentraciones de contaminante.

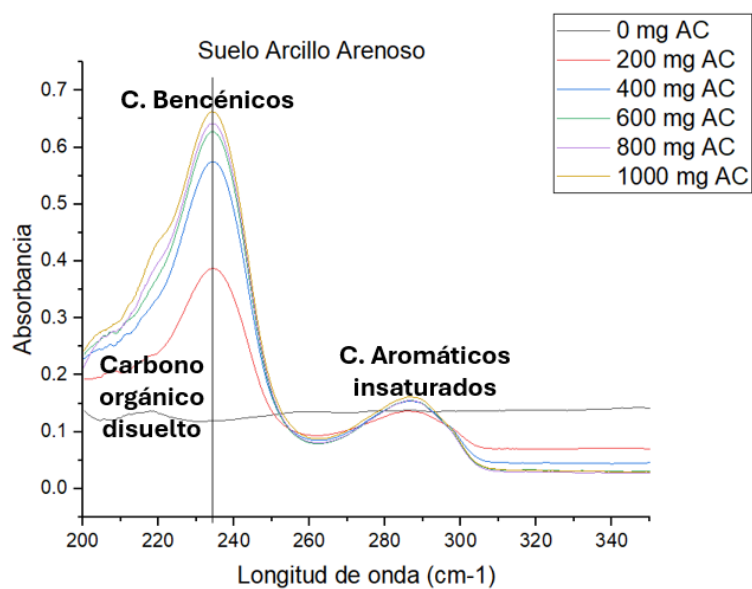


Figura 4.7. Espectros del suelo arcillo arenoso a diferentes concentraciones de contaminante.

4.3.12. Mapeo de la distribución fisicoquímica del contaminante.

El mapeo de la contaminación del suelo permite delimitar áreas donde se necesitan medidas de protección, el muestreo de suelo en un patrón de cuadrícula, seguido de análisis químicos y métodos de interpolación geoestadística, como la interpolación de Kriging son eficaces para la evolución de riesgo ambiental y la recuperación de sitios. [63].

4.3.12.1. Desarrollo experimental de la distribución fisicoquímica del contaminante.

22 muestras de suelo superficiales (0 cm) dentro del área de estudio se les obtuvo la concentración de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) tal y como se muestra en la tabla 4.3, posteriormente fueron interpoladas por los métodos de Kriging Ordinario, Distancia inversa ponderada (IDW) y redes irregulares de triángulos (TIN), el software utilizado fue QGis Versión 3.28.11 de licencia abierta.

Tabla 4.4. Muestras de suelo con las concentraciones de TPH.

MUESTRA	X	Y	TPH (mgL ⁻¹)
1	634346	2362427	0.08
2	634416.7	2362329	0.09
3	634503.6	2362269	0.075
4	634395	2362409	0.082
5	634400	2362226	0.08
6	635229.9	2361537	0.07
7	634676.2	2362311	0.12
8	634533.7	2362115	2.9
9	634541.7	2362387	2.3
10	634528	2362439	0.09
11	634471	2362376	0.14
12	634416	2362329	0.06
13	634503	2362268	2.1
14	634319	2362372	0.097
15	634503	2362499	1.6
16	634528	2362439	1.8
17	634374	2362304	0.08
18	634547	2362292	1.7
19	634593	2362305	2.7
20	634401.4	2362359	0.07
21	634455.4	2362319	0.12
22	634474	2362434	1.2

La interpolación por el método de Kriging es una técnica utilizada en geoestadística para estimar los valores desconocidos o no muestreados en un conjunto de datos espaciales, considerando la dependencia espacial de los datos. Las áreas desconocidas de la zona de estudio se obtuvieron a partir de la siguiente ecuación:

$$Z(S_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(S_i)$$

$$Z(x) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)$$

$$Z(x) = \lambda_1 Z(x_1) + \lambda_2 Z(x_2) + \lambda_3 Z(x_3) + \lambda_n Z(x_n)$$

Donde:

$Z(S_i)$ = El valor medido en la ubicación n

λ_i = Un peso desconocido para el valor medio en la ubicación n

S_0 = La ubicación de la predicción

N = número de valores medidos

Donde λ es un valor de ponderación establecido a cada valor z en un espacio x , calculando en función a la distancia entre los puntos considerados en la zona de muestreo con el punto en donde se quiere realizar el modelo.

Para la interpolación por distancia inversa ponderada (IDW) que consiste en aplicar un factor de ponderación a cada muestra que rodea el punto central de un bloque de datos. El factor de ponderación es el inverso de la distancia entre cada muestra y el centro del bloque, elevado a una potencia “ a ”, que suele tomar un valor entre 1 y 3 ($3 > a > 1$). Para este proceso se aplicó el siguiente modelo:

$$Z * (x) = \sum_{i=1}^N (li * \lambda i)$$

Donde:

$Z * (x)$ = depende de li y también de λi

li = es independiente, variable conocida

λi = depende de di

Para poder calcular λi se emplea la siguiente formula:

$$\lambda_i = \frac{\frac{1}{d_i^a}}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{d_i^a} \right)}$$

Donde:

“a” representa la potencia del inverso de la distancia.

Por último, también se utilizó el método de red de triángulos irregulares (TIN) que es un procedimiento de datos geoespaciales para representar la distribución del contaminante, es una forma de datos geográficos digitales que se basa en vectores y se construyen por medio de la triangulación de un conjunto de vértices, los vértices están conectados con una serie de aristas para formar estos triángulos y así poder realizar una interpolación de distribución de sustancias. Para poder determinar algún área de dispersión de alguna sustancia o material, se unen de tres en tres mediciones, obteniendo una red de polígonos irregulares, lo que se logra uniando la ubicación de una contaminación puntual con dos puntos más cercanos de contaminación (figura 4.8).

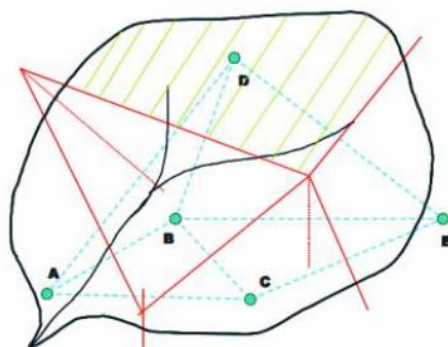


Figura 4.8. Red de triángulos irregulares (Riaño F, 2017)

como primer paso se agruparon los datos obtenidos en campo, se generaron los triángulos que fue una red de triángulos irregulares a partir de los datos. Esto se logró conectando los puntos de las concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo en una serie de triángulos. Los vértices de estos triángulos se conocen como nodos TIN, después se interpolaron las concentraciones, cada triángulo en la red TIN se utiliza para interpolar los valores de contaminante en su interior. Esto se hizo mediante interpolación planar de modo que se pudo estimar el contaminante en cualquier punto dentro de un triángulo.

5. Resultados.

En este apartado se presentan los resultados de la investigación, comenzando por la ubicación geográfica-geomorfológica, las características geológicas de la zona de estudio; parámetros petrofísicos del suelo, así como los modelos de distribución y concentración de los compuestos aromáticos policíclicos.

5.1. Área de estudio.

El área elegida para la presente investigación está ubicada en el territorio nacional, dentro de la cuenca petrolera Tampico Misantla (figura 5.1), entre los límites de los municipios de Naranjos Amatlán y Chinampa de Gorostiza en la parte norte del Estado de Veracruz (figura 5.2).



Figura 5.1. Localización de la cuenca petrolera Tampico-Misantla.

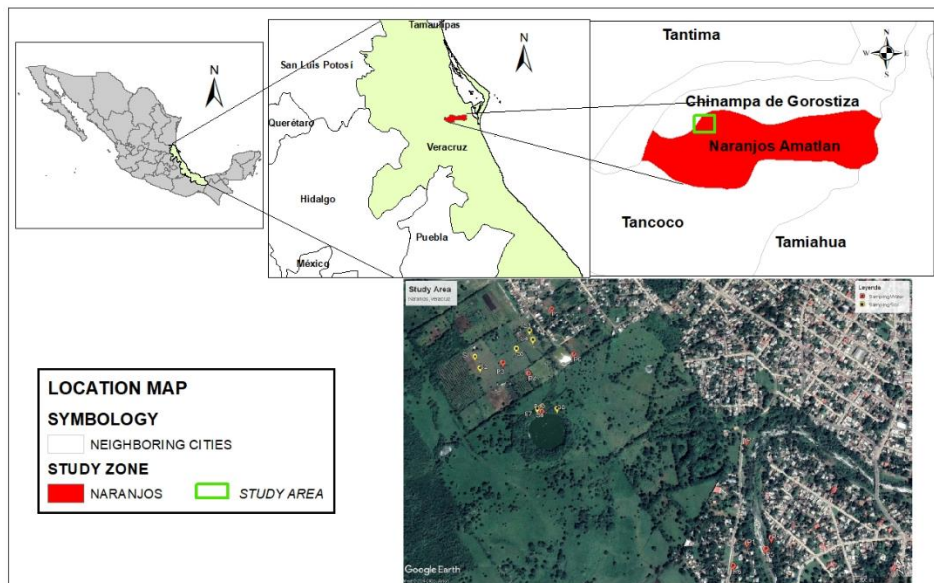


Figura 5.2. Área de estudio con referencia el campo Pitepec.

El área de investigación está dentro del Campo Pitepec que pertenece a los yacimientos de la cuenca petrolera Tampico Misantla (figura 5.1 y 5.2), esta zona se delimita en la porción centro oriental de la República Mexicana, limitada al sur por el estado de Tamaulipas hasta el centro del estado de Veracruz, colindando también al oeste con los estados de San Luis Potosí, Hidalgo, al norte de Puebla y al oeste con el Golfo de México. El límite petrolero al norte con la cuenca de Burgos y sabinas, al centro-sur con la cuenca de Veracruz y al sur con Macuspana y Comalcalco. Esta cuenca cubre un área aproximada de 57,170 km². Tiene 215 campos y 10470 pozos, donde 1320 son exploratorios y 9150 son de desarrollo.

Las zonas productoras de aceite y gas se ubican en los *plays* del Cretácico, Terciario y Jurásico superior en el piso del Kimmeridgiano. Las rocas generadoras corresponden a las calizas oolíticas del Jurásico superior en la formación San Andrés, otras generadoras son del cretácico medio en la formación Tamán en calizas fracturadas, en rocas carbonatadas en el cinturón plegado perdido (faja de oro) y en la formación el Abra en el cretácico superior (Albiano-Cenomaniano).

También existen algunos yacimientos asociados a los *plays* del terciario por canales y lóbulos turbidíticos en la formación Chicontepec en los depósitos de areniscas intercaladas en el mioceno -plioceno.

Las principales rocas generadoras en la cuenca Tampico Misantla son del tipo arcillosas calcáreas del jurásico superior en las formaciones Pimienta, Tamán y Santiago, aunque

también se han encontrado en *plays* del Turoniano-cenomaniano en la formación agua nueva [64].

5.1.1. Campo Pitepec.

Es uno de los 215 campos localizados en la cuenca petrolera Tampico-Misantla. Geológicamente se ubica en la porción centro-sur, el bloque principal es el Aragón, que fue descubierto en 1943, extrayendo aceite y gas en el pozo Aragón-2. En la actualidad se han perforado 22 pozos, de los cuales 11 fueron cerrados, 6 taponeados y 5 aun en actividad. La presión de los pozos es de aproximadamente de 73.8 Kg cm^{-2} a una profundidad de 1400 m, con un sistema de producción de bombeo mecánico en los *plays* del terciario [65].

El área de estudio se encuentra dentro de la llamada Huasteca baja, entre los límites de los municipios de Naranjos Amatlán y Chinampa de Gorostiza en las coordenadas $21^{\circ} 21' 22''$ N; $97^{\circ} 42' 6''$ W, con una altitud de 21 metros sobre el nivel del mar (Figuras 5.3 y 5.4), con una delimitación de estudio de 50 km^2 . Fisiográficamente se encuentra en la provincia costera del Golfo de México delimitando al noroeste con la faja de oro. Morfológicamente se encuentra en las estribaciones de la sierra de Otontepec, siendo serranías suavizadas producto de la erosión eólica que prevalece cubiertas fuertemente por vegetación extensa, el suelo se observó seco de textura fina de color oscuro a amarillo en función de la cantidad de materia orgánica presente y topográficamente de sueve a plano.

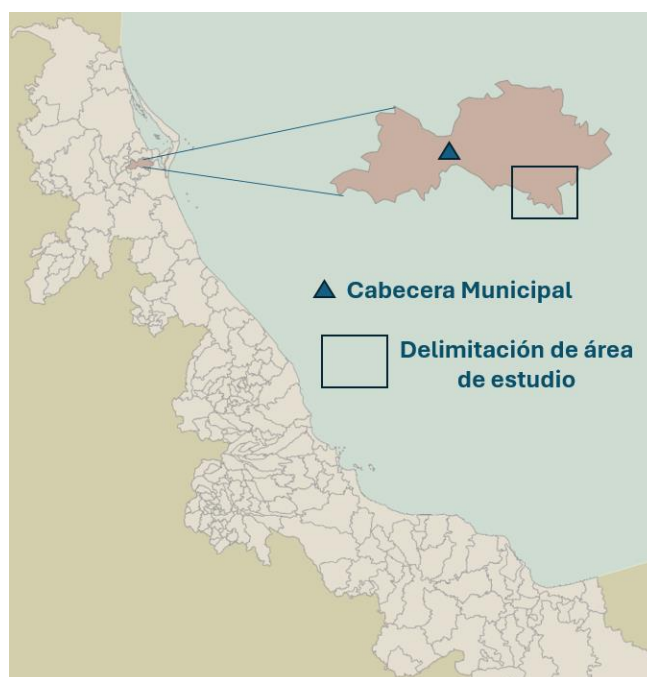


Figura 5.3. Ubicación del campo Pitepec.

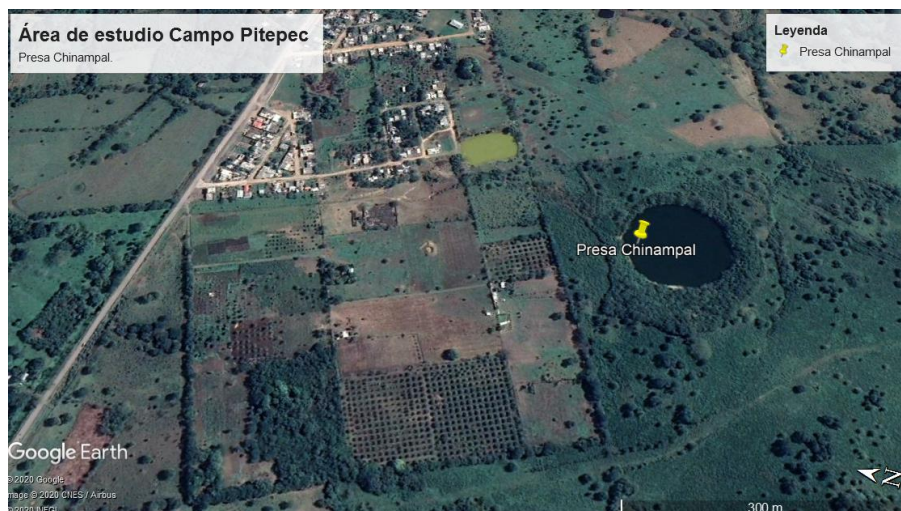


Figura 5.4. Área de estudio y la presa Chinampal.

5.2. Área de muestreo.

Para la obtención de los primeros parámetros fisicoquímicos del suelo, primero se determinó muestrear una zona dentro de la cuenca petrolera Tampico-Misantla, donde no existe contaminación por hidrocarburos, debido a que no hay presencia de pozos petroleros cercanos. El objetivo de esto es que las muestras funcionen como blancos y tener una referencia de un suelo sano, para posteriormente comparar los parámetros fisicoquímicos de muestras de suelo contaminadas.

La zona de muestreo se encuentra en la parte norte de estado de Veracruz en una localidad llamada Llano Grande, perteneciente al municipio de Tampico Alto, Veracruz, a 2 km de esta cabecera y a 3 km de la cabecera de Cd. Cuauhtémoc, Veracruz (Figura 5.5), en las coordenadas mostradas en la tabla 5.1.

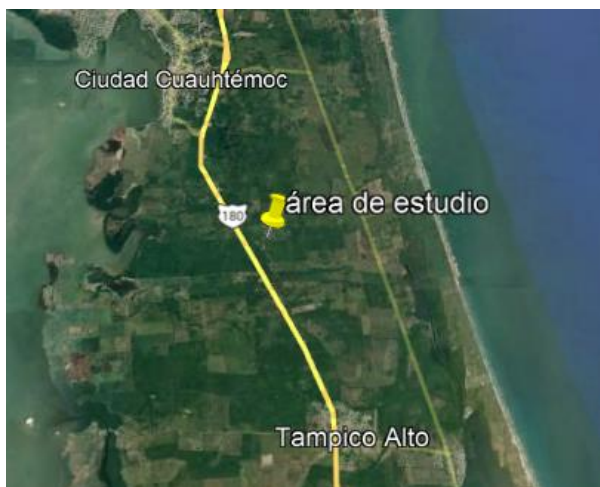


Figura 5.5. Zona de muestreo.

Tabla 5.1. Ubicación del muestreo.

Muestra	Coordenadas
1	22° 08' 55.99" N; 97° 48' 56.73" O
2	22° 08' 55.09" N; 97° 48' 57.16" O
3	22° 08' 56.14" N; 97° 48' 57.22" O

Para la obtención de las muestras de suelo se recurrió a la Norma Oficial Mexicana (**NOM-021-RECNAT-2000**), especificando que, para la obtención de parámetros fisicoquímicos del suelo, se requieren muestras en forma de núcleo de 60 cm de profundidad, tomadas en zigzag dentro de un área determinada para ser estudiada en secciones de 0, 20, 40 y 60 cm. Se eligieron tres puntos dentro de la zona de muestreo (Figura 5.6)



Figura 5.6. Puntos elegidos para la obtención de los núcleos de suelo.

Finalmente, las muestras de suelo fueron llevadas a laboratorio para seccionarlas (Figura 5.7) y obtener los primeros parámetros fisicoquímicos, siendo estos: densidad, pH y salinidad.

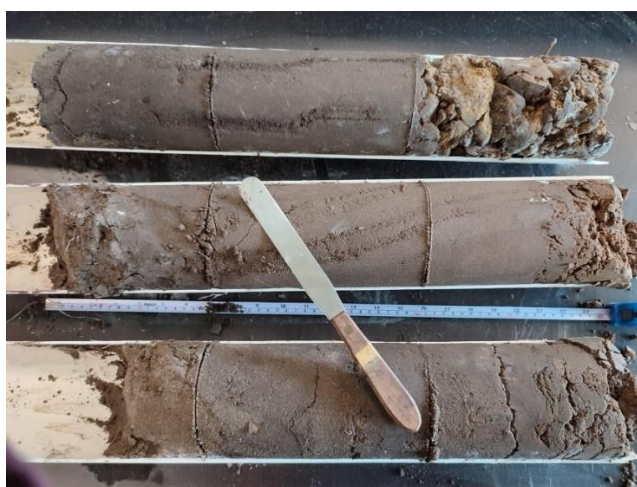


Figura 5.7. Muestras de suelo seccionadas.

5.3. Textura de suelo.

Conocer el tipo de suelo ayuda a entender los parámetros fisicoquímicos que estos presentan, existe dos tipos de clasificaciones, la del tamaño de partícula por tamizado y la de porcentajes de partículas a partir de la densidad que cada partícula presenta, esta última es la que presenta mayor exactitud ya que se pueden conocer los contenidos de arena, limo y arcilla, que son

las partículas que componen a los diferentes tipos de suelos. En la tabla 5.2 y figura 5.8 se presentan los tipos de suelos que predominan en área de estudio, además que conocer los porcentajes de arcilla es una variable importante para el modelo de mapeo de la distribución de contaminante.

Tabla 5.2. Porcentaje de arenas, limo, arcilla y tipo de suelo.

MUESTRA				
M1	%Arena	% Arcilla	% Limo	Tipo de suelo
0 cm	80.4	19.6	0	Franco Arenoso
20 cm	72.8	20.4	6.8	Franco Arcillo Arenoso
40 cm	71.2	23.6	5.2	Franco Arcillo Arenoso
60 cm	69.2	28	2.8	Franco Arcillo Arenoso
M2				
0 cm	76.8	18	5.2	Franco Arenoso
20 cm	79.2	20.8	0	Franco Arcillo Arenoso
40 cm	77.2	22.8	0	Franco Arcillo Arenoso
60 cm	53.2	34.4	12.4	Franco Arcillo Arenoso
M3				
0 cm	78.8	14	7.2	Franco Arenoso
20 cm	77.2	18	4.8	Franco Arenoso
40 cm	49.2	42.8	8	Arcillo Arenoso
60 cm	45.8	51.8	2.4	Arcillo Arenoso

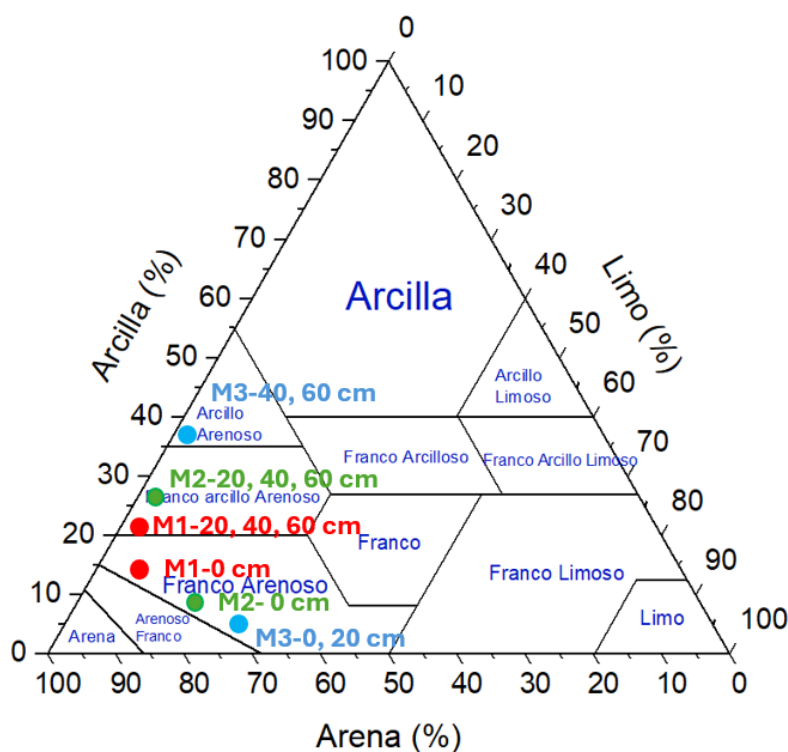


Figura 5.8. Clasificación el suelo en el triángulo textural (USDA).

De acuerdo con lo mostrado en la tabla 5.2 las tres muestras presentan altos contenidos de arena, evidenciando la parte superficial que va de 0 a 20 cm es donde se concentra mayormente este tipo de partícula, clasificándose como suelos Franco Arenosos (grandes cantidades de arena y menores en limo y arcilla), se conoce que suelos ricos en arenas presentan poca retención a los fluidos derivado de su alta porosidad y permeabilidad [66]. Cuando un suelo de este tipo es contaminado por hidrocarburos tiende a debilitarse y las propiedades como la permeabilidad y la compactación sufren cambios cuyas alteraciones están relacionadas a la saturación del hidrocarburo en el medio [67], por otro lado, la recuperación de estos tipos de suelo después de haber sido contaminados es de una eficiencia del 75 al 97 % debido a una buena aeración y alta porosidad [68], siendo la técnica principal de saneamiento la biorremediación por consorcios microbianos que en condiciones climáticas tropicales exhibieron tasas de eliminación total de este contaminante del 74 al 82 % (69). y que por degradación natural en un periodo de 53 días se degrada entre del 38 al 57 % de los HTP [70]. En otras investigaciones se ha demostrado que suelos franco-Arenosos (68 % arena, 15 % limo y 18 % arcilla), no sufren tanta toxicidad debido a su alta porosidad, favoreciendo a un drenaje óptimo que conlleva que los hidrocarburos no permanezcan por mucho tiempo, siendo atacados por las bacterias, así como la migración horizontal y vertical. Estos suelos también se caracterizan por generar raíces abundantes, permitiendo que estas absorban el contaminante, siendo un tipo de remediación natural [71].

De acuerdo con la tabla, en relación con la profundidad se observa que el contenido de arcilla y limo aumenta mientras que el de arena va disminuyendo, esto para las tres muestras, la muestra M1 y M2 de 20 a 60 cm se clasificó como suelo franco arcillo arenoso, mientras M3 fue quien presentó aún más contenido de arcilla de 20 a 60 cm asociada a suelos de tipo Arcillo arenosos con un 42.8 % de arcilla y 2.4 de limos. Una de las características principales de los suelos arcillosos es la plasticidad que es un comportamiento mecánico que está influenciado principalmente por sus minerales constituyentes siendo la illita/mica, caolinita, esmectita, vermiculita y la montmorillonita que tienen carácter electrolítico [72], cambiando su cohesión en función de la saturación de agua y un estudio reciente también demostró que independientemente de la composición mineralógica, el ángulo del plano de estratificación de la deposición de estos Constituyentes también favorece a la plasticidad, entre más angulosa es la deposición mayor es la plasticidad [73], cuando los suelos arcillosos se

encuentran en estado seco muestran una mayor resistencia, pero el humedecerse son muy compresibles, lo que los hace suelos altamente permeables [74]. Cuando los suelos son arenosos, limosos o una combinación entre ellos, el contaminante llega fácilmente a los acuíferos debido a que a cuando una sustancia es expuesta o vertida sobre un suelo se generan surfactantes y biopelículas producidas por la biodegradación natural, reduciendo la tensión de la fase acuosa y oleosa del subsuelo, además que la concentración de entrada, caudal y el tamaño de partícula (arena y limo) afecta directamente a la migración de sustancias nocivas [75]. Contrario al caso de las arcillas, el contaminante queda atrapado dentro de los vacíos del suelo. Por lo que el comportamiento del suelo, ante la presencia de algún fluido dependerá de la estructura del suelo y su mineralogía, así como de las propiedades fisicoquímicas del fluido [76]. Las arcillas en función de la composición mineralógica en específico de la montmorillonita son potencialmente más sensibles a la adsorción e interacción con el contaminante [77], este mineral es de la familia de los silicatos estructuralmente compuesto capas 2:1, destacándose por su importante área superficial específica que ofrece amplios puntos de unión y sitios de adsorción [78]. Por lo que se determinó que el suelo de la zona de estudio en la parte superficial 0 a 20 cm el hidrocarburo no será retenido derivado de la alta concentración de arena y alta porosidad, aunque sí tendrá repercusión en los parámetros fisicoquímicos con un grado de toxicidad, sin embargo el potencial más tóxico quedará a partir de la profundidad de 40 a 60 cm, en donde existe mayor contenido de arcillas, aunque también existiendo una cuestión favorable, este tipo de suelo no permitirá la migración de este contaminante a mayor profundidad o acuíferos por su alta capacidad de adsorción. Por último, en la figura 5.7 se muestra el diagrama textural y en que parte de este se ubica el suelo analizado.

5.4. Humedad y temperatura del suelo.

La humedad en suelo es un parámetro importante de considerar en el sector agrícola, debido a que un suelo debe tener la capacidad de almacenar agua y así favorecer al desarrollo de plantas, esto está en función del tipo de suelo, porosidad, permeabilidad, capacidad de adsorción y temperatura que impera en la zona. A continuación, en las figuras 5.9, 5.10 y 5.11, se muestran los porcentajes de humedad y de temperatura que presentan los suelos que se están estudiando.

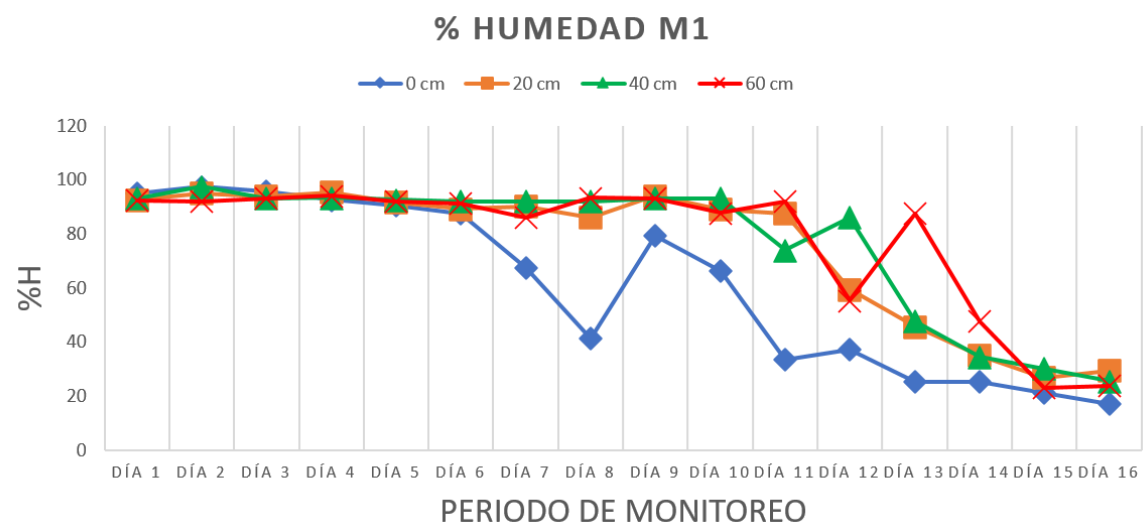
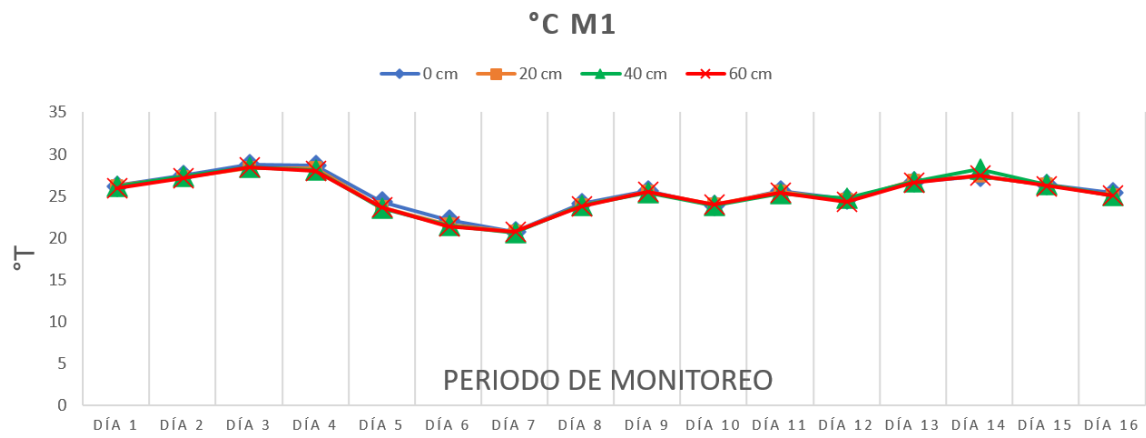
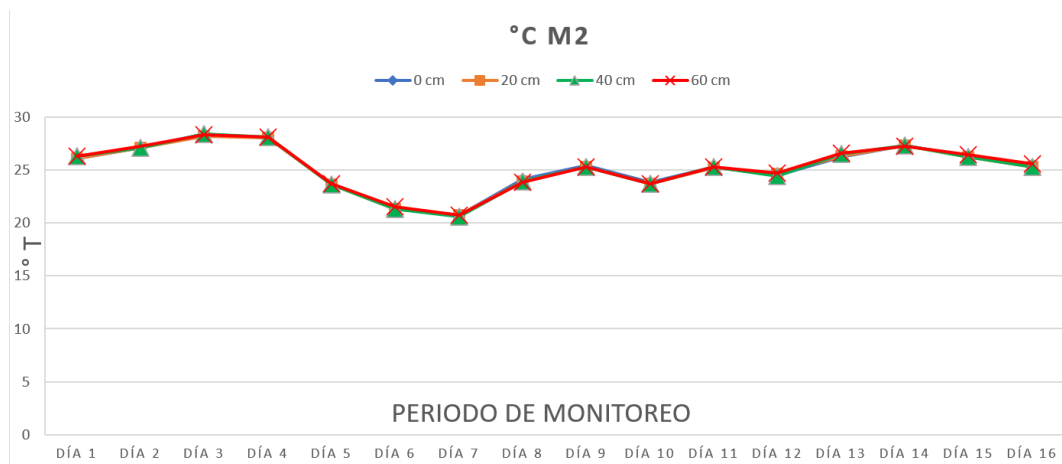


Figura 5.9. Temperatura y humedad del suelo M1



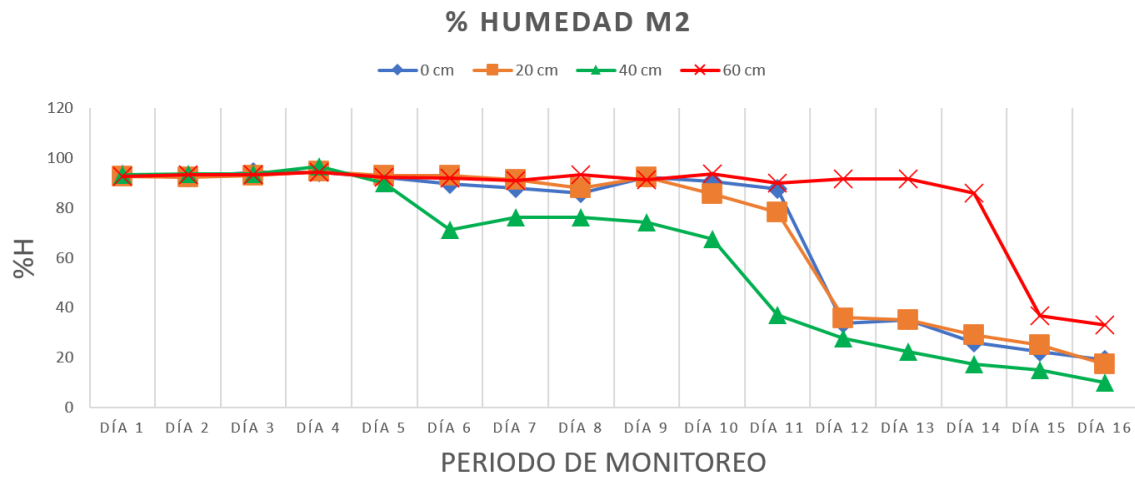


Figura 5.10. Temperatura y humedad del suelo M2

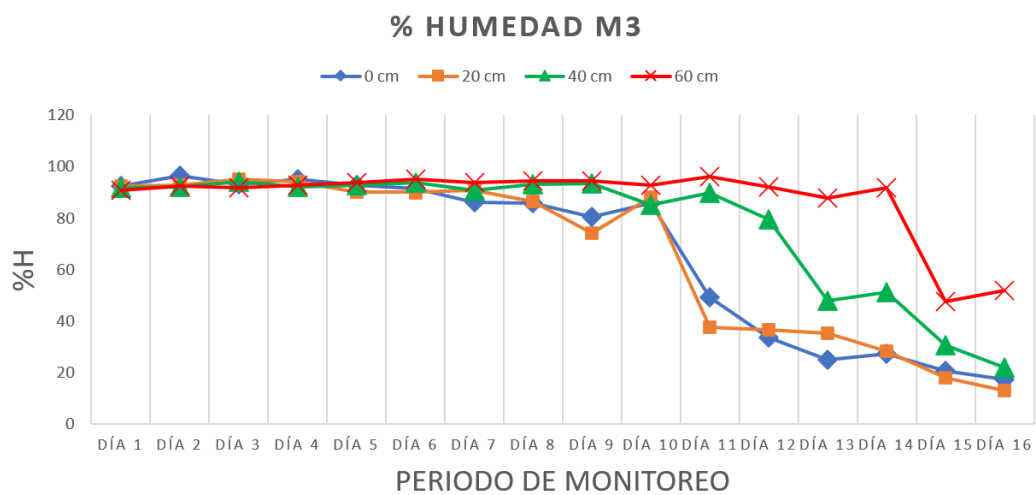
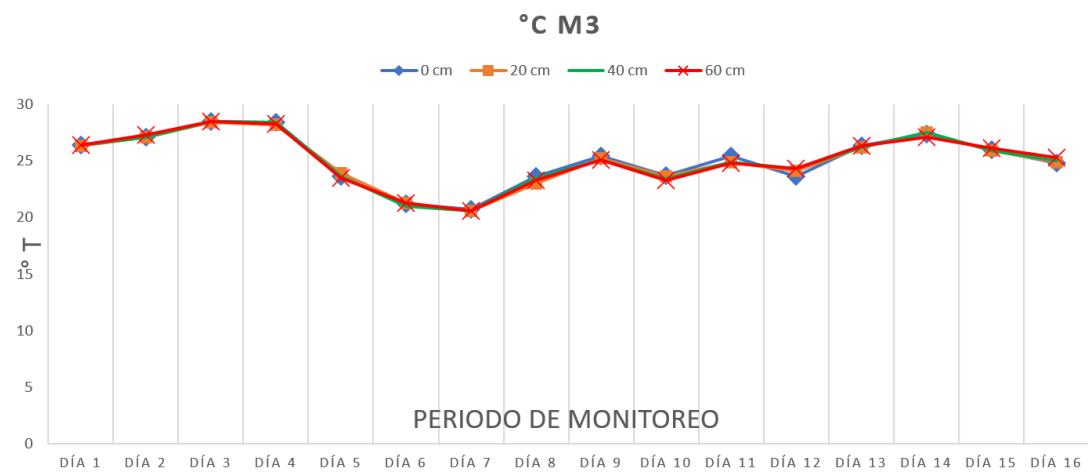


Figura 5.11. Temperatura y humedad del suelo M3

Tal y como se muestra en el monitoreo de temperatura durante 16 días, las muestras de suelo presentaron la temperatura ambiente que predomina en la huasteca baja de Veracruz que es de 23°C y una máxima de 32°C (INEGI). Para los primeros días hubo máximos de 28 a 29° C y mínimos de 10 a 20° C en los días 7 y 8, para posteriormente hasta el último día monitoreado manteniéndose estable en un promedio de 25 a 27°C. Se ha demostrado que la temperatura es un factor clave que puede influir en la remediación natural, así como en técnicas de biorremediación ya que en climas templado-tropicales entre mas alta es la temperatura se estimula la actividad microbiana lo que acelera la degradación de los contaminantes [79].

La humedad para los diferentes suelos los 7 primeros días se mantuvo casi en un promedio del 98%, posterior a eso M1, a los 0 cm de profundidad tiene a caer en un 40 %, esto se asocia a que es franco arenoso, donde el porcentaje de arena es mayor y que tiene como propiedad la poca retención de fluidos, por la alta porosidad que presentan. Por eso es importante asociar el contenido de humedad con otras propiedades del suelo, como es precisamente la porosidad, la densidad aparente y la textura las cuales presentan una variabilidad espacial importante en el campo [80], como se había mencionado en los tipos de suelo, a profundidad los suelos se eleva el porcentaje de arcilla y va cambiando la textural del suelo, lo cual como se muestra la gráfica en las tres muestras la humedad va siendo menor pero se preserva alta hasta pasando el día número 12, debido a que el almacenamiento y movimiento del agua estará en función de la textura, dependiendo de las concentraciones de arcilla o arena sea el caso [81].

Para el caso de M2 y M3 a partir de los 40 cm aumenta considerablemente el contenido de arcilla más del 40 %, se observa como la humedad sigue siendo alta hasta el día 16, lo que se asocia que esta humedad es debido a la composición textural como a la mineralogía arcillosa que favorece a la retención de agua, otro estudio considera que las variables que influye en la retención de humedad en el suelo es el tamaño de sedimento, contenidos de arcillas, los sistemas de laboreo, materia orgánica y topografía [83], otros factores son la vegetación, la porosidad, la temperatura del suelo y la profundidad de este [84].

Por lo que se considera que el mayor efecto toxico de la contaminación por hidrocarburo y agua congénita evidentemente será desde la parte superficial hasta los 60 cm y más profundidad, pero a partir de los 40 cm la toxicidad será mayor por las elevadas cantidades de arcilla que los suelos presentan teniendo altos índices de saturación de agua. Esto es

debido a que la cohesión capilar aumenta con la profundidad producto del aumento del contenido de arcilla [84].

5.5.pH del suelo.

La obtención de esta propiedad en las muestras de suelo se hizo con el propósito de conocer que tan ácido u alcalino es con respecto a la clasificación propuesta por *Soil Survey Division Staff* (tabla 5.3) y así conocer cuáles son las características principales y cuál sería el comportamiento cuando estas estén contaminados por hidrocarburos. Los resultados se presentan en la tabla 5.4 y figura 5.9.

Tabla 5.3. Clasificación del pH del suelo (*Soil Survey Division Staff*, 1993).

Valor pH	Clasificación
< 3.5	Ultra ácido
3.5-4.4	Extremadamente ácido
4.5-5.0	Muy fuertemente ácido
5.1-5.5	Fuertemente ácido
5.6-6.0	Moderadamente ácido
6.1-6.5	Ligeramente ácido
6.6.-7.3	Neutro
7.4-7.8	Ligeramente alcalino
7.9-8.4	Moderadamente alcalino
8.5-9.0	Fuertemente alcalino
>9	Muy fuerte alcalino

Tabla 5.4. Resultados de pH del suelo M1, M2 y M3.

Muestra M1	pH	Muestra M2	pH	Muestra M3	pH
Promedio M1-0 cm	8.29	Promedio M2-0 cm	8.40	Promedio M3-0 cm	7.26
Promedio M1-20 cm	8.04	Promedio M2-20 cm	7.88	Promedio M3-20 cm	7.23
Promedio M1-40 cm	7.39	Promedio M2-40 cm	6.71	Promedio M3-40 cm	7.26
Promedio M1-60 cm	7.18	Promedio M2-60 cm	6.50	Promedio M3-60 cm	6.64

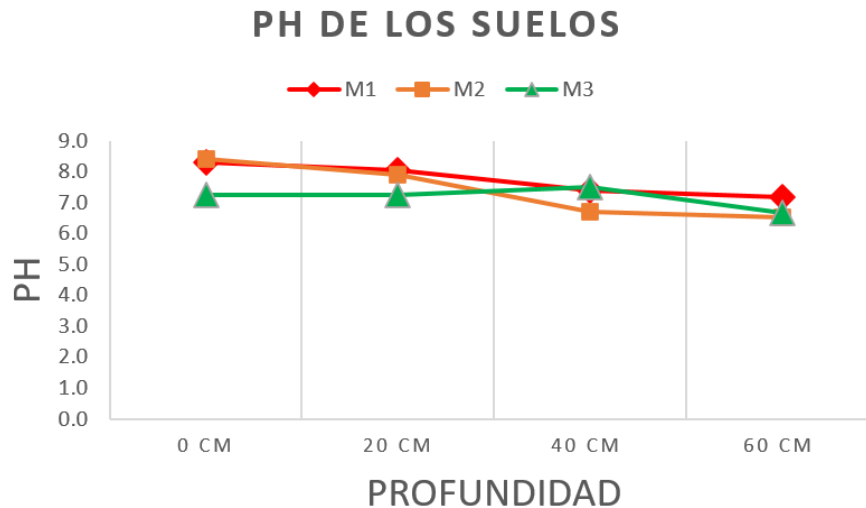


Figura 5.12. Diagrama de tendencia del pH del suelo.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 5.4 se determina que para la muestra M1 en la parte superficial hasta los 20 cm se tiene un pH promedio de 8, lo mismo para la muestra M2, pero solo en la parte superficial (0 cm), clasificándose como suelos moderadamente alcalinos, también en M2 a 20 cm se registra un suelo ligeramente alcalino con un pH de 7.8. Las sustancias que funcionan como agentes de alcalinidad en los suelos son aquellas que reaccionan al agua produciendo hidroxilos, un ejemplo son los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^2 que son la base fundamental de la de este proceso. [85] estando relacionado con las concentraciones de salinidad registradas en el resultado anterior donde existe mayores concentraciones de sal en la superficie (mayores cationes de Na^{2+}). Por otro lado, la meteorización de los minerales genera una alteración liberando cationes, los cuales son depositados en forma de solución al suelo y prevalecen si las condiciones meteorológicas lo permiten [85], cuando la evapotranspiración potencial es mayor que la precipitación, se genera un estrés hídrico en el suelo y, por lo tanto, no existe un lavado de los cationes y/o sales, acumulándose y deteriorando la estructura [86].

Existe la presencia de suelo neutro de 6.6-7.3 y este se encuentra en la muestra M1 de 40 a 60 cm y en toda la muestra M3 (de 0 a 60 cm), estos suelos tienen la característica de tener mínimos efectos tóxicos sobre cultivos y son bajos o nulos en carbonatos de calcio [87]. Así mismo en M2 existe una fracción de suelo que es ligeramente ácida correspondiente a los 60 cm con un pH de 6.5. Para que se forme la acidez de un suelo se necesita que estén presentes sustancias capaces de proveer protones, siendo los grupos de los coloides inorgánicos del

suelo, los ácidos solubles y los grupos ácidos de la materia orgánica [88]. Como se muestra en la figura 5.9, el pH del suelo en las tres muestras tiene una tendencia de disminución a profundidad, comienza en un estado de alcalinidad, conforme se profundiza pasa a un estado neutro para posteriormente llegar a la fase ácida. Las gráficas parecen indicar que entre más se profundice más ácido se comportara. Esto puede ser debido a existen especies que favorecen a la acidificación como los iones de H_3O^+ proveniente de los grupos terminales de $FeOH$, $AlOH$ y $SiOH$ de los componentes básicos de los minerales[89], también la acidificación puede ser debido a la ingesta de las bases por las plantas ya que favorece al equilibrio entre cationes básicos y ácidos, ayudando a la acumulación de los ácidos o al drenaje excesivo de los suelos que ayuda efectivamente a la acidificación al incrementar la lixiviación de los cationes [90].

Un estudio de evaluación de suelos contaminados por metales pesados (Hg), demostró que en suelos de grano grueso con un pH de 7 aumento a 9 al existir especies de Hg, observando que la disolución de Hg disminuyo, probablemente debido a que un pH elevado aumenta la cantidad de cargas negativas de las partículas del suelo, que podrían atraer y retener iones de Hg. Además, que la hidrólisis de Hg aumenta al aumentar el pH [91]: Se reporto otro estudio en dónde el objetivo fue observar las variaciones del pH en el suelo contaminado por agua residual de industria minera en un periodo de 4 años, en donde existen fracciones de Pb, las mediciones fueron de 0-15 cm en donde el primer año (2002) se reportó un pH inicial de 3.8 para el 2003 aumento 2 unidades, para el 2004 y 2005 aumento una unidad más [92]. Con esto se podría tener una hipótesis sobre qué pasaría si el suelo es contaminado por hidrocarburos, dado que es bien conocido que los hidrocarburos en su composición tienen fracciones de metales pesados y que podrían tener afinidad con los componentes que rigen el suelo, alterando los valores de pH aquí reportados, teniendo un aumento mayor de este en la parte más superficial y ligeros aumentos en las partes más profundas de 15 a 60 cm.

Con todo lo descrito y discutido en este apartado, se encontró que el pH del suelo para M1 y M2 en la parte superficial es de carácter alcalino a excepción de M2 a 60 cm que es ligeramente ácido, y como se avanza a profundidad se tiene un suelo neutro, lo mismo para toda la muestra M3. De acuerdo con las gráficas de tendencia del pH se observó que los valores de pH van disminuyendo a profundidad lo que sugiere que se va haciendo más ácido, por lo que se espera que cuando haya una contaminación por hidrocarburos estos valores

aumenten debido a las fracciones de metales pesados presentes en su composición, esto ya se ha reportado anteriormente donde suelos contaminados por metales pesados como el Ni, Pb, Zn y Cu tienen un decremento de 4.6 en pH, siendo fuertemente ácidos [93].

A continuación, en las figuras 5.13, 5.14 y 5.15, se presenta la variabilidad del pH del suelo cuando fue contaminado por agua que contiene hidrocarburos y agua congénita.

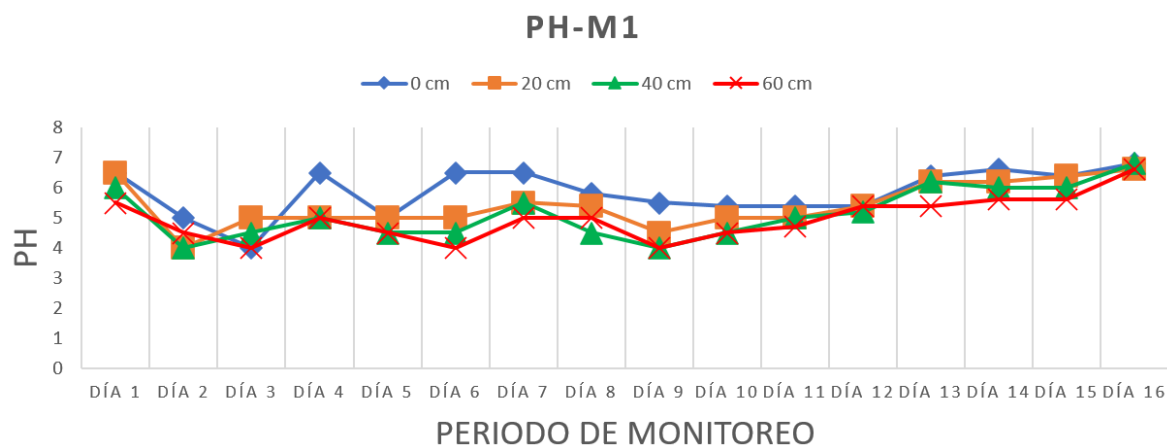


Figura 5.13. Tendencia del pH en M1contaminada.

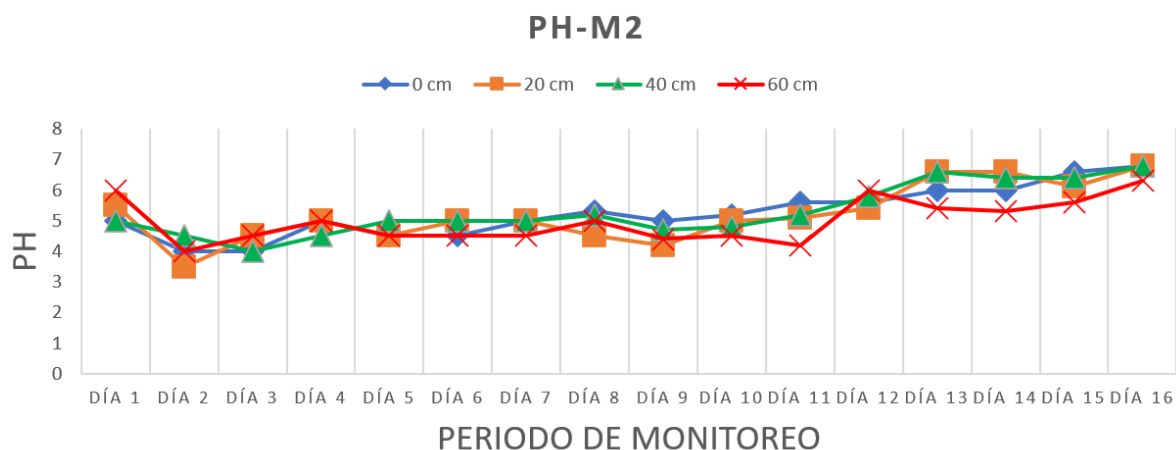


Figura 5.14. Tendencia del pH en M2 contaminada.

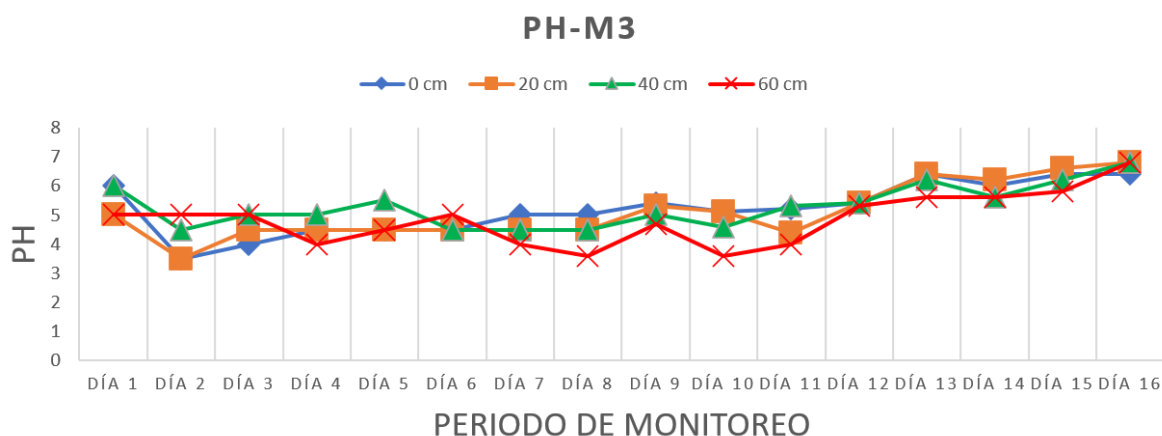


Figura 5.15. Tendencia del pH en M3contaminada.

En las gráficas de tendencia se observa que para las tres muestras a las diferentes profundidades en el día uno de contaminación el pH fue de 5 a 6 ligeramente ácido, previo a la contaminación el suelo tenía valores de 6.6 a 8 asociado a neutro a ligeramente alcalino. Del día 2 al día 8 el pH decae considerablemente en un valor promedio de 3.5 a 5.5 haciéndose más ácido y manteniendo estos valores en donde existen mayores concentraciones de arcilla (40 a 60 cm de profundidad). Se conoce que la acidificación de los suelos es una situación muy común en regiones húmedas tropicales y se debe a un conjunto de factores en los cuales resalta la meteorización de minerales aluminosilicatos provocando la liberación de aluminio, descomposición microbiana de materia orgánica, lixiviación de bases intercambiables, lluvia ácida, hidrólisis causada por fierro o contaminantes [94]. A grandes cantidades de elementos pesados como Fe, Cu, Zn los suelos pueden ser extremadamente ácidos con valores de 1 a 2 [95]. En un estudio, suelos contaminados por hidrocarburos y que son del tipo franco arenosos, como los que se tienen en este estudio a los primeros (de 0 a 20) presentan valores de 4.2 sin tratamiento y con tratamiento de 4.5, esto para los primeros días, no siendo aptos para el desarrollo de cultivos, ya que el rango para suelos franco-arenosos es de 6 a 8 [96]. Esto indica que existe una relación en la concentración de hidrocarburos que presenta el agua que se vertió sobre el suelo estudiado y la acidificación. Se ha evidenciado que el pH de un suelo contaminado por hidrocarburos disminuye debido a la concentración de cationes intercambiables, a la limitación de Ca y Mg o puede ser producto de la liberación de ácidos grasos y compuestos de cadena larga durante la biodegradación [97]. El pH es un factor dominante en la formación de proteínas en suelo debido a sus efectos (es decir la actividad de protones) favoreciendo a formación de colonias

bacterianas que degradan los contaminantes, adsorción y disponibilidad de estos, aunque también dependerá del tipo de suelo y clima que predomine [98]. A partir del día 10 los suelos comienzan a elevar los valores de 4.5 hasta casi la neutralidad para el día 16, menos para el caso de M2 a 60 cm y M3 de 20 a 40 cm, en donde la arcilla predomina, la humedad es mayor, manteniéndose en valores por debajo de la acidez de 6. La elevación del pH puede estar asociada a la biodegradación de los hidrocarburos, a la poca humedad presente en los suelos arenosos y la disminución de esta en su totalidad al paso de los días [99].

Por lo tanto, la acidez de estos suelos si está relacionada directamente con la concentración del hidrocarburo y sus componentes, debido a que la contaminación por hidrocarburo ocasiona un aumento de la saturación de aluminio provocando una disminución del pH, conductividad eléctrica, capacidad de intercambio catiónico [100], así como cambios en la textura del suelo y la saturación de humedad que presenta. Se seguirá monitoreando este suelo, debido a que el agua además de presentar hidrocarburos presenta gran cantidad de sales por ser agua congénita, donde se espera que, al evaporarse toda el agua, el suelo comience a ser extremadamente alcalino, derivado de la precipitación de las concentraciones de salinidad.

5.6. Salinidad del suelo.

La medición de la salinidad permitió cuantificar el contenido de salinidad en las diferentes profundidades de los tres núcleos de suelo muestreados (tabla 5.5.), esto con la finalidad de clasificarlos dentro de los límites que especifica la Norma Oficial Mexicana **NOM-REC NAT-2000** donde es despreciable de salinidad a 0.6 mgL^{-1} , ligeramente salino a $0.66-1.2 \text{ mgL}^{-1}$, moderadamente salino a $1.26-2.4 \text{ mgL}^{-1}$, suelo salino a $2.5-4.8 \text{ mgL}^{-1}$, fuertemente salino a $7.4-9.6 \text{ mgL}^{-1}$ y mayor a 9.6 mgL^{-1} muy fuertemente salino. Los resultados se muestran en la tabla 5.5 y figura 5.16.

Tabla 5.5. Concentración de salinidad de las muestras M1, M2 y M3.

Muestra	Profundidad/cm	S/Contam mgL ⁻¹	Contam mgL ⁻¹
M1	0	2.29	81.42
	20	2.03	82.13
	40	1.86	82.16
	60	2.25	83.14
M2	0	2.57	81.28
	20	2.50	81.54
	40	9.22	82.37
	60	1.63	82.44
M3	0	1.42	81.66
	20	2.69	81.78
	40	1.58	82.24
	60	1.42	82.36

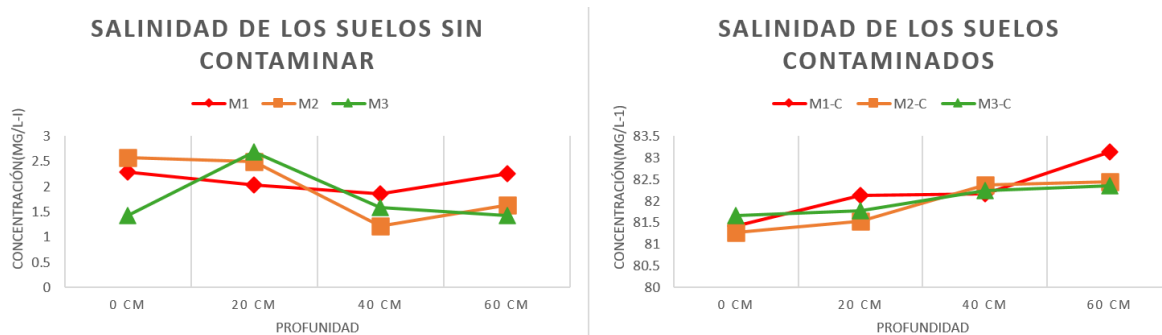


Figura 5.16. Diagrama de tendencia de la salinidad de los suelos M1, M2, M3 Vs Contaminadas.

Las mediciones de concentración de salinidad que se obtuvieron en la tabla 5.5 se realizaron por triplicado para cada sección de las muestras, donde primero se obtuvieron las concentraciones de suelo sin contaminar y posterior ya contaminado con agua que tiene una concentración de hidrocarburos totales de petróleo de 2.9 gL⁻¹, para los suelos sanos se observa que tanto para M1, M2 y M3 las concentraciones a superficie y profundidad oscilan en un promedio de 1.60 a 2.57 mgL⁻¹ y que de acuerdo con la norma se clasifican como suelos ligeramente salinos a moderadamente salinos a excepción de la muestra M2-40 cm que tiene una concentración promedio de 9.22 mgL⁻¹ clasificándose como un suelo fuertemente salino. Un estudio realizado en el sureste de Australia reveló que el riego con aguas residuales aumenta el rendimiento de los cultivos hasta que el nivel de salinidad en suelo alcanza los 23 mgL⁻¹ [101], por lo tanto, la contaminación o debilitamiento del suelo por concentraciones de salinidad será por arriba de 23 mgL⁻¹ y como se observa en este estudio, no hay

concentraciones superiores a los 9.22 mgL^{-1} lo que indica que el suelo se encuentra sano dentro de límites permisibles deseables para cultivos. Por otro lado, también se indicó que el suelo es afectado por la salinidad debido a que existe mayor conductividad eléctrica, concentraciones totales de sólidos disueltos y mayores concentraciones de iones principales [102]. Los cambios de estos valores se vieron afectados una vez que se contaminaron las muestras para las 3 muestras en las 3 profundidades se tienen valores promedio de 80 mgL^{-1} estando muy por encima de los valores permisibles que la norma específica, los hidrocarburos impiden el intercambio gaseoso en los suelos comenzando procesos fisicoquímicos simultáneos como penetración y evaporación dependiendo del tipo de hidrocarburo, textura de suelo y cantidad vertida ocasionando una toxicidad grave al subsuelo, teniendo así alta o extrema salinidad dificultando la recuperación de estos [103], el contenido de sales es transportada con el agua congénita o con el propio hidrocarburo mediante la acción capilar y una vez que el agua se evapora se acumulan en el sustrato [104], lo que indica, que las concentraciones extremas de salinidad están relacionadas directamente con la deposición de estas sales al evaporar el agua, estos suelos al estar en una zona costera se clasifican como suelos de tipo salino-alcalinos [105], teniendo un pH entre 7 y 8 tal y como se demostró en el apartado de los valores de pH, los suelos con una extrema salinidad tienen como consecuencia un alto potencial osmótico limitando la actividad de los microorganismos [106] y para que un hidrocarburo se degrade de manera natural la concentración de sal debe disminuirse de un 28 al 10 % [107].

En la figura 5.16 se observan las gráficas de tendencia de las concentraciones de salinidad a profundidad y se puede interpretar que para las tres muestras existe una variación donde para M1 viene de un límite máximo de 2.29 mgL^{-1} en la parte superficial, luego existe una disminución de concentración desde los 20 a 40 cm, con un ligero aumento a los 60 cm, en M2 también se observa una disminución de la salinidad desde la superficie hasta los 20 cm con un máximo de concentración a los 40 cm de 1.22 mgL^{-1} , para los 60 cm disminuye considerablemente hasta 1.63 mgL^{-1} , por último M3 tiene una concentración de salinidad de 1.42 mgL^{-1} en la superficie aumentando a los 20 cm y disminuyendo de 40 a 60 cm. La tendencia de las 3 muestras sin contaminar van en decremento conforme se profundiza en el sustrato, esto se relaciona con que la salinidad del suelo puede ser definida como un aumento de la concentración de sales solubles en la superficie del suelo por el proceso de

meteorización donde la tasa de evapotranspiración supera las tasas de precipitación [108]. Otro estudio describe que la sodicidad del suelo tiene acumularse en el perfil superficial donde existe una alta demanda de evaporación y baja precipitación natural [109] lo que indica que una disminución de concentración de salinidad es proporcional a la profundidad debido a que no existe el proceso fisicoquímico de evaporación y que la salinidad contenida es la que emigra desde la parte superficial. Sin embargo, se ve significativamente el cambio que tuvo la salinidad una vez que las muestras fueron contaminadas, de clasificarse como suelos salino-alcálinos por la zona geográfica en la que se ubican a ser suelos extremadamente salinos derivado la contaminación por hidrocarburos. Se puntualiza que las muestras M1, M2 y M3 son sanas con concentraciones de salinidad dentro de los límites permisibles por la norma, el cambio de salinidad fue debido al agua vertida que presentó una concentración de sales semejantes a las del agua de mar de 35 gL^{-1} con concentraciones de 2.9 mgL^{-1} de TPH.

5.7. Conductividad y resistividad del suelo.

Los parámetros físicos de conductividad y resistividad eléctrica en los suelos son de suma importancia a la hora de monitorear un área determinada en función del tiempo, una de las ventajas es que son técnicas rápidas de obtener. Se conoce que la conductividad eléctrica permite estimar las concentraciones de salinidad y poderlos relacionar también a un tipo de pH o que tan húmedo está un sustrato [110], por otra parte la resistividad del suelo es de gran ayuda para conocer el tipo de suelo, la compactación del suelo y si existe una contaminación reciente o madura, ya que se ha demostrado que cuando existe una alta resistividad derivado de un derrame de hidrocarburos es una contaminación reciente, caso contrario cuando se obtiene una resistividad baja se le adjudica que ha sido una contaminación madura, después de un periodo de 20 días [111].

A continuación, en las tablas 5.6, 5.7 y figuras 5.17 y 5.18 se muestran los resultados obtenidos de conductividad y resistividad eléctrica de las muestras de suelo. Cabe mencionar que solo se están reportando los resultados promedio, debido a que estas técnicas se realizaron por triplicado.

Tabla 5.6. Conductividad eléctrica de la muestra M1, M2 y M3.

Muestra	Profundidad/cm	σ (mS)
M1	0	0.25
	20	0.14
	40	0.07
	60	0.08
M2	0	0.16
	20	0.09
	40	0.04
	60	0.07
M3	0	0.24
	20	0.06
	40	0.08
	60	0.19

CONDUCTIVIDAD DE LOS SUELOS

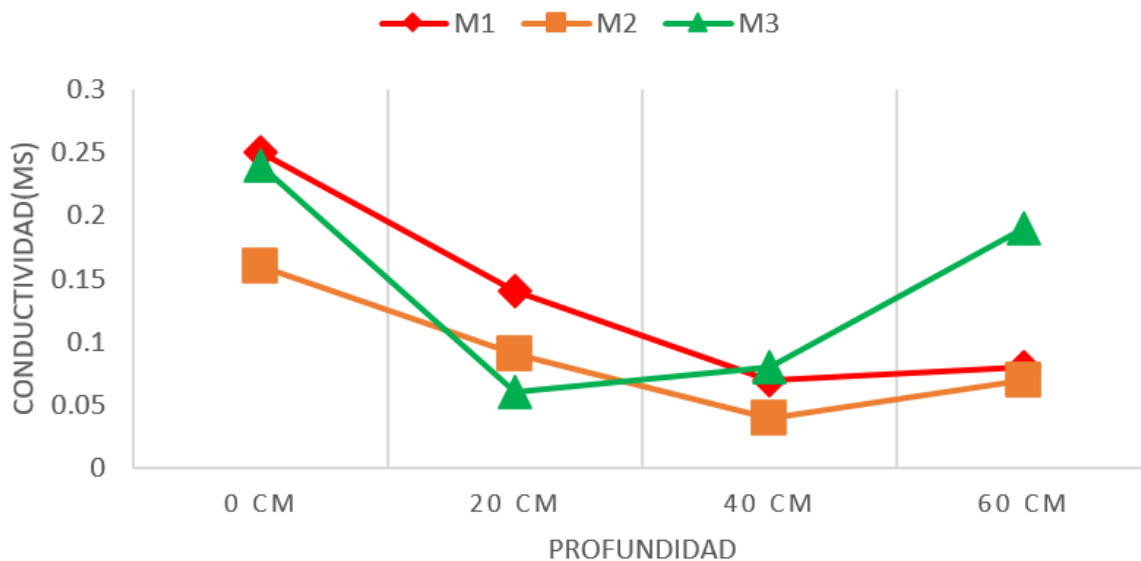


Figura 5.17. Diagrama de tendencias de la conductividad M1, M2 y M3.

Los valores de conductividad eléctrica de las muestras que se presentan en la tabla 5.3 se observa que la muestra M1 y M2 tienen conductividades similares que oscilan de los 0.25 a 0.4 mS, son conductividades bajas que pueden estar relacionados con suelos no salinos a ligeramente salinos [112], la muestra M3 presentó una mayor variación en los valores de conductividad sobre todo a los 60 cm, esta alta conductividad a profundidad podría estar asociada a altas concentraciones de salinidad o alguna otra especie que se encuentre a esa profundidad, de igual forma los valores no sobrepasan la relación conductividad-salinidad y

se encuentra en no salino a ligeramente salino. Un estudio reporta que los bajos niveles de conductividad están relacionados a concentraciones altas de materia orgánica y la estabilidad de los agregados del suelo [113]. Ahora como se observa en la Figura 5.9 los valores de conductividad son decrecientes conforme a la profundidad, existe una alta conductividad solo en la parte superficial, esto podría estar asociado a los procesos biogeoquímicos y la disponibilidad de sales en la intemperie y el ambiente. Un estudio revela que valores promedio y similares de conductividad se pueden atribuir a que están compuestos por los mismos tipos de suelo [114], lo que es el caso para estas tres muestras de suelo reportadas, también existe un estudio que menciona que diferencias en los valores promedio están asociados a diferentes tipos de suelos [115].

A lo inverso a la conductividad se analizó la resistividad obteniendo lo siguiente:

Tabla 5.7. Resistividad eléctrica de las muestras M1, M2 y M3.

Muestra	Profundidad/cm	RESISTIVIDAD ($\Omega \cdot m$)
M1	0	4.18
	20	7.33
	40	14.29
	60	12.5
M2	0	6.25
	20	11.11
	40	25
	60	15.08
M3	0	4.11
	20	16.67
	40	12.5
	60	5.26

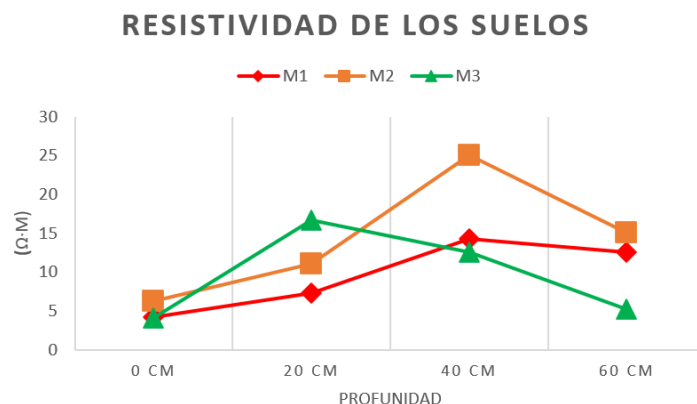


Figura 5.18. Diagrama de tendencia de resistividad eléctrica de M1, M2 y M3.

Los resultados que se muestran en la tabla 5.7. se observa que para las 3 muestras de suelo los valores de resistividad oscilan de los 4 a los 25 $\Omega \cdot m$, estos valores están relacionados a un tipo de suelo arenoso-arcilloso a arcilloso arenoso [116], esto también se relaciona a una tomografía de resistividad eléctrica realizada a 1 metro de profundidad, en donde se observa que existen valores bajos que oscilan de 8 a 36 $\Omega \cdot m$ describiendo que los suelos están compuestos por porcentajes de arenas, limos y arcillas [117]. Un estudio reporta que los valores de resistividad se encuentran asociados a la temperatura en donde partículas de tipo arena oscilan de 65 a 25 $\Omega \cdot m$ a un rango de 20 a 100 °C y que partículas arcillosas van de 25 a 5 $\Omega \cdot m$ en un rango de 20 a 100 °C [118], lo que permite ratificar que los valores de resistividad aquí reportados corresponden a esta clasificación. De acuerdo con lo que se observa en los diagramas de la figura 5.10 la resistividad con respecto a la profundidad en las tres muestras aumenta de una manera homogénea hasta los 40 cm de profundidad asociándose a una buena compactación del sustrato [119] y el ligero decremento que se tiene es por la presencia de agua intersticial [119] o de alguna especie que se desconoce al ser un método indirecto.

Descrito y discutido lo anterior se determina que de acuerdo a los valores de conductividad es un suelo no salino a ligeramente salino, teniendo relación con los resultados obtenidos en la técnica de salinidad por el método de Mohr y a la Norma Oficial Mexicana **NOM-REC NAT-2000** y que también indica que existe la presencia de altas concentraciones de materia orgánica, en función de la resistividad el suelo es clasificado como un tipo arcillo-arenoso a arenoso-arcilloso que se ratificara con el análisis textural de Bouyucos, no existen altas resistividades que indiquen que exista una anomalía por algún tipo de contaminación, la baja resistividad en M3 a 60 cm estaría asociada a agua intersticial y que el incremento en función de la profundidad se asocia a una buena compactación del suelo.

A continuación, en las figuras 5.19, 5.20 y 5.21 se muestran los valores de conductividad de las muestras de suelo que se contaminaron con agua del vertedero, se monitoreo por un periodo de 16 días. La conductividad eléctrica aparente es la propiedad que tiene que medirse en el lugar y presenta asociación con algunas otras propiedades como la capacidad de retención de humedad, la presencia de litología, diferentes texturas, concentración de carbono, salinidad e hidráulica. Midiendo esta propiedad, se pueden obtener propiedades fisicoquímicas del suelo en cuestión [120].

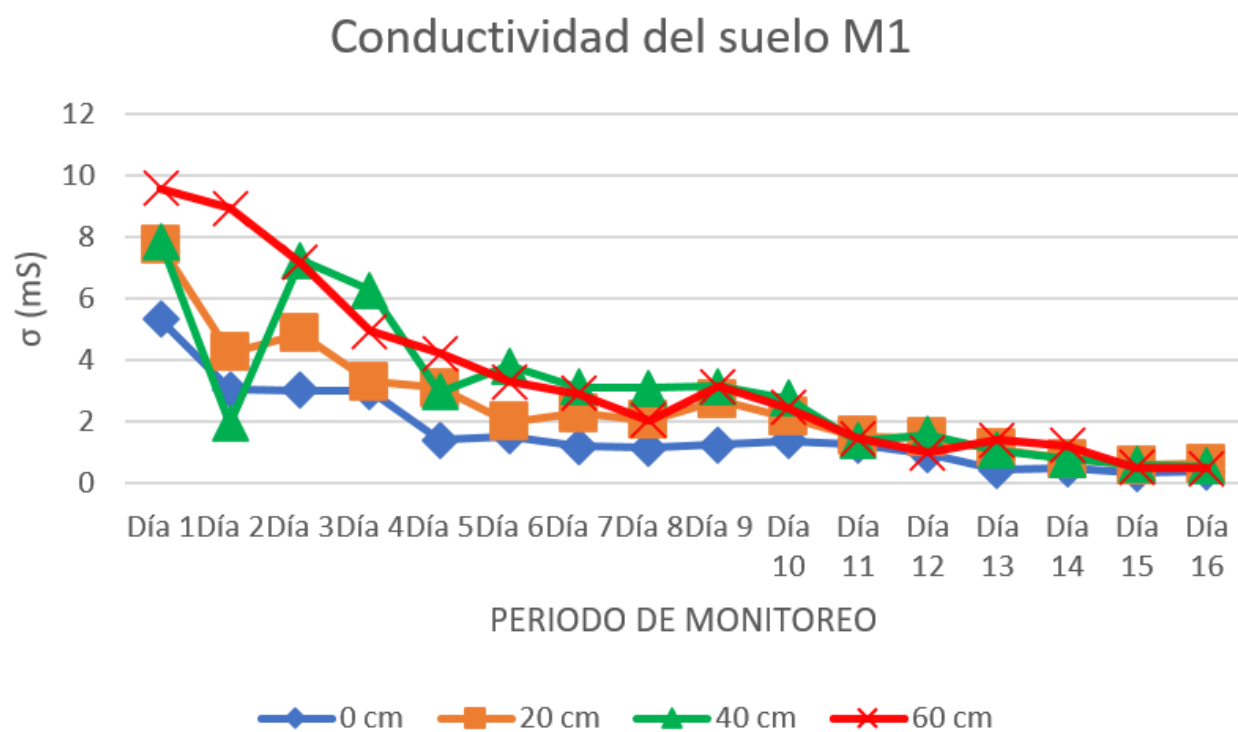


Figura 5.19. Tendencia de la conductividad en M1contaminada.

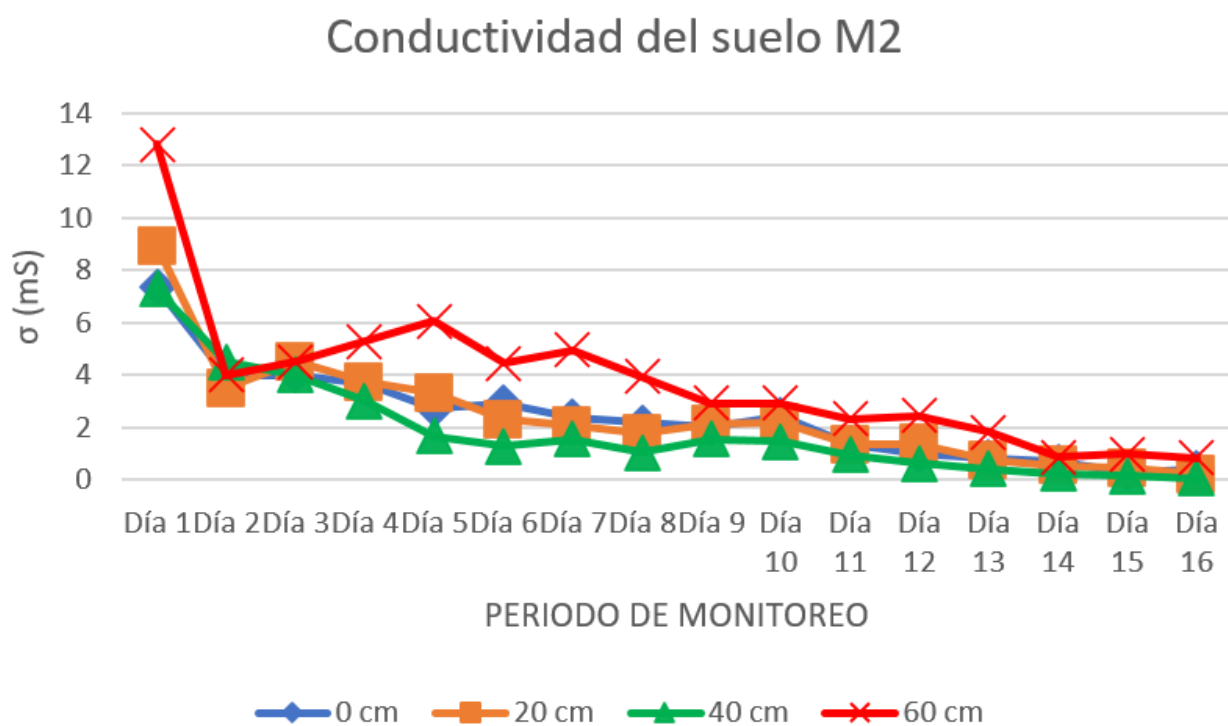


Figura 5.20. Tendencia de la conductividad en M2 contaminada.

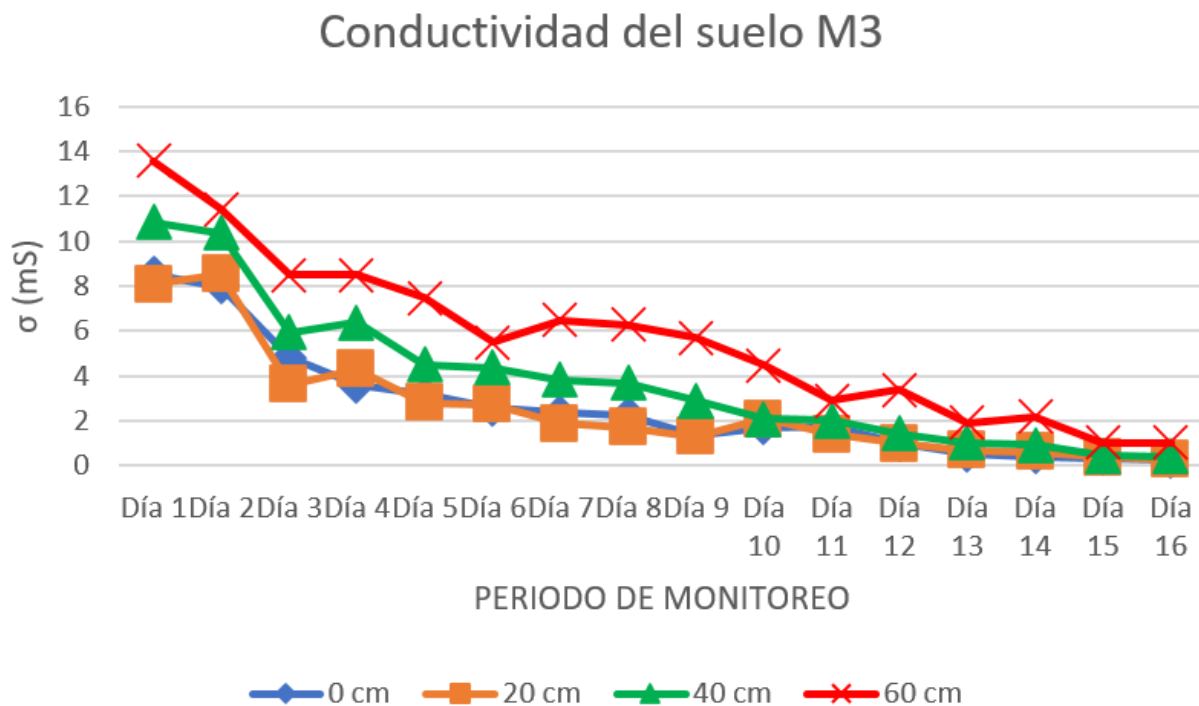


Figura 5.21. Tendencia de la conductividad en M3contaminada.

El suelo estudiado sin contaminar presento valores de 0.06 a 0.25 mS de 0 a 20 cm de profundidad para las tres muestras y de 0.04 a 0.019 mS de 40 a 60 cm. Para el día uno de haber sido contaminadas la conductividad se elevó considerablemente desde suelo superficial hasta los 60 cm, en la parte superficial con un máximo de 6 a 9 mS y para las muestras de 40 y 60 cm de 10 a 14 mS, esto fue más notorio para las muestras M2 y M3 donde las concentraciones de arcilla fueron mayores. Esto puede estar asociado a concentraciones de sales altas, los elevados contenidos de sodio intercambiable dañan la estructura física y química de los suelos, afectando el desarrollo de plantas [121] A partir del día 3 la conductividad eléctrica comienza a disminuir hasta los 4.5 mS en superficie y 9 mS para los suelos profundos, esta propiedad es afectada directamente por el acoplamiento del contenido de agua, sales disueltas, mineralogía, temperatura y contenido de arcilla [122], lo que indicaría que los valores altos obtenidos es derivado de la cantidad de sales que tiene el agua contaminada, la disminución es debido a la evaporación del agua que existe en el suelo, así como los valores que se mantienen muy por encima en las muestras M2 y M3 es debido a la mineralogía, altos contenidos de arcilla y la retención de agua que esta tiene. En las figuras también se observa como la conductividad al paso de los días va disminuyendo hasta casi

alcanzar los 0 mS, esto se debe a que el suelo va perdiendo humedad, ya que para el día 16 el porcentaje de humedad en la parte superficial fue menor al 10 % y para los suelos con mayor porcentaje de arcilla fue menor al 16 %. A mayor humedad, mayor es la conductividad eléctrica y a mayor contenido de arcilla mayor será la conductividad.

En contaminación recientes por hidrocarburos en suelos franco-arenosos la CE se han reportado valores máximos de 21 mS con pH ácido de 6 y 6.5 [123]. En este caso los valores que aquí se reportan, la parte superficial es franco-arenosa, pero con conductividades máximas de 14 mS y está asociado a que la contaminación es de una combinación de agua con hidrocarburos, pero que, si se presentó un cambio exponencial en esta propiedad, relacionándose con grandes cantidades de sales disueltas al ser agua congénita y la acidez también está asociada a la concentración de hidrocarburos totales presentes.

5.8. Densidad real del suelo.

La densidad de las partículas que componen a los suelos es constante en su mayoría y es de alrededor de 2.30 a 2.65 gr/cm³. Valores bajos de esta propiedad indican una mayor porosidad. Este parámetro es de suma importancia para describir la calidad del suelo y el correcto funcionamiento de los ecosistemas que prevalecen, aunque también dependerá de la materia orgánica presente y la textura [124].

A continuación, en la tabla 5.8. y figura 5.22 se muestran los resultados obtenidos de las muestras de suelo que fueron muestras sanas y contaminadas para observar el comportamiento que estas presentan.

Tabla 5.8. Densidad real de las muestras M1, M2, M3 Vs Contaminada.

h (cm)	M1 (gr/cm ³)	M1 C	M2 (gr/cm ³)	M2 C	M3 (gr/cm ³)	M3 C
0	2.4	2.592	2.4	2.594	2.4	2.586
20	2.5	2.593	2.5	2.595	2.4	2.584
40	2.4	2.591	2.5	2.592	2.5	2.615
60	2.3	2.598	2.3	2.593	2.3	2.593

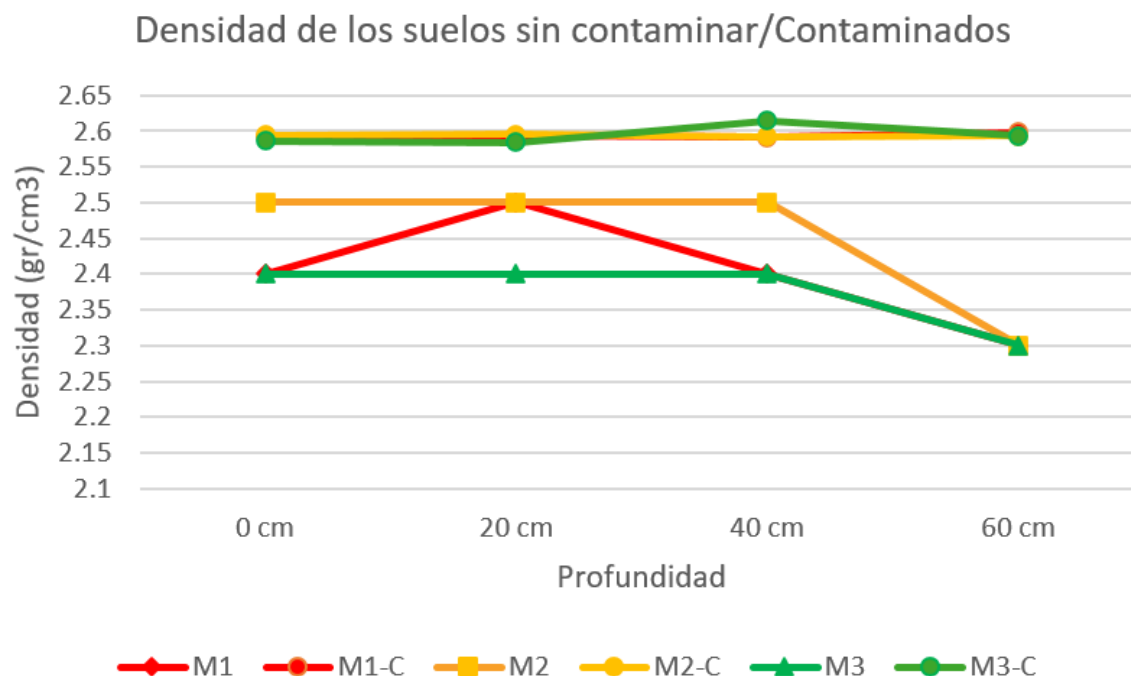


Figura 5.22. Diagrama de tendencia de la densidad real de las muestras M1, M2, M3 vs contaminada.

De acuerdo con lo que se muestra en la tabla 5.8 se puede identificar en las tres muestras que los valores de la densidad oscilan de 2.3 a 2.5 gr/cm³, además que para cada nivel de sustrato para las tres muestras son valores homogéneos, y como se mencionó anteriormente están dentro del rango que se consideran característicos de la mayoría de los suelos. De acuerdo con un estudio publicado reportaron que cuando existe una elevada concentración de materia orgánica tiende a disminuir[125], esto relacionado a que a aplicaciones de materia orgánica en laboratorio se comprobó que existe una disminución de la densidad como consecuencia de un aumento de la macroporosidad [126], caso contrario, cuando existe una alta densidad sobre los valores de referencia, se establece que es un ambiente deficiente para el desarrollo de raíces, aeración limitada y cambios en los procesos hidrogeológicos como la reducción de la conductividad hidráulica [127], una vez contaminadas las muestras, se tiene que hubo un ligero incremento de aproximadamente 0.1 a 0.2 de densidad, esto debido a que con la existencia de contaminantes petrolíferos en suelos arcillo-arenosos, provoca un aumento en los límites plásticos lo que deriva en un aumento en la capacidad de intercambio catiónico, conductividad eléctrica, pH y densidad [128], en la distribución de hidrocarburos del tipo aromáticos policíclicos en suelo se ha demostrado que existe un aumento del 0.4

correspondiente a un 23% de la densidad [129], esto refleja que la contaminación por estos compuestos afecta propiedades físicas del suelo, los espacios porosos se obstruyen reduciendo la aeración del suelo y la infiltración de agua, aumentan así la densidad real y aparente [130]. Ahora describiendo los diagramas de tendencia de la figura 5.22, se observa que en las tres muestras sin contaminar en la parte superficial 0 cm tienen el mismo comportamiento, la misma densidad, para el caso M1 y M2 a 20 cm, también se observa una homogeneidad, teniendo la variación de .1 para la muestra M3, de igual forma a los 40 cm en donde existe una variación de 0.1 es en M1, estando homogéneos M2 y M3, pero para el caso de los 60 cm para las tres muestras es de disminución a 2.3 gr/cm^3 , esta disminución podría estar asociada a la disposición de las partículas minerales, debido a que a mayor profundidad es menos el contenido de materia orgánica y no pudo haber afectado está a esa profundidad, lo que pudiera estar más asociado a la disposición mineralógica. Otro de los factores que alteran la densidad del suelo es el laboreo, provocando una disminución, ya que se ha reportado que para suelos arcillosos con una densidad de 1.18 gr/cm^3 antes de una intervención agrícola, descienden a 0.90 gr/cm^3 aplicando laboreo, en el caso de suelos migajón arenosos antes de aplicación eran de 1.24 gr/cm^3 decrecieron a 1.12 gr/cm^3 después de un método agrícola [131]. En cuestiones de la variación de la densidad con respecto a una contaminación del suelo por diferentes tipos de hidrocarburo se ha reportado que el Diesel y la gasolina presentan una mínima variación a un vertiendo concentraciones altas. Donde se presentan variaciones significativas es con hidrocarburos del tipo combustóleo tendiendo a disminuir de 2.23 gr/cm^3 a 1.26 gr/cm^3 [132]. En este caso la tendencia de las muestras contaminadas es homogéneo para M1 y M2, M3 por su parte tiene un aumento significativo, relacionándose con las concentraciones mayores de arcillas.

Determinado esto se establece que las muestras estudiadas sin contaminar se encuentran en los parámetros normales de suelos característicos, que la homogeneidad está relacionada a que son del mismo tipo, y que la disminución de la densidad a profundidad puede estar relacionada con la disposición de las partículas, estas muestras una vez contaminadas el aumento de esta propiedad se observa que está ligada completamente a las concentraciones de hidrocarburos totales.

5.9. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) del suelo.

El hablar de propiedades fisicoquímicas de los suelos, es hablar de la composición química que estos tienen y/o conocer los grupos funcionales que están presentes. Una manera de conocer dicha composición es mediante la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, la cual, a partir de valores de longitudes de onda, intensidad de los picos y estiramiento de las bandas le corresponde un grupo funcional o un compuesto químico.

A continuación, se muestran los espectros obtenidos de las tres muestras de suelo en los 4 niveles de medición (Figura 5.22, 5.23 y 5.24).

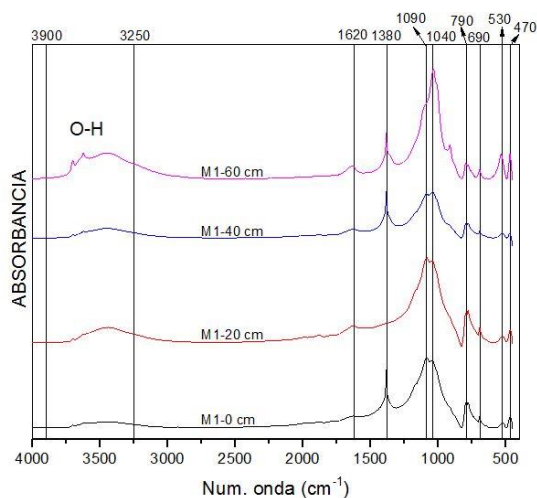


Figura 5.23. Espectros la muestra M1

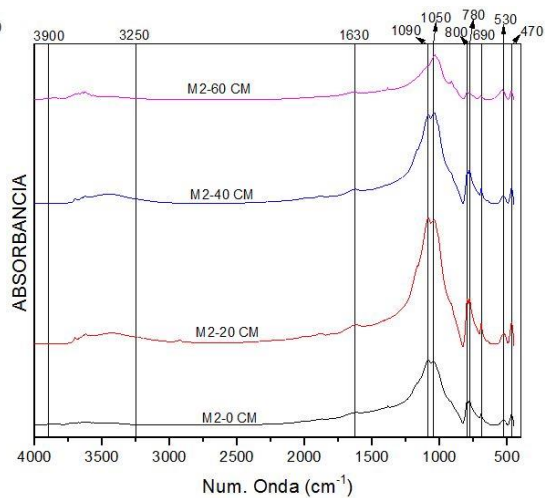


Figura 5.24. Espectros de la muestra M2.

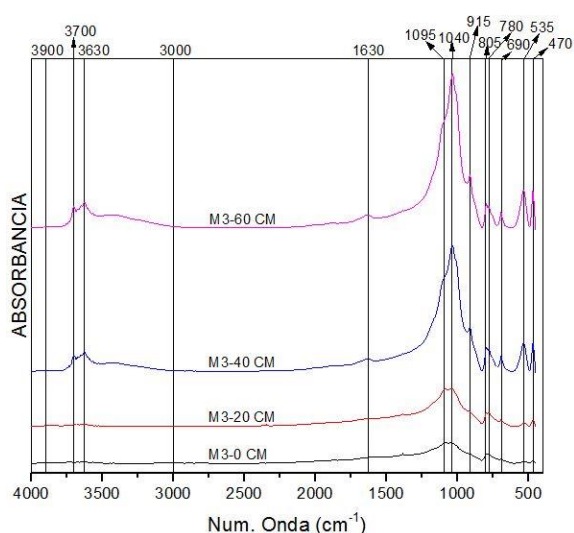


Figura 5.25. Espectros de la muestra M3.

En las figuras 5.23, 5.24 y 5.25 se observa que existen señales (bandas alargadas) para los 4 niveles de un valor de 3900 a 250 cm⁻¹ que corresponden a las características de vibración de

O-H (3200-3550), O-H estiramientos (3428-3437) asociados con absorción de agua [118], también se observan señales en 1630 cm^{-1} que se identifican como C=C del grupo funcional aromático ($1400\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$) [133], en el caso de M1 existe una señal en 1380 y en los 4 niveles presenta una misma intensidad de los picos, que corresponden a vibraciones C-O (alifáticos) [134], también se encuentran señales correspondientes a C-O-C que están asociados a compuestos aromáticos [135], se observan señales o picos de débiles a intensos conforme aumenta la profundidad de (0 a 60 cm) para el caso de M1 y M3 en 1040 cm^{-1} (Si-O) [136] lo que indica una mayor concentración de sílice conforme se profundiza, en M3 también existen señales débiles en 915 cm^{-1} que ratifican la presencia de silicatos [137] y/o Al-OH minerales de las arcillas (Kaolinita) y que es una fracción que componen a los suelos, en M2 también se encuentran esas mismas señales en las 4 profundidades pero pierde intensidad a los 60 cm que podría estar asociado a la baja deposición de este compuesto. Para las 3 muestras existen señales en 790 cm^{-1} con picos de intensos a débiles a profundidad que corresponden a grupos nitrogenados (NH_2) aminas, estas son parte de los procesos de descomposición de la materia orgánica y que conforme aumenta la profundidad este proceso es cada vez más reducido, picos débiles en 690 cm^{-1} corresponde a óxidos de hierro [138] y que conforme aumenta la profundidad se van haciendo más débiles en los tres casos, derivado de que el proceso de oxidación-reducción es mayor en la superficie, por último se observan señales en $535\text{ a }470\text{ cm}^{-1}$ picos muy débiles pero que ha profundidad tiene un aumento en la señal y corresponde a Mg y Ca [139] que podrían estar asociados a procesos de precipitación debido a que es una zona que está cerca de la costa. Un estudio afirma que la mayoría de los suelos tienen grupos funcionales que corresponden a aluminosilicatos ($3700\text{ a }3600\text{ cm}^{-1}$), matriz de cuarzo identificado por 3 regiones ($2500\text{-}1300$, $1300\text{-}300$, y $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) [140] que como se observa en los espectros aquí reportados si existen señales en estos rangos. Por otro lado, un estudio reporta que si se encuentran picos débiles en el intervalo de $3700\text{ a }3600\text{ cm}^{-1}$ corresponde también a minerales de arcilla, señales en 1600 cm^{-1} a grupos aromáticos (C=C) y valores en 1000 cm^{-1} a silicatos (Si-O) [141] lo que sustenta que los espectros de los suelos que aquí se reportan tienen las características comunes de todo suelo. Por lo tanto, se determina que son suelos de matriz cuarcítica, con presencia de compuestos nitrogenados derivados de un proceso de transformación de materia orgánica, compuestos carbonatados, existe los procesos de oxidación y reducción por compuestos de óxidos de

hierro con presencia de aromáticos y alifáticos, no presentan señales de contaminación como metales pesados o algún grupo funcional o señal que indiquen un deterioro del suelo.

5.10. Porosidad del suelo.

La porosidad de suelo es un parámetro petrofísico de suma importancia, debido a que indica que tan húmedo, que tan permeable y que tan productivo puede ser a la hora de usar el suelo para cultivos, además que gracias a la porosidad es que se pueden realizar los procesos fisicoquímicos como aeración y lixiviación. En la tabla 5.9 y figura 5.25 se muestran los resultados de porosidad del suelo que se están estudiando.

Tabla 5.9. Porosidad de las muestras de suelo M1, M2 y M3 vs Contaminadas.

MUESTRA	Prom Ø	Ø-C
M1-0 cm	0.70	0.6628
M1- 20 cm	0.70	0.6639
M1- 40 cm	0.70	0.6758
M1- 60 cm	0.71	0.6775
M2- 0cm	0.71	0.6728
M2- 20 cm	0.72	0.6839
M2- 40 cm	0.70	0.6758
M2-60 cm	0.74	0.7075
M3-0 cm	0.70	0.6732
M3- 20 cm	0.71	0.6754
M3- 40 cm	0.73	0.6876
M3- 60 cm	0.73	0.6883

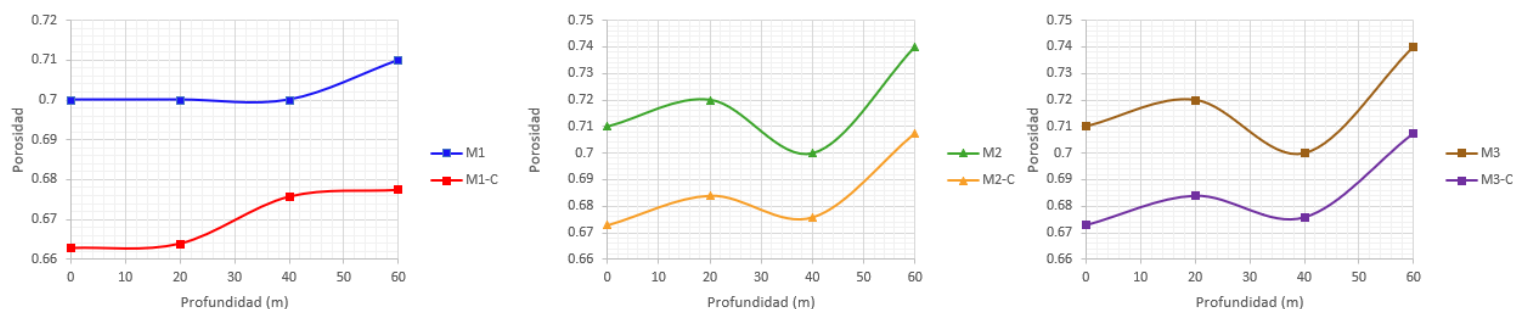


Figura 5.26. Comportamiento de la porosidad de suelo de las muestras M1, M2 y M3

La porosidad es la relación entre el volumen no sólido y el volumen total del suelo, en la producción de cultivos, este parámetro es muy importante para conducir el agua, aire y

nutrientes [142]. En la tabla 5.9 se observa que para las tres muestras la porosidad oscila en un 70 % tanto en superficie como en profundidad, este % indica que es un suelo muy poroso, lo que se asocia a que tiene buena infiltración de agua, la cantidad de agua que entra y la tasa de su entrada está determinada principalmente por la porosidad y la textura [143], además este porcentaje puede estar asociado a un tipo de porosidad que se clasifica como macroporosidad, que es el espacio entre macroagregados del suelo (sedimentos de diferentes tamaños) [144], este tipo también influye en la biodiversidad del suelo (es decir los microorganismo que ahí prevalecen), facilitando el espacio para su supervivencia [145]. Además, esta propiedad también se considera como un atributo físico potencialmente indicativo de la calidad del suelo ya que de esta depende la estabilidad, la capacidad del almacenamiento de agua, la aeración y la estructura interna. La porosidad del suelo determina que tan bien se pueden almacenar líquidos, gases y calor dentro de su matriz. Una mayor porosidad indica una mayor capacidad de almacenamiento y transmisión. Los suelos tienen mayor estabilidad y resistencia al estrés natural y antropogénico cuando la integridad estructural del suelo está intacta. La estabilidad del suelo disminuye con la labranza, el uso de equipos pesados y las fuertes lluvias o el riego, porque los agregados del suelo se destruyen y se produce una mayor compactación y erosión [146]. También se sabe que la porosidad y la distribución del tamaño de poro influyen directamente en las propiedades hidráulicas como la conductividad hidráulica [147], en gran medida, la conductividad hidráulica saturada del suelo es en función del tamaño de los poros; los suelos de textura gruesa tienen poros más grandes y una conductividad saturada más alta que los suelos de textura fina [148]. Posterior a la contaminación estos suelos presentaron una disminución en su porosidad de aproximadamente 0.4, debido a que cuando los suelos son contaminados por hidrocarburos incluidos el tolueno, benceno, etilbenceno y el xileno reducen el poro del suelo actuando como una barra aumentando la densidad aparente [149] evidenciando que existe una disminución en esta propiedad, estando asociada también a la reducción de la aeración lo que conlleva a un déficit en la ventilación del suelo teniendo un efecto directo en el crecimiento microbiano, lo que puede dificultar la biodegradación de compuestos de petróleo [150]. En la Figura 5.26 se observa que la tendencia de la porosidad a profundidad aumenta para las tres muestras, lo que indica una mayor infiltración de agua, así como una buena conductividad hidráulica. Posteriormente son notorio los cambios de porosidad que tiene el

suelo una vez que fueron contaminados por hidrocarburos debido a la buena porosidad que tenían, estos compuestos tuvieron la capacidad de infiltrarse rápido, de saturar los poros afectando de manera directa a todos los procesos biológicos y fisicoquímicos. La contaminación por petróleo influye en la calidad del suelo (textura y fertilidad). La porosidad se ve reducida debido a que el petróleo tiende a juntar las partículas (sedimentos), lo que no favorece al flujo y filtración de agua. Además, también se ve reducida la disponibilidad de dióxido de carbono debido a la capa formada en la superficie por un derrame [151]. La contaminación por hidrocarburo distorsiona las tasas de crecimiento, debilita las tierras de cultivo, mata flora y fauna, penetra en las aguas subterráneas y daña la vida acuática [152]. Por lo tanto, el suelo en estudio presenta porosidad muy alta, clasificándose como macroporosidad, esto también se debe a que en el lugar donde se tomaron las muestras es una zona donde no se practica la agricultura, siendo suelo que no ha sufrido cambios antropogénicos y ni por contaminación, posteriormente la reducción de la porosidad se asoció a las concentraciones de TPH que presenta el agua de la presa Chinampal.

5.11. Salinidad del agua de la presa Chinampal.

La obtención de la concentración de salinidad del agua de la presa Chinampal se realizó debido a que esta agua presenta una fase oleosa, lo que indica más de dos compuestos en ella, también presenta emanaciones de gases, un olor sulfhídrico y no se apreció algún tipo de organismo dentro, ni a las orillas de ella, tal y como se muestra en la figura 5.27. En la tabla 5.10 se reportan los parámetros físicos que se midieron.



Figura 5.27. Fotografía del agua de la presa Chinampal donde se determinó la concentración de salinidad.

Tabla 5.10. Parámetros físicos del agua de la presa Chinampal.

pH	C. E (dS m ⁻¹)	Salinidad gL ⁻¹
7.7.	89.32	24.77

Como se muestra en la tabla 5.10 el agua presenta un pH de 7.7 siendo del tipo alcalina, en general la alcalinidad del agua se debe a los contenidos de carbonatos, bicarbonatos o sales en solución [153]. La alta salinidad y la alta alcalinidad de los carbonatos son características de las aguas salino-alcalinas. El medio ambiente de estos factores causa un daño a los organismos y animales, no siendo aptas para el desarrollo de estos [154] tal y como se muestra en la figura 5.27, no se observaron organismos, ni especies acuáticas. Por otro lado, el agua tuvo una conductividad eléctrica de 89.32 dS m⁻¹ siendo un parámetro muy alto en comparación con agua dulce y salina que se ocupa para el regadío de cultivos, donde el agua dulce presenta valores de 0.26 dS m⁻¹ y aguas de tipo salino-alcalinas tiene valores de 3.32 dS m⁻¹ [155] En general, la salinidad se expresa en términos de conductividad eléctrica [156], por lo tanto, en términos de conductividad el agua aquí estudiada presenta grandes concentraciones de salinidad, ratificándose con la concentración que se obtuvo de manera analítica, donde el agua contiene 24. 77 gL⁻¹ de salinidad. Estas altas concentraciones están asociadas a agua congénita o agua de formación, que es el agua que se encuentra dentro de los yacimientos de petróleo, es agua de mares antiguos que quedo atrapada junto con el petróleo y gas en la roca almacén [157] derivado a que la presa está en una zona donde se extrae y se transporta hidrocarburo, puede que sea vertida, se esté fugando por un ducto o que este emigrando desde el subsuelo hasta la superficie. Este tipo de agua acompaña a la producción de petróleo crudo y/o gas de los yacimientos en entornos sedimentarios, la mayoría de los pozos de petróleo y gas producen una solución salina utilizándose el termino de “salmuera” cuya característica principal presenta una concentración de salinidad de 35, 000 mgL⁻¹ de sal [158].

La problemática de esta agua es que en tiempos de lluvia la presa llega a su capacidad máxima e inunda las zonas bajas en donde hay presencia de cultivos, además que algunos predios la ocupan como sistema de riego. Las sales solubles afectan las propiedades fisicoquímicas del

suelo, como una tasa de infiltración reducida, cambios en la conductividad hidráulica y potencial hídrico del suelo, provocando un estrés por salinización [159] este fenómeno en la zona de raíces dificulta que los cultivos absorban agua. El estrés hídrico resultante cierra las estomas, debilita la fotosíntesis y, en ultima estancia afecta el crecimiento de los cultivos [160].

Por lo tanto la alcalinidad que presenta el agua está asociada a los carbonatos que son lixiviados de la roca en donde esta entrampado el hidrocarburo, siendo esta una roca caliza donde su composición en su mayoría es de carbonato de calcio, la alta conductividad, así como el gran contenido de sal, está asociada al agua congénita de un yacimiento petrolero, la cual provoca un debilitamiento en las zonas bajas en donde existen cultivos por el fenómeno de salinización y que de acuerdo con la porosidad que presentan estos suelos, estas sales migraran de una manera rápida debilitando el crecimiento de cultivos. Se espera que, en los modelos de migración de contaminante, las propiedades fisicoquímicas del suelo como los es la conductividad y el pH varíen significativamente.

5.12. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-VIS) del crudo Aragón y agua de la presa Chinampal.

Con el propósito de conocer los componentes que integran al crudo Aragón, se realizó UV-VIS, y una vez que se estableció que la salinidad de la presa Chinampal es asociada a un yacimiento de petróleo, también se realizó esta técnica con el fin de encontrar algún compuesto que lo relacione con el crudo Aragón. Los resultados se muestran en las figuras 5.29 y 5.30.

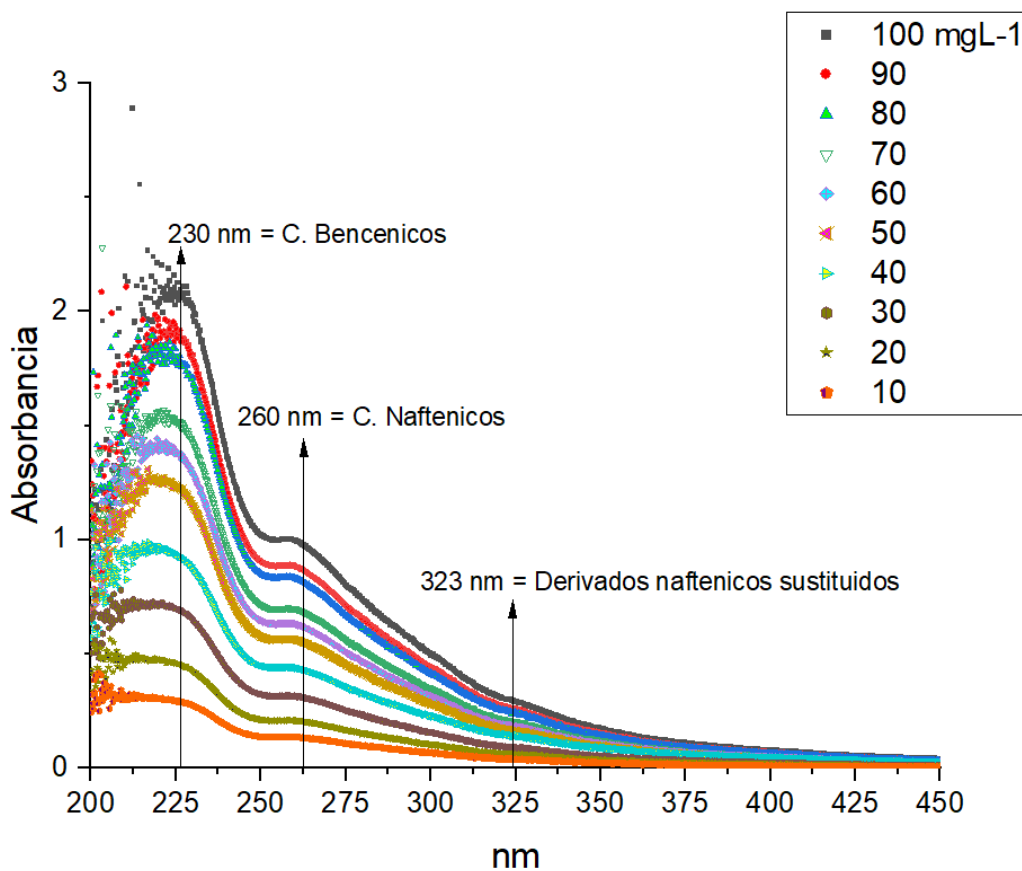


Figura 5.28. Espectros UV-VIS del crudo Aragón en solución con ciclohexano a diferentes concentraciones (10-100 mgL⁻¹)

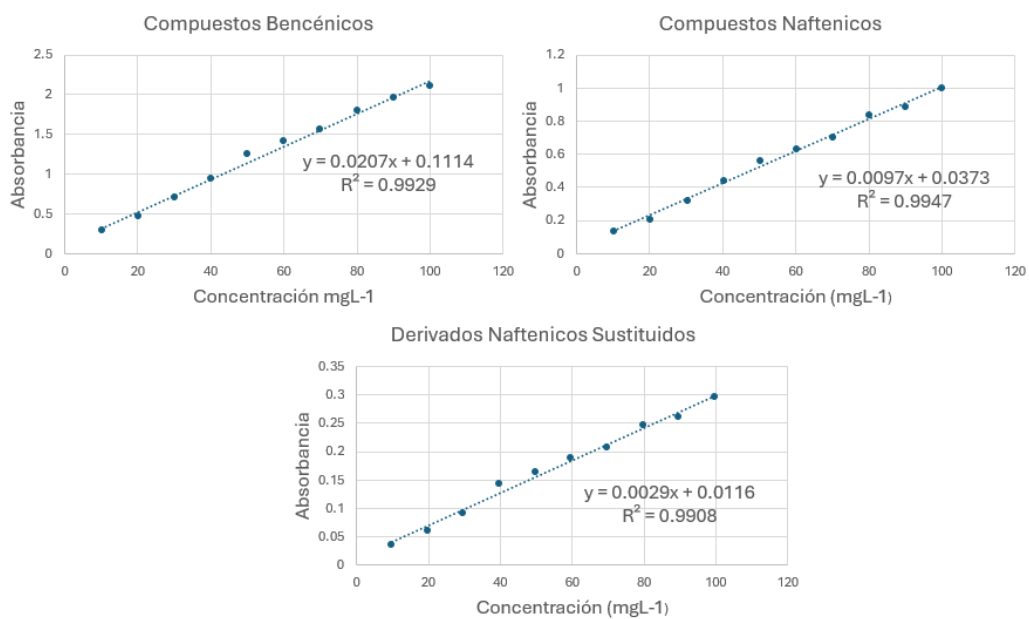


Figura 5.29. Curvas de calibración para cada compuesto contenido en el crudo Aragón.

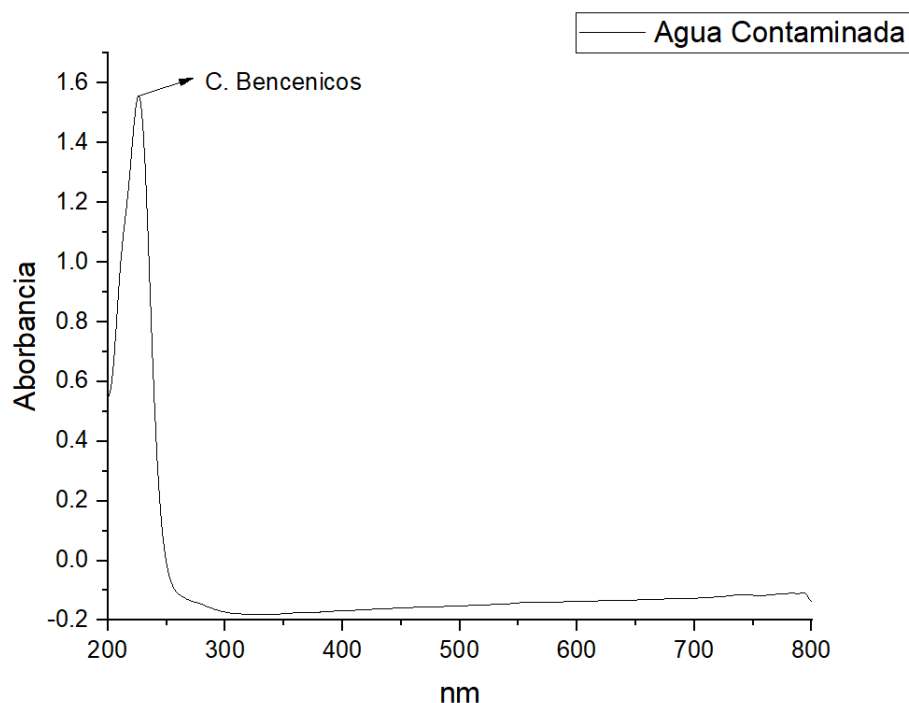


Figura 5.30. Espectro UV-VIS del agua de la presa Chinampal.

En la figura 5.28 se observa que existen tres longitudes de onda características: 230 nm que corresponde a compuestos bencénicos, 260 nm a compuestos naftenicos y 323 nm a derivados naftenicos sustituidos [161]. A partir de cada longitud de onda máxima, se obtuvo la primera y segunda deriva, dando como resultado las curvas de calibración para cada compuesto (Figura 5.29), estas son útiles para conocer las concentraciones de cada compuesto en suelos y aguas contaminadas por este tipo de crudo. Los compuestos bencénicos están asociados a hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). Estos son compuestos orgánicos formados por dos o más anillos aromáticos condensados [162], Los problemas ambientales relacionados con los PAHs son muy complejos, son compuestos no polares, hidrofóbicos, son altamente tóxicos, presenta alta estabilidad en el medio ambiente, gran resistencia a la degradación microbiana, alta adsorción al suelo y una gran bioacumulación en los organismos expuestos [163]. Por otro lado, los hidrocarburos naftenicos son hidrocarburos saturados en que los átomos de carbono están unidos, formando anillos en lugar de cadenas, como en el caso de las parafinas [164], este tipo de hidrocarburo se queda retenido en el suelo, circula distancias cortas, y no alcanza grandes profundidades, tiende a permanecer en el mismo sitio del derrame, pero son degradados más lentamente por los microorganismos [165]. En la figura 5.30 se muestra el espectro del agua de la presa

Chinampal, presentando una longitud de onda característica de 230 nm estando asociada de acuerdo a la figura 5.28 a compuestos bencénicos, e identificando en la curva de calibración que contiene una concentración de 70 mgL^{-1} de estos compuestos, determinando que es agua altamente toxica, derivado a que este tipo de compuestos son cancerígenos, muy perjudiciales para el suelo-subsuelo y para los acuíferos, este contaminante está directamente relacionado con la extracción y transporte del hidrocarburo Aragón. Por lo tanto, estos están afectando de una manera directa al suelo de la zona de estudio, debido a que esta agua es utilizada para riego y en temporadas de lluvia desborda a las zonas bajas, se espera encontrar este compuesto en suelo cuando se contamine en laboratorio por esta agua y poder realizar un modelo de cinética de migración, que estará en función de la concentración vs profundidad.

5.13. **Mapeo de la distribución fisicoquímica del contaminante.**

Conocer el tipo de contaminante y concentración que existe de este en una zona es importante para realizar remediación o recuperación del sitio, sin embargo, es necesario realizar mapas de distribución del contaminante, con el objetivo de proyectar las zonas mayormente afectadas. Existen diferentes métodos para mapear zonas con contaminación, entre ellos se encuentran los métodos indirectos (geofísica) donde se realizan mapas bidimensionales del subsuelo para delimitar plumas contaminantes y están los métodos directos que a partir de muestreo y obteniendo las concentraciones del contaminante se realizan mapas de distribución, estos se realizan con modelos geoestadísticos de interpolación. Los métodos de Interpolación usados en este estudio fueron Polinomial Local (IPL), Distancia Inversa Ponderada (IDW) y Kriging Ordinario (KO).

Como primer paso se realizó el análisis exploratorio de los datos para conocer su distribución por los métodos de Histograma y gráficos de QQPLOT (figuras 5.31 y 5.32)

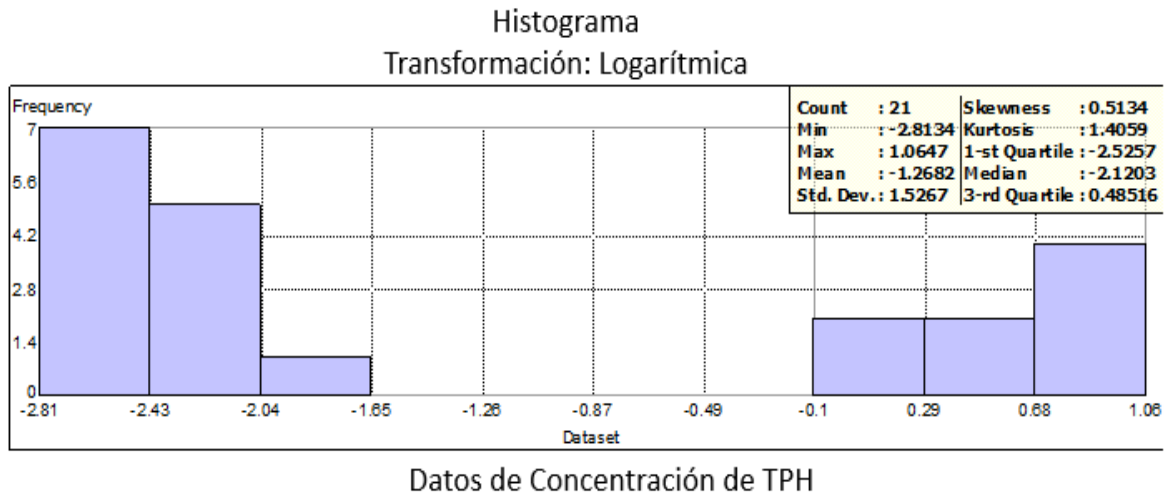


Figura 5.31. Histograma (campana Gaussiana).

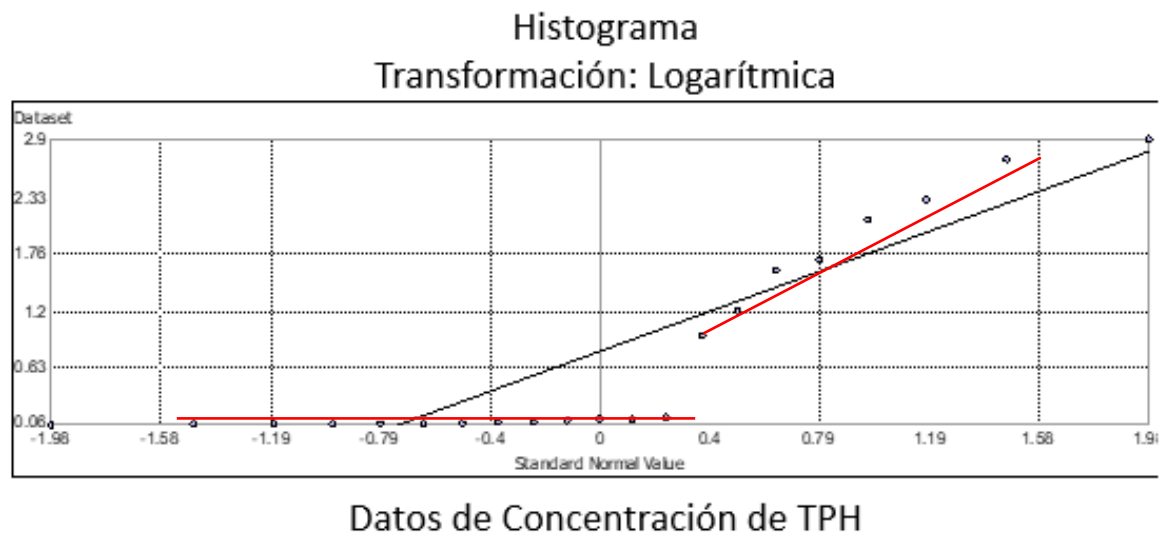
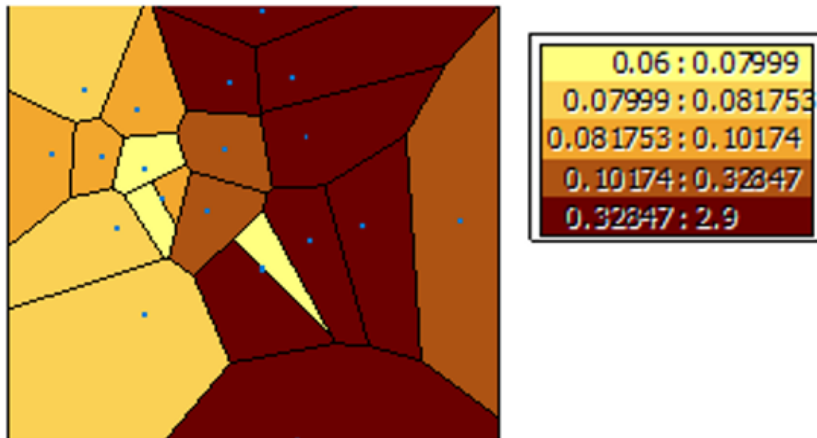


Figura 5.32. Gráfico de QQPLOT.

En la figura (x histograma) se le realizó una transformación logarítmica observando que tiene una simetría positiva, es platicurtica, no cumpliendo en apariencia una distribución normal (Campana Gaussiana), lo mismo sucede para el grafico QQplot (figura 5.32) donde la mayoría de los datos están alejados de la línea recta.

Posteriormente se visualizó la tendencia que presentaban los datos por el método de Voronni (Polígonos de Tissen) (figuras 5.33 y 5.34).

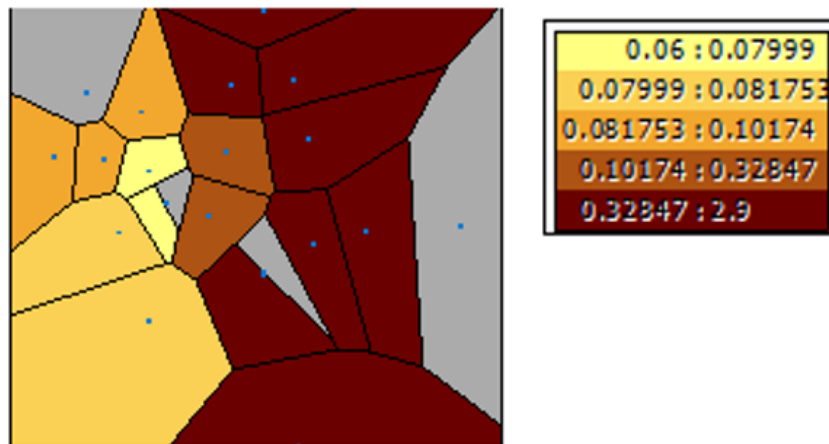
Mapa Voronnoi Tipo: Simple



Datos de Concentración de TPH

Figura 5.33. Mapa de tendencia Voronnoi tipo simple.

Mapa Voronnoi Tipo: Clouster



Datos de Concentración de TPH

Figura 5.34. Mapa de tendencia Voronnoi tipo Clouster.

La figura 5.33 muestra que los valores de TPH o la contaminación más fuerte tiene una tendencia norte sur (color marrón), siendo el lado este donde se presentan los valores más bajos, en el lado oeste también se presenta un color fuerte indicando una concentración alta, pero asociándolo con el mapa de tipo Clouster (Figura 5.34), son concentraciones no con una

precisión de buena calidad, pero en ambos mapas la tendencia es de buena hacia la orientación Norte-Sur.

Para conocer el grado de dispersión de los datos se realizaron los gráficos de Varianza (figura 5.35 y Covarianza (Figura 5.36).

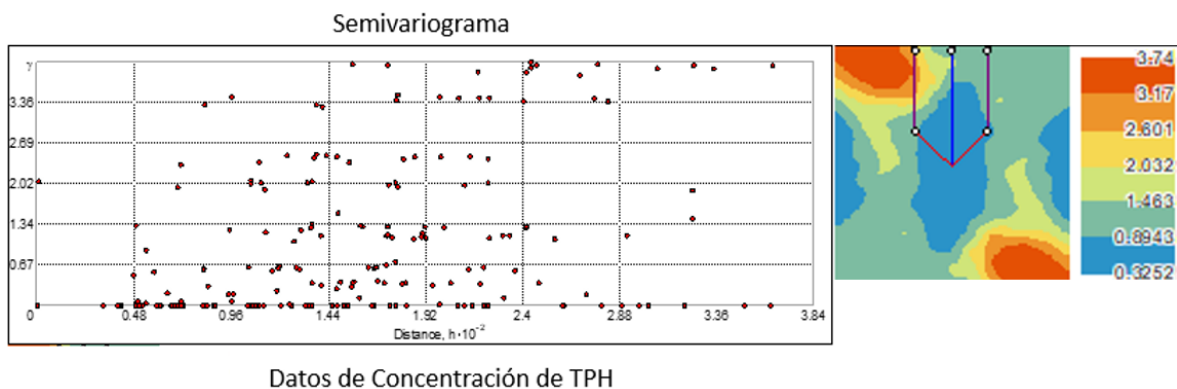


Figura 5.35. Varianza de la concentración de TPH

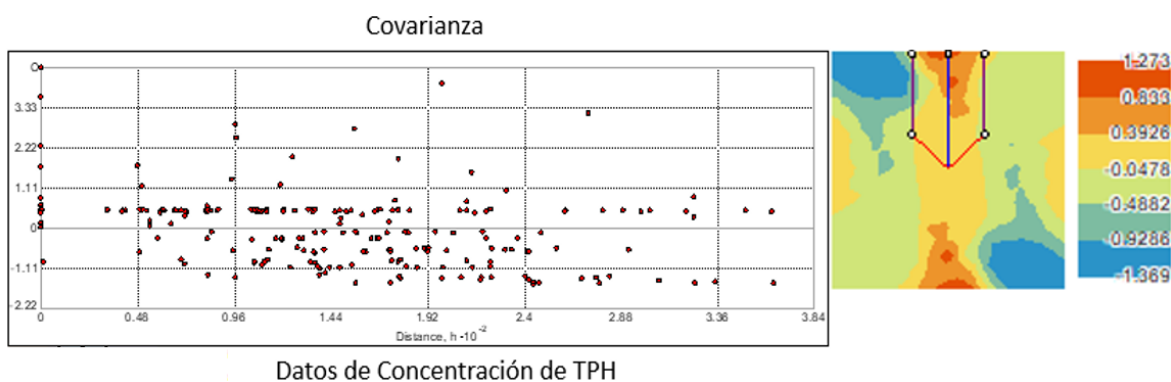


Figura 5.36. Covarianza de la concentración de TPH

El análisis cualitativo multivariado estableció correlaciones entre las concentraciones de HTP en el suelo. El calculo de la covarianza y la matriz de correlación (semivariograma) se hizo con el fin de analizar el comportamiento del contaminante en el suelo, como se muestra en las figuras 5.35 y 5.36 y de acuerdo a la correlación de Sperman la asociación lineal de toda la concentración de los hidrocarburos en el suelo es una distribución normal, en donde la mayoría de los datos evaluados se encuentran arriba de 1 en el semivariograma y algunos otros datos en 1 y -1 en la covarianza teniendo asociaciones positivas como negativas, además que muy pocos datos no presentan correlación (posicionados cerca del 0) [166]. Esto confirma lo presentado en los mapas de Voronnoi, donde la mayoría donde la mayor toxicidad se encuentra en el área central de la zona, donde la mayoría de los datos están arriba de 1 en el semivariograma y en 1 y -1 para la covarianza. También si se observa el coeficiente

de variación es de entre 0.70 y 0.75 lo que indica que existe una variación moderada [167] lo que indicaría que existe mayor posibilidad de estar influenciado por factores extrínsecos como las actividades humanas, esto lleva a analizar la correlación espacial mediante el índice I de Moran y la función variograma con parámetros óptimos. El índice I de Moran mide la autocorrelación espacial en una escala de -1 (autocorrelación espacial completamente negativa) a 1 (autocorrelación espacial completamente positiva), donde un valor de 0 indica aleatoriedad espacial completa, tomando en cuenta lo mostrado en la covarianza (figura 5.36) indicó que existe una autocorrelación espacial positiva, pero débil [168], esto puede asociarse a que no existe una contaminación puntual, sino que existen otras formas de contaminación, como la irrigación, la dispersión por el aire, por fenómenos naturales, por precipitación (factores extrínsecos) y porque zonas están mas alejadas de un punto de emisión del contaminante.

Por último, se llevó a cabo un muestreo aleatorio a los datos a interpolar para validación, donde se tomaron 80 % de estos para la interpolación y el otro 20 % para la validación (Figura 5.37) donde los que están indicados como entrenamiento son los datos que se interpolaron y los que se escriben como test, son los datos con los que se valida la distribución del contaminante,

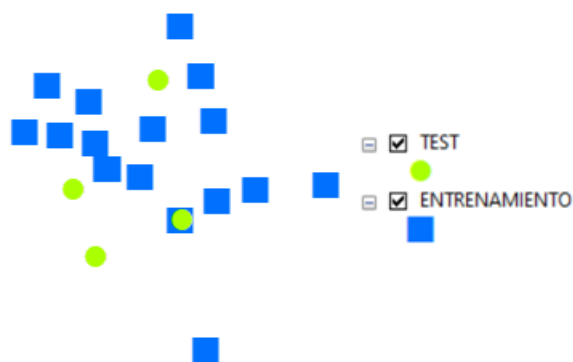


Figura 5.37. Muestreo aleatorio.

Los parámetros de la validación de los modelos se muestran a continuación en las tablas 5.11, 5.12 y 5.13 y figuras 5.38, 5.39 y 5.40.

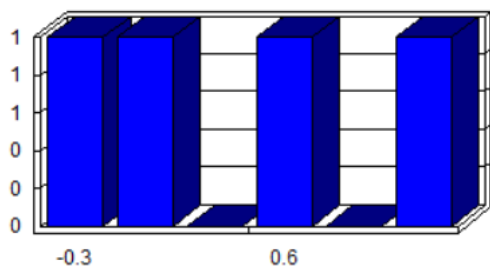


Figura 5.38. Distribución de frecuencia IPL

Tabla 5.11. parámetros estadísticos de IPL

ERROR	ESTADISTICA
Conteo	4
Mínimo	-0.326351
Máximo	1.47193
Suma	2.027146
Media	0.506787
Desviación estándar	0.685532

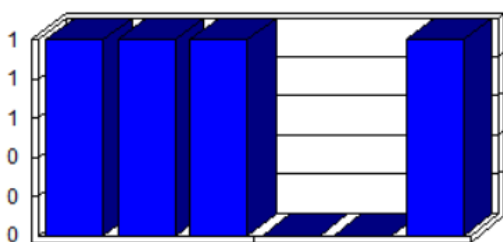


Figura 5.39. Distribución de la frecuencia IDW

Tabla 5.12. parámetros estadísticos de IDW

ERROR	ESTADISTICA
Conteo	4
Mínimo	-0.513727
Máximo	2.024217
Suma	2.12
Media	0.53
Desviación estándar	0.94

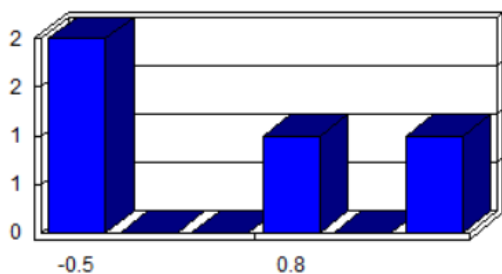


Figura 5.40. Distribución de la frecuencia

Kriging

Tabla 5.13. parámetros estadísticos de Kriging

ERROR	ESTADISTICA
Conteo	4
Mínimo	-0.538304
Máximo	2.020624
Suma	2.296503
Media	0.574126
Desviación estándar	1.06

Como se observa en las figuras X como en las tablas X, el modelo de Kriging es quien tiene mejor la desviación estándar, lo que lo indica que existe una mejor distribución y validación con los valores predichos. Siendo el modelo IPL el de mayor desviación (tabla 5.14) y IDW parámetros cercanos a 1 (tabla 5.15), lo que también lo hace un buen modelo.

Finalmente, la distribución de la contaminación por hidrocarburos por los métodos IPL, IDW y Kriging se muestran en las figuras 5.41, 5.42 y 5.43.

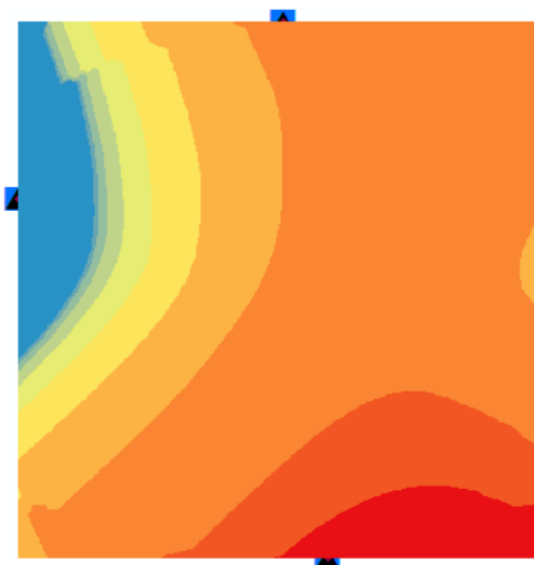


Figura 5.41. Modelo por método Interpolación Polinomial Local (IPL)

Tabla 5.14. Parámetros de error

Errores de Predicción	(IPL)
MUESTRAS	17 DE 17
MEDIA	0.05788004
ERROR CUADRATICO MEDIO	1.066
MEDIA ESTANDARIZADA	0.083492
ERROR CUADRADO MEDIO ESTANDARIZADO	1.546731
ERROR ESTÁNDAR PROMEDIO	0.984538

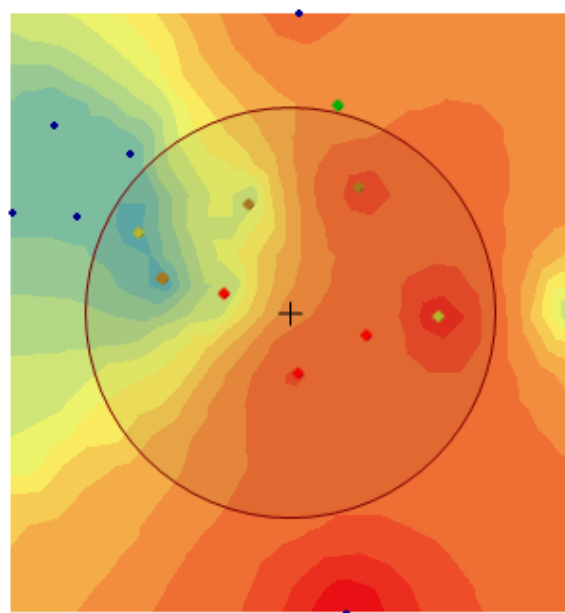


Figura 5.42. Modelo por el método de Distancia Inversa Ponderada (IDW)

Tabla 5.15. Parámetros de error

Errores de Predicción	IDW
MUESTRAS	17 DE 17
MEDIA	-0.1718598
ERROR CUADRATICO MEDIO	0.8583938
MEDIA ESTANDARIZADA	0.06254368
ERROR CUADRADO MEDIO ESTANDARIZADO	1.287319
ERROR ESTÁNDAR PROMEDIO	0.828763

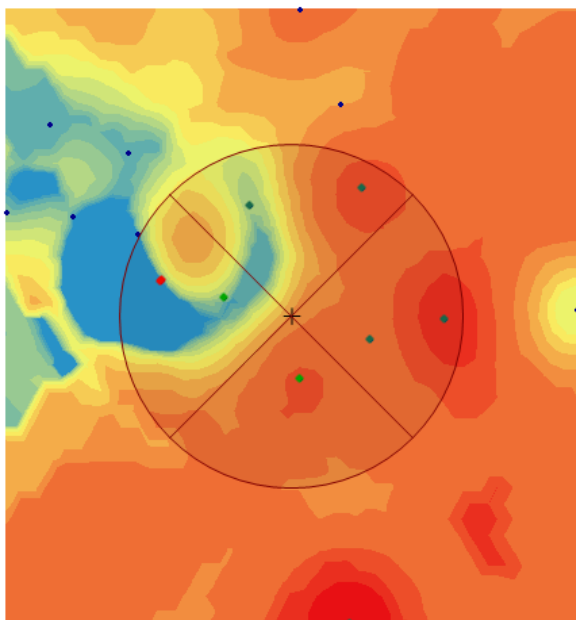


Figura 5.43. Modelo por el método de Kriging.

Tabla 5.16. Parámetros de error

Errores de Predicción	Kriging
MUESTRAS	17 DE 17
MEDIA	0.01564345
ERROR CUADRATICO MEDIO	0.8471581
MEDIA ESTANDARIZADA	0.05224578
ERROR CUADRADO MEDIO ESTANDARIZADO	1.192873
ERROR ESTÁNDAR PROMEDIO	0.7992765

Como se observa en la figura 5.41, que es el modelo de interpolación polinomial local, la distribución del contaminante (TPH), se proyecta de una forma robusta, donde los colores rojo y naranja intenso indican las mayores concentración, lo mismo pasa con el método de IDW (figura 42) y Kriging (figura 5.43), con la diferencia que la escala de colores no es robusta, es de una manera degradada pero de misma forma indicando que los colores fuertes (rojo y naranja) son donde se concentran las mayores concentraciones de contaminante, y los colores débiles (verde y amarillo) indican valores menores de concentraciones. Sin embargo tanto el modelo de Kriging como el de IDW, se aprecia una mejor distribución y si se comparan los parámetros de error en los tres modelos (tabla 5.14, 5.15 y 5.16) quien tiene menor ajuste es el método de IPL teniendo un error cuadrático medio de 1.06, mientras que IDW de 0.85 y Kriging de 0.84 y que de acuerdo a estos valores quien tiene mejor ajuste de predicción es el modelo por el método Kriging, además tiene los valores más bajos en los demás parámetros, se ha demostrado que para la interpolación de contaminantes se pueden utilizar los métodos de IDW, función de base radial, polinomial global y Kriging, y quienes presentaron mínimos errores fueron base radial y Kriging [169], también se ha utilizado el método de polígono de Thissen (TP), Kriging Ordinario y simulaciones gaussianas secuenciales encontrando que Kriging era un mejor estimador de la media y más avanzado

en comparación con los otros dos métodos. Sin embargo, resultó que las simulaciones gaussianas tienen el mismo poder que Kriging, pero este permitió calcular un valor fiable de las probabilidades de superar los límites reglamentarios de la contaminación [170], dentro de los errores de predicción se encontró que IDW es mayor con ponderaciones altas donde valores altos y bajos se cruzan mientras que el error de predicción es menor cuando los valores altos (o bajos) agregan la distribución, para el caso del modelo de base radial si la tendencia de concentración de contaminantes en la ubicación prevista es consistente con los puntos conocidos en su vecindad, la precisión de la predicción es mayor. IDW es adecuado para adaptarse a superficies curvas más drásticas, mientras que RBF es más efectivo para superficies curvas relativamente suaves y Kriging es razonable para superficies curvas sin valores atípicos locales [171] teniendo una similitud con lo encontrado en los resultados obtenidos por Kriging dentro de este estudio, no se encontraron valores atípicos de concentración, los valores estaban entre los 0.08 a 2.9 mgL⁻¹, este método tiene el enfoque de validación cruzada del mínimo error cuadrático medio, así como el valor más alto de R² para la interpolación [172] lo que para este caso también fue un excelente predictor de distribución de los hidrocarburos. En la figura 5.44 se muestra el mapa del error estándar de la predicción por el método Kriging.

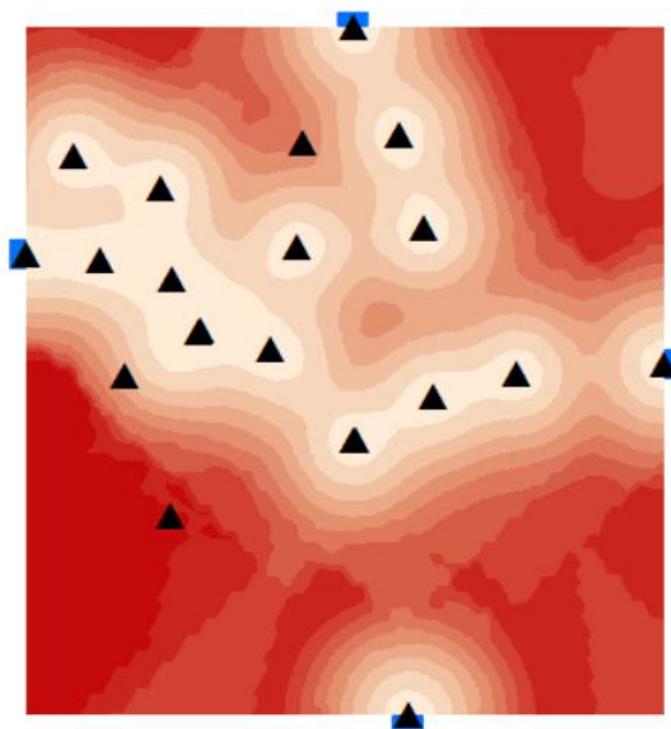


Figura 5.44. Mapa del error estándar de la predicción método Kriging.

El mapa del error estándar de predicción (figura 5.44), indicó que los valores predichos con mayor exactitud son aquellos que se encuentran dentro del color claro (blanco) y aquellos donde se presenta un color fuerte (rojo) son valores donde la predicción no es tan fiable, sin embargo, aumentando el muestreo puede ir aumentando la exactitud de la predicción para zonas más extensas. Por lo tanto, el área donde existe una mejor correlación de los datos es en el centro y en dirección norte-sur.

En las figuras 5.44, 5.45 y 5.46, se muestra la distribución del contaminante por los tres métodos de predicción en el área de estudio.

Como se observa en la figura 5.45 el modelo IPL está más limitado en área y no cubre el total de la zona, mientras que el modelo IDW (Figura 5.46) abarca toda la zona, pero no tiene una buena correlación y distribución de los datos, como lo es el modelo Kriging (Figura 5.47) abarcando toda el área y delimitando con mayor precisión las altas concentraciones del contaminante y la tendencia que lleva.

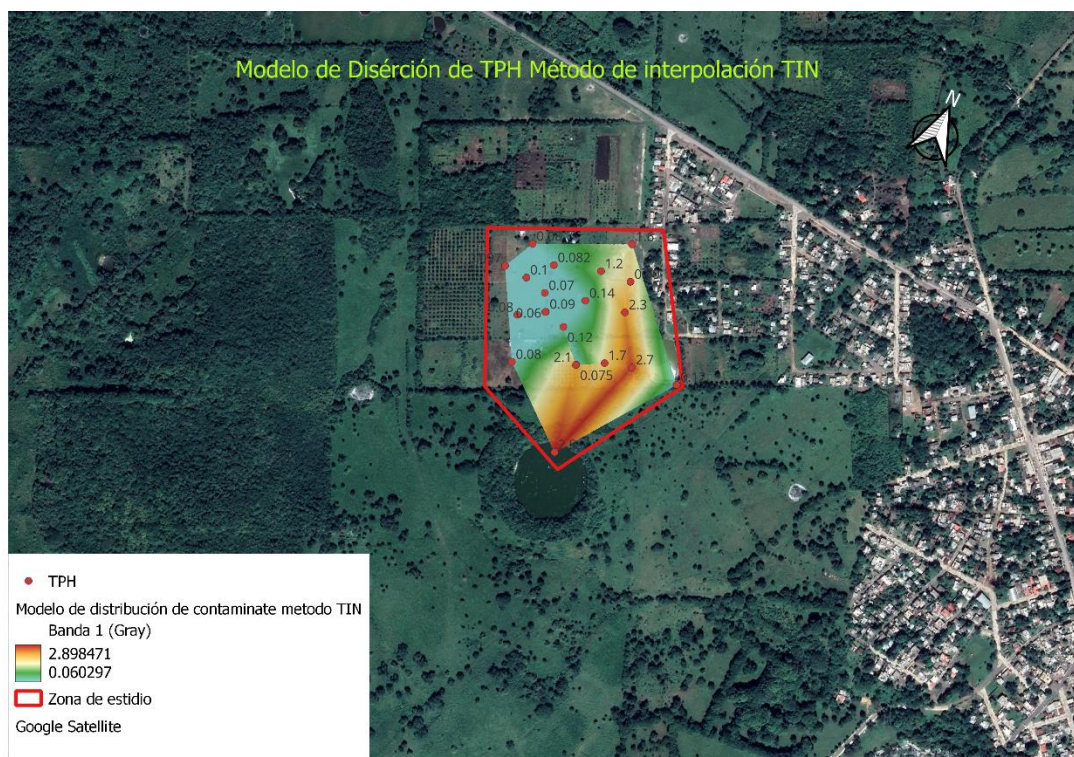


Figura 5.45. Distribución del contaminante por el método IPL.

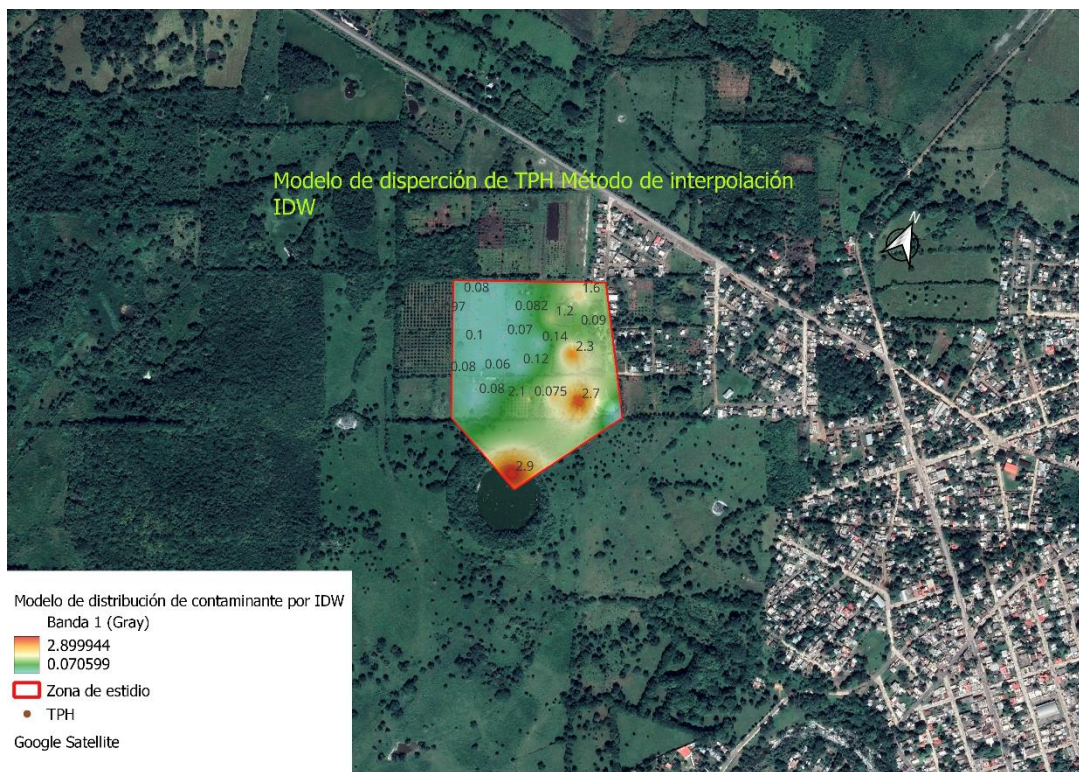


Figura 5.46. Distribución del contaminante método IDW.

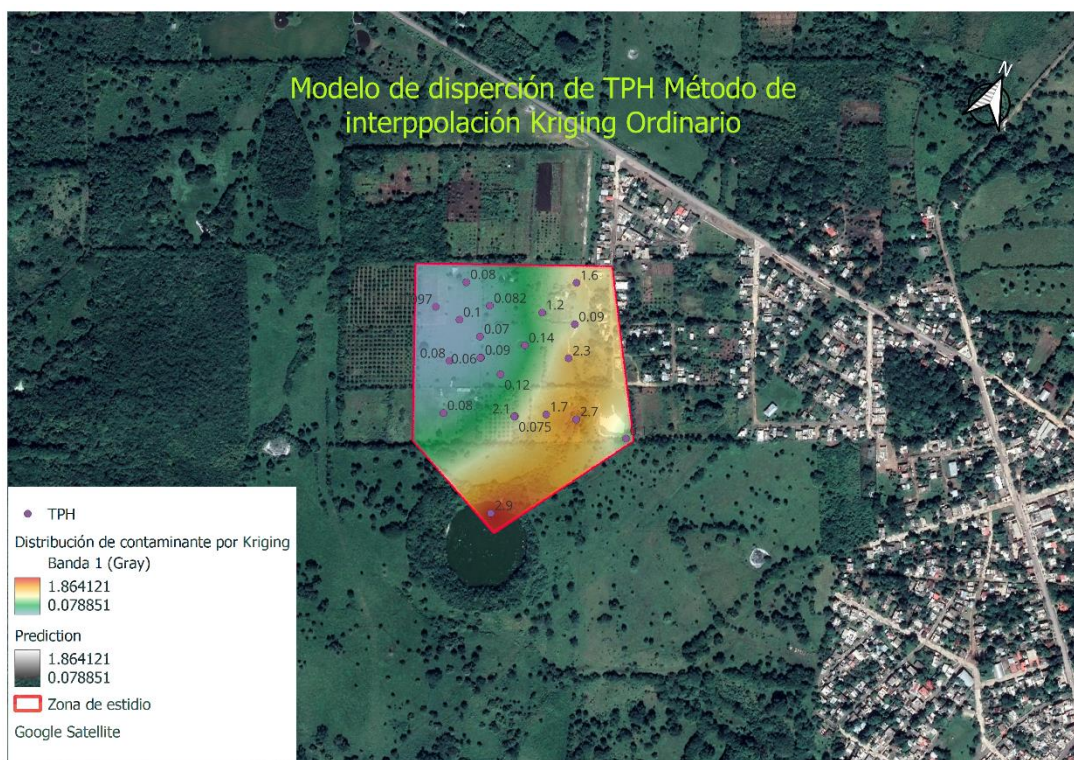


Figura 5.47. Distribución de contaminante por el método de Kriging ordinario.

De acuerdo con los resultados obtenidos se determinó que el modelo de distribución por el método de Kriging fue el mejor, derivado a que presentó mayor cobertura y menor error cuadrático medio. Este es el método de interpolación más conocido y utilizado para producir semivariogramas que cuantifican la variación espacial de una variable aleatoria regionalizada, establecida como (Armstrong 1998):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(X_i) - Z(X_i + h)]^2$$

Donde:

$\gamma(h)$: Es un semivariograma que mide la variabilidad media en el intervalo h entre los puntos X y $X + h$.

$N(h)$: Es el número de pares de puntos de muestra en h .

$Z(X_i)$ y $Z(X_i + h)$: Son los valores de muestreo de la variable Z separado por h .

La variabilidad espacial de los PAH's en el suelo fue interpolada según lo descrito por el método de Kriging ordinario acoplado la ecuación:

$$Z^*(X_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot Z(X_i)$$

Donde:

$Z^*(X_0)$: Es la concentración de HAP's predicha en la ubicación X_0 .

$Z(X_i)$: Es la concentración de HAP's medida en la ubicación X_i .

λ_i : Es el peso asignado a la observación.

n : Es el número de observaciones.

Los suelos se encuentran en estratificación (horizontalmente) y los HAP's tienden a migrar horizontalmente a través de los fluidos que circulan por capas horizontales relativamente delgadas.

La geoestadística puede proporcionar buena información de los valores en las ubicaciones que no han sido muestreadas y se ha utilizado ampliamente para describir la distribución espacial de contaminantes (metales pesados) y calcular volúmenes de material contaminado [173, 174, 175, 176]. Esto se fundamenta en supuestos fundamentales sobre variables aleatorias donde la distancia entre ubicaciones con concentraciones de contaminantes conocidas se grafica en función de sus similitudes para producir un semivariograma.

Se demostraron que el método de Kriging fue eficaz para la caracterización de evaluación de riesgo, ya que se extrajo una importante información de la distribución del contaminante de un conjunto de datos pequeño [177].

5.14. Cinética de distribución de contaminante.

Con el fin de conocer la concentración de compuestos bencénicos que tiene el suelo, se muestran las siguientes curvas de calibración (figuras 5.48, 5.49, 5.50), donde se determinó por día el contenido de esta sustancia en los tres diferentes tipos de suelo (Figuras 5.51, 5.52 y 5.53), así como los modelos que representan dichas tendencias de la concentración (tablas 5.17, 5.18 y 5.19), además de mostrar los porcentajes de arcilla y conductividad hidráulica que tiene cada muestra, que es importante para entender porque en algunos suelos prevalece mayor concentración y se prolonga por más días la toxicidad.

La conductividad hidráulica se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$K = (7.2 \times 10^{-4}) C^{-2}$$

Donde:

$$K = \text{Conductividad hidraulica del suelo } m * \text{día}^{-1}$$

$$C = \text{Contenido de arcilla entre } 0.01 - 1$$

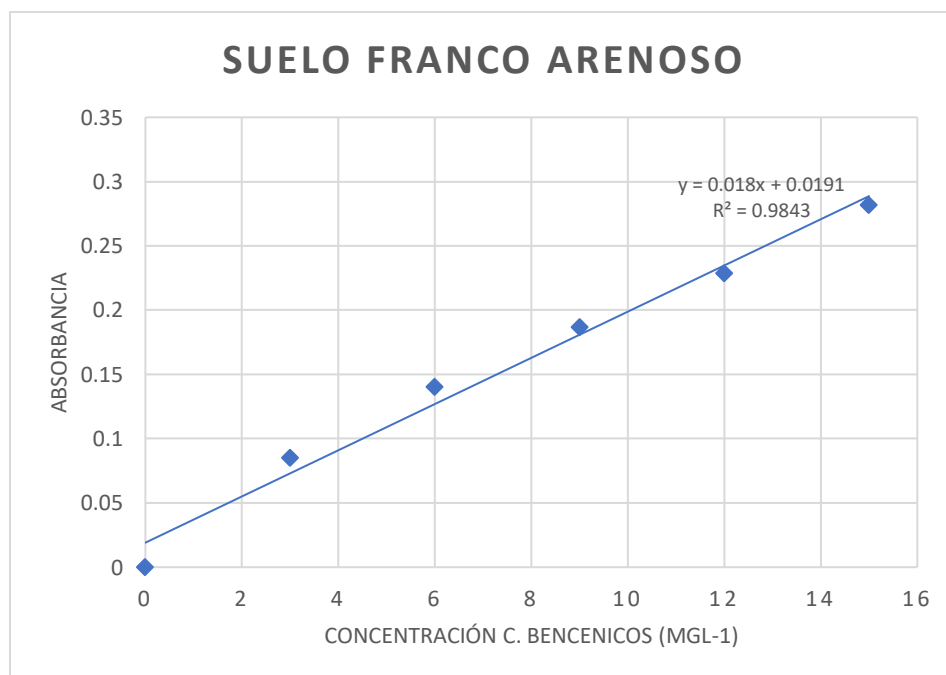


Figura 5.48. Curva de calibración para suelo Franco Arenoso.

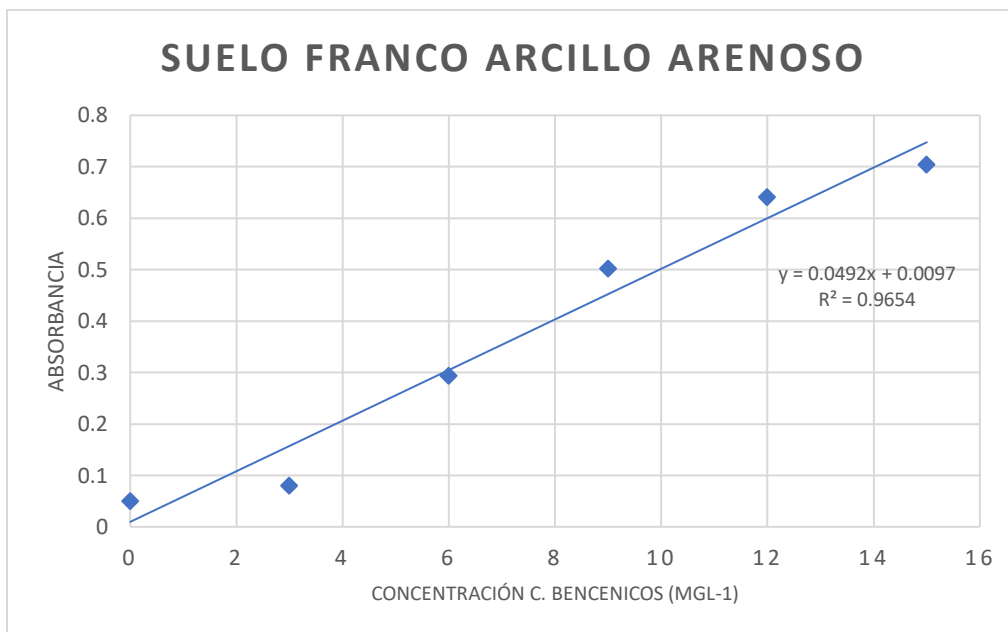


Figura 5.49. Curva de calibración para suelo Franco Arcillo Arenoso.

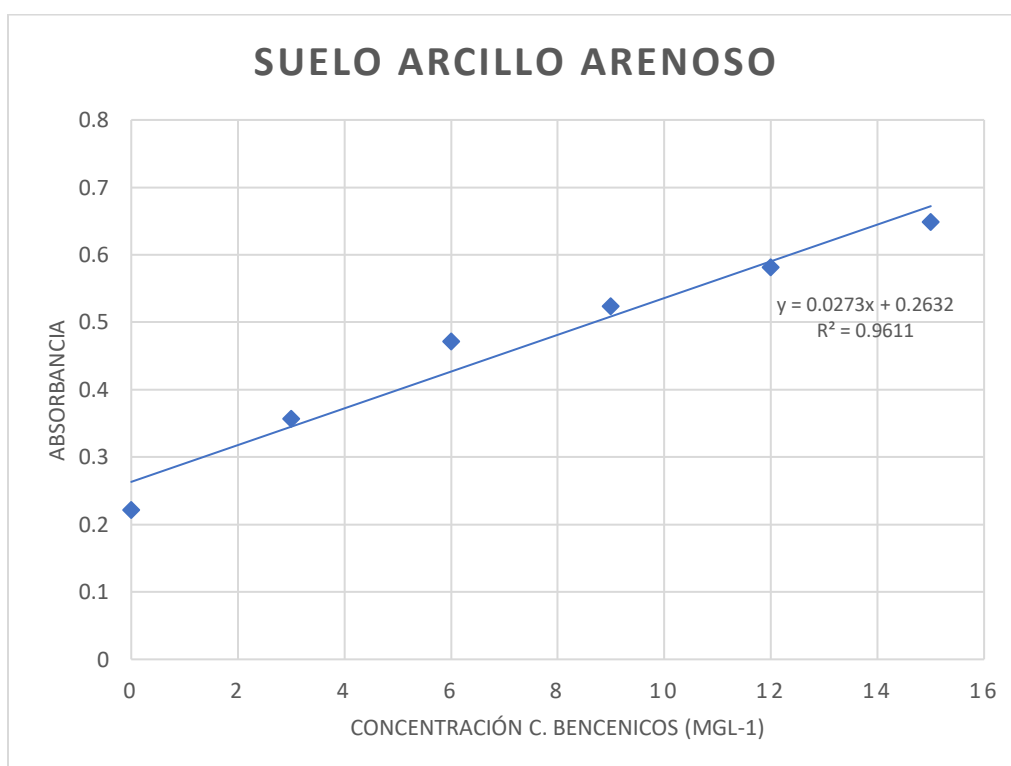


Figura 5.50. Curva de calibración para suelo Arcillo Arenoso.

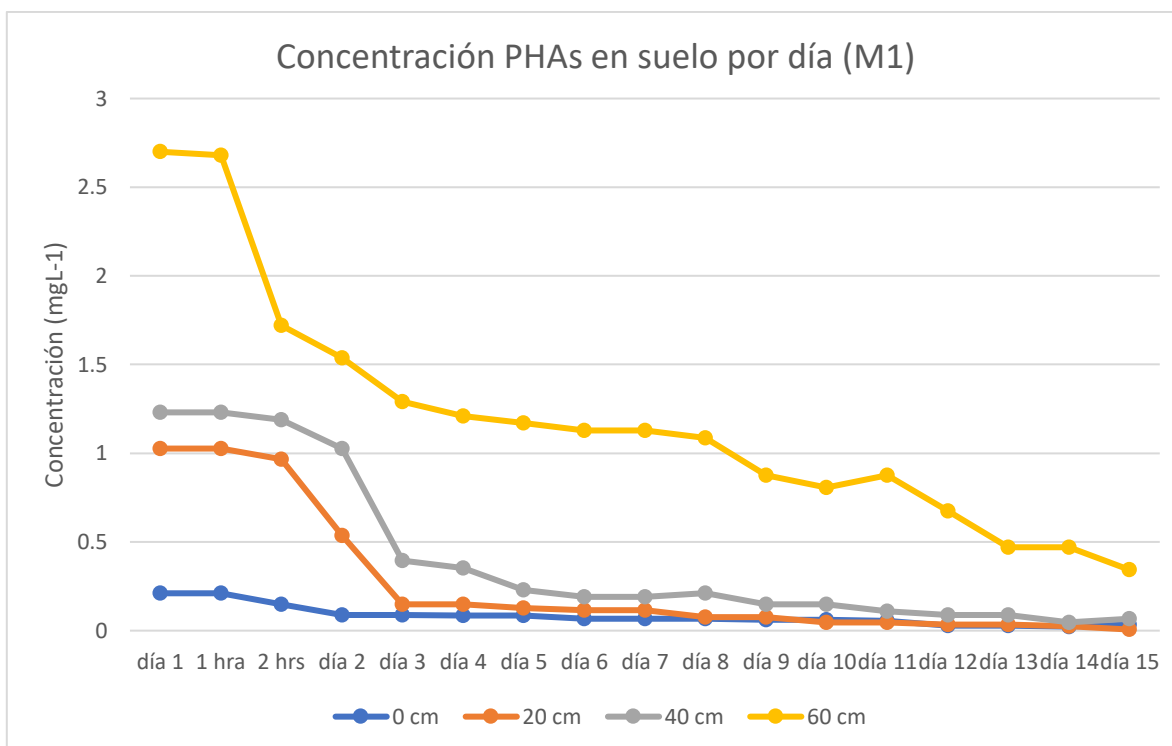


Figura 5.51. Concentración de contaminación de la muestra M1.

Tabla 5.17. Modelos que representan la tendencia de la concentración de los PHA's en M1.

MUESTRA M1

h(cm)	ECUACIÓN	R ²	TIPO DE SUELO	% ARCILLA	K
0	$y = -0.068\ln(x) + 0.2178$	0.9212	F. Arenoso	19	1.33×10^{-9}
20	$y = 0.0083x^2 - 0.2087x + 1.2739$	0.8871	F. Arcillo Arenoso	20	1.32×10^{-9}
40	$y = 0.0087x^2 - 0.232x + 1.5833$	0.9119	F. Arcillo Arenoso	23	1.30×10^{-10}
60	$y = 0.823\ln(x) + 2.8087$	0.941	F. Arcillo Arenoso	29	1×10^{-12}

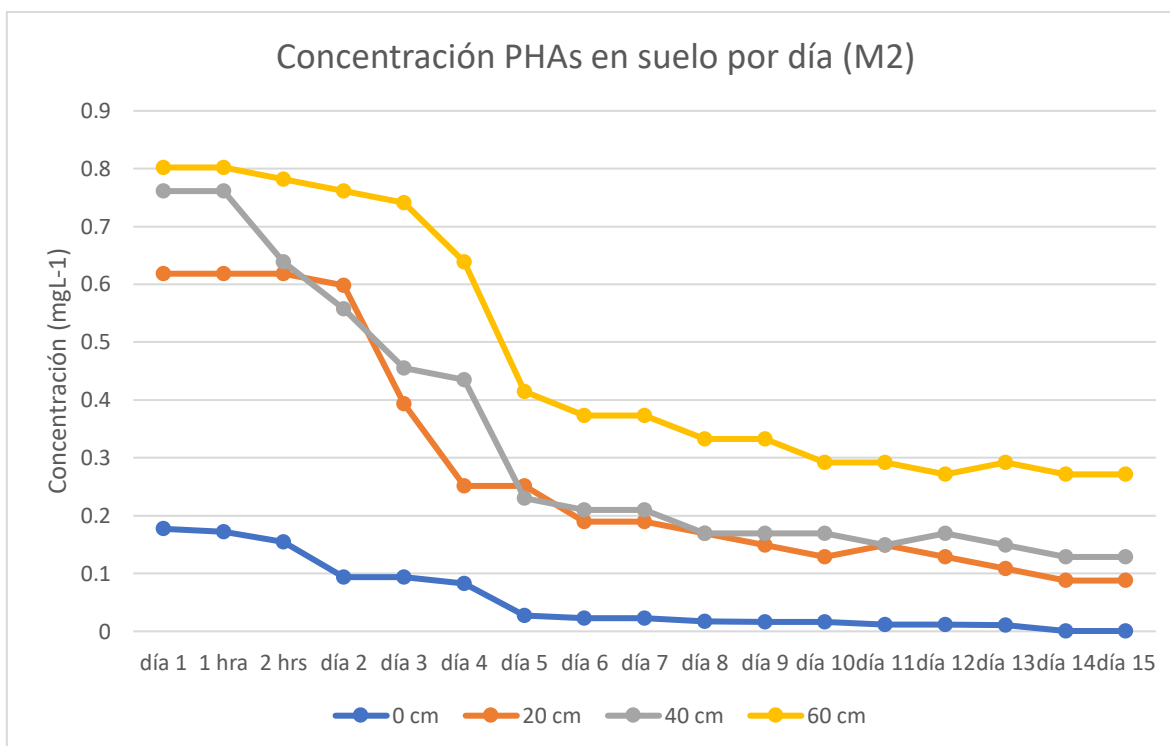


Figura 5.52. Concentración de contaminación de la muestra M2.

Tabla 5.18. Modelos que representan la tendencia de la concentración de los PHA's en M2.

MUESTRA M2					
h(cm)	ECUACIÓN	R ²	TIPO DE SUELO	% ARCILLA	K
0	$y = 0.011x^2 - 0.0314x + 0.2179$	0.9549	Franco Arenoso	18	1.34×10^{-9}
20	$y = 0.0032x^2 - 0.0935x + 0.7882$	0.93	F. Arcillo Arenoso	20	1.32×10^{-9}
40	$y = 0.0042x^2 - 0.1157x + 0.926$	0.968	F. Arcillo Arenoso	23	1.30×10^{-10}
60	$y = 0.0028x^2 - 0.0897x + 0.9914$	0.9226	F. Arcillo Arenoso	34	1.17×10^{-14}

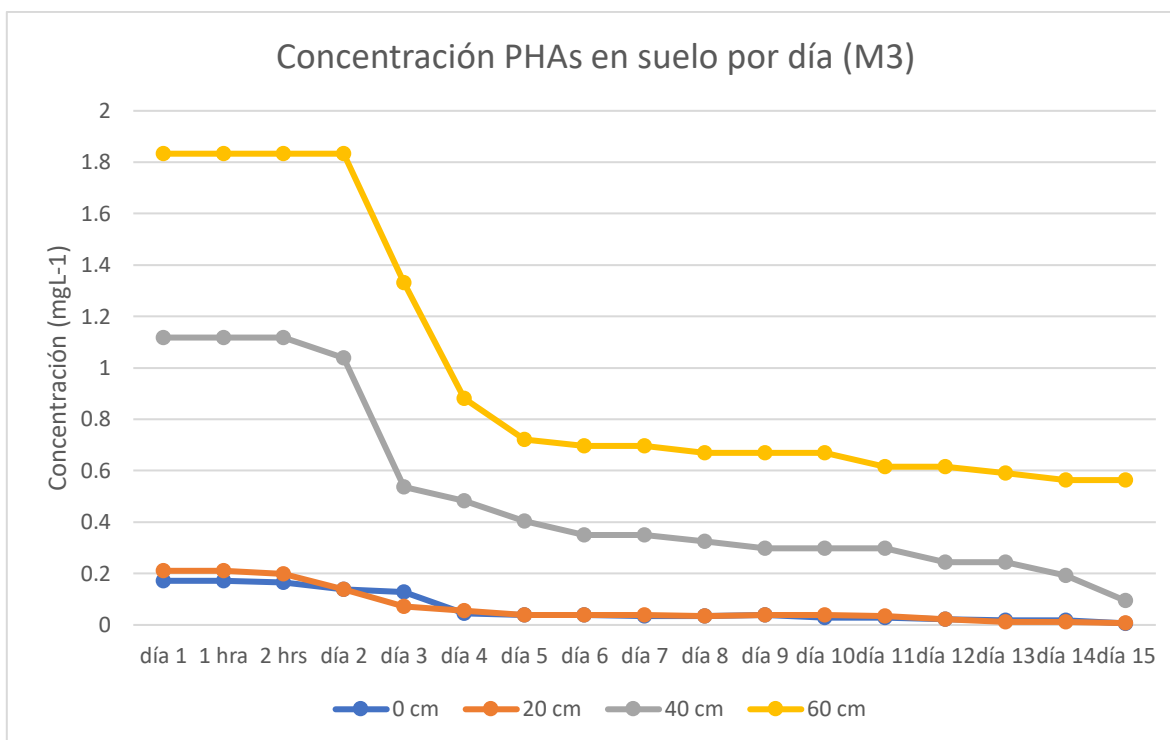


Figura 5.53. Concentración de contaminación de la muestra M3

Tabla 5.19. Modelos que representan la tendencia de la concentración de los PHA's en M3.

MUESTRA M3

h(cm)	ECUACIÓN	R ²	TIPO DE SUELO	% ARCILLA	K
0	$y = 0.001x^2 - 0.0287x + 0.219$	0.9107	Franco Arenoso	14	1.00×10^{-8}
20	$y = 0.0013x^2 - 0.0364x + 0.2566$	0.9063	Franco Arenoso	18	1.34×10^{-9}
40	$y = 0.055x^2 - 0.1615x + 1.3784$	0.9057	Arcillo Arenoso	42	1×10^{-15}
60	$y = 0.0094x^2 - 0.2573x + 2.3099$	0.9001	Arcillo Arenoso	51	1×10^{-19}

En las figuras 5.48, 5.49 y 5.50, se muestran las curvas de calibración para cada tipo de suelo encontrado en las 3 muestras, en donde se asoció la absorbancia con una concentración de PHA's, las tres curvas presentan un error cuadrático medio cercano a 1, lo que indica que están cercanas a las concentraciones reales. En las figuras 5.51, 5.52 y 5.53, se muestran los resultados obtenidos de la contaminación que se realizó en laboratorio, encontrando que, para las 3 muestras, el mayor pico de contaminación es en el día uno y que M1 y M2 posterior a 2 horas de contaminación hubo un cambio significativo en la concentración, en M1-60 cm la

concentración fue de 2.8 mgL⁻¹ a 1.7 mgL⁻¹, M2 a 40 cm paso de 0.8 mgL⁻¹ a 0.55 mgL⁻¹, este cambio drástico puede asociarse a la volatilidad de las fracciones aromáticas, ya que existen estudios donde reportan que fracciones aromáticas de uno a dos anillos, son rápidos de volatilizar y biodegradar, por su bajo peso molecular [178], así como también al contenido de partículas de arena, debido que entre más porcentajes de arena existan, mayor será la porosidad en el suelo y la existencia de baja concentración de materia orgánica no favorece a la retención de los contaminantes aromáticos, dando lugar a una lixiviación [179], también se ha reportado que de acuerdo a las características fisicoquímicas, como porcentajes menores del 39% de materia orgánica, textura arenosa y saturación del 40 a 30 % anual, favorece a la aerobiosis, la desorción y una tasa alta de degradación [180], se conoce que en un estudio de laboratorio en los primeros 5 minutos posteriores a la contaminación existieron cambios significativos de 6.3 mgL⁻¹ a 0.5 mgL⁻¹, con un límite de cuantificación de 0.27 a 0.48 mgL⁻¹ sobre suelos arenosos [181], por otro lado también se observa en las tres muestras que existieron tipos de suelo donde prevaleció la contaminación M1, M2 y M3 a profundidades a partir de 40 a 60 cm, donde existen mayores porcentajes de arcilla, se puede apreciar que tuvieron cambios significativos hasta el día 3 y 4, donde para el caso de M1 a 60 cm fue de 2.7 a 1.5 mgL⁻¹, M2 a 40 y 60 cm fue de 0.8 a 0.6 mgL⁻¹ y M3 a 40 cm de 1.2 a 1 mgL⁻¹ y a 60 cm de 1.8 a 1.4 mgL⁻¹ respectivamente, siendo solo un 0.2 de diferencia, la permeabilidad reducida de la arcilla siempre da como resultado canales estrechos para el transporte de agua y contaminantes favoreciendo a una adsorción de los mismos [182], cuando el hidrocarburo entra en contacto con suelos arcillosos, reduce a un más la permeabilidad y altera la composición y el metabolismo de las comunidades microbianas persistiendo por tiempos más prolongados en el suelo-subsuelo [183]. La textura es un factor importante que juega un papel en la retención de contaminantes y, en general los suelos de textura fina tienen una mayor capacidad de adsorción en comparación con suelos de textura gruesa, porque la fracción de arcilla tiene una mayor área de superficie y reactividad superficial [184], suelos franco-arcillosos tienen una mayor capacidad de adsorción en comparación con suelos franco-arcillo arenosos debido a una mayor afinidad [185]. Es por eso por lo que para las 3 muestras estudiadas donde existe mayor concentración de PHA's es a partir de los 40 cm de profundidad, hasta 60 y 80, en donde los porcentajes de arcilla son mayores, así como también favoreciendo a que estén por más días, en comparación con los suelos franco-

arenosos y franco arcillosos que para el día 3 la tendencia fue decrecer bruscamente. En contraste con los suelos arcillo arenosos (porcentajes de arcilla mayores del 40%) que mostraron una resistencia a la degradación, biodegradación y volatilización que para los días 15 y 16 mostraban concentraciones de 1 mgL⁻¹.

Destacando que el límite máximo de contaminación para suelos franco-arenosos y franco arcillo arenosos fue de 15 días y que para suelos arcillo arenosos fue de 32 días.

La relación de la conductividad hidráulica con los porcentajes de arcilla es proporcional, entre mayores sean los porcentajes de arcilla, menor es la conductividad hidráulica. Esta propiedad describe el movimiento del agua y los contaminantes en el suelo saturado o no saturado, con contenido de flujo constante en el tiempo y, por lo tanto, a menudo se prefiere como una medida del movimiento de un fluido o la porosidad del suelo [186], también desempeña un papel crucial en las prácticas de ingeniería agrícola y ambiental, que incluyen la gestión de los recursos hídricos, la conservación del suelo, el diseño del riego y a la migración de contaminantes [187]. La conductividad hidráulica está fuertemente influenciada por la proporción, el tamaño de grano y la conectividad de los espacios vacíos entre los agregados del suelo, en los cuales los poros más grandes o macroporos tienen un efecto desproporcionado en la velocidad del flujo [188]. De acuerdo a lo que se observa en las tablas 5.17, 5.18 y 5.19, los suelos que tienen una menor conductividad hidráulica, son aquellos en donde los porcentajes de arcilla fueron mayores, esto tiene un repercusión directa en las profundidades de 40 a 60 cm en los suelos M2 y M3, en donde la mayoría de plantas agrícolas se desarrollan, al tener esa baja conductividad quiere decir que los PHA's quedarían retenidos a esos niveles, dañando el proceso de cultivo, así como la estructura del suelo, pero a su vez favorece a que estos contaminantes no avancen a mayor profundidad y lleguen a los mantos freáticos, debido a que se encontró que se utiliza la arcilla como revestimiento para evitar la migración de lixiviados a los suelos subyacentes y a las aguas subterráneas, esto por poseer baja conductividad hidráulica [189]. Las arcillas blandas naturales tienen una baja conductividad que va de 10^{-8} a 10^{-9} m/s [190], para este caso de estudio solo fue encontrada para M3 a 0 cm, las demás muestran salieron a un más bajas, pero es asociado a más componentes del suelo. Eliminar los hidrocarburos atrapados dentro de suelos con baja K es un desafío porque es un suelo con textura arcillosa con una propiedad de difusión inadecuada para entregar agentes de remediación, además la transferencia de masa en la matriz de suelo

arcilloso obstaculiza significativamente la eficiencia de algún tratamiento [190], también se encontró que esta propiedad puede disminuir aún más cuando existe una contaminación por hidrocarburos, donde las fracciones de estos ingresan entre los microporos, alterando la permeabilidad y la interconexión de las partículas [191], esto podría asociarse con los valores de K que se encontraron en la mayoría de los suelos, que están por debajo de los valores estándar, donde las fracciones aromáticas (PHA's) estarían subyaciendo sobre la permeabilidad de los suelos. Entonces la persistencia de estos contaminantes por más días en los suelos correspondientes a arcillosos (M1 a 60 cm, M2 y M3 a 60 y 60 cm), fue propiamente por tener esta textura fina, por la alta capacidad de retención y baja permeabilidad a consecuencia de la K.

De acuerdo con la tendencia de la concentración de los PHA's en el suelo (Figuras 5.51, 5.52 y 5.53) son modelos del tipo polinomial a excepción de una logarítmica (M1 a 0 cm) y esto asociado a los porcentajes mayoritarios de fracciones de arena. Estas tendencias podrían asociarse a regresiones lineales multivariantes, donde se supone una relación lineal entre un conjunto de variables de entrada como son los parámetros de la calidad del suelo (textura y conductividad hidráulica) y la variable objetivo que es el indicador de la calidad del suelo (concentración de contaminante), basándose en las matemáticas polinomiales (mínimos cuadrados) [192], se conoce que modelos polinómicos se utilizan para realizar el mapeo de distribución espacial de contaminante como lo es (interpolación polinómica local), donde utiliza solo puntos en el vecindario predefinido para que coincida con el orden polinomial específico, donde no se ocupan muchas variables [193], en este caso, para estos modelos se involucró la concentración de los PHA's, así como los días evaluados, y como variables independientes los porcentajes de arcilla y conductividad hidráulica, por lo cual el comportamiento de tendencia solo se asoció a los porcentajes de textura encontrados y los valores de K para cada submuestra.

Los modelos cinéticos de la concentración de contaminantes VS días, según lo discutido estaría definido, por los porcentajes de textura del suelo (contenido de arcilla), Conductividad hidráulica (que involucra a la porosidad y permeabilidad), cantidad de contaminante vertido y la concentración que prevaleció por día. Para todos los modelos el R^2 medio fue cercano a uno, lo que puede asociarse a una buena correlación de los datos.

Conclusiones.

De acuerdo con los resultados obtenidos y después de una rigurosa discusión se determinó lo siguiente:

Para el suelo muestreado y sin contaminar, se encontró que la textura fue del tipo franco arenoso, franco arcillo arenoso y arcillo arenoso, el cambio textural fue asociado a las concentraciones de arcilla a profundidad, teniendo una relación de a mayor profundidad, mayor es el contenido de arcilla, lo que sugiere que fueron depósitos de sedimento del tipo sedimentario, con una deposición suave en estas zonas bajas, de acuerdo a las normas oficiales mexicanas de propiedades fisicoquímicas del suelo, presenta una porosidad general que oscila entre el 0.7 a superficie, donde existe mayor contenido de arena y de 0.4 a 0.5 en profundidad donde el aumento de arcilla prevalece, estableciendo que las partículas de arcilla reducen la porosidad debido a que se meten entre los poros que existe entre las arenas, reduciendo la capacidad de aireación, siendo directamente proporcional a la profundidad (a mayor profundidad, menos capacidad de aireación). Según la norma oficial para la calidad de suelo establece que la densidad de estos es de 2.3 a 2.5 gr/cm³, y que fueron encontrados para las 3 muestras estudiadas oscilando de 2.4 a 2.3 gr/cm³. Con los resultados de FTIR se determinó que la composición mineralógica es la habitual de los suelos.

La muestra de agua del vertedero demostró ser altamente toxica, debido a los compuestos bencénicos encontrados, asociados a hidrocarburos aromáticos policíclicos denominados PHA's, los elevados contenidos de sal, similares a los del agua del mar, es debido a que en el vertedero aparte de desechos post producción, depositan el agua congénita que se extrae de un sistema petrolero, denominándose como congénita, a aquella agua de mar de periodos geológicos anteriores atrapada en los poros de la roca almacén que contiene al hidrocarburo en el subsuelo.

Una vez que el agua del vertedero fue depositada sobre las muestras de suelo se observó que el suelo cambio su estado de alcalino a muy fuertemente alcalino, y su salinidad aumento un 800% atribuyéndose a la alta concentración de salinidad del agua congénita, así como el aumento que sufrió la conductividad, esta ultima su máximo aumento fue en el día 1y en un periodo de 6 días comenzó a descender, esto debido a la evaporación que tuvo el agua, así como la cristalización de la sal, para el día 16 la conductividad estuvo en para metros

normales. La Densidad del suelo aumento, debido a los compuestos de hidrocarburo que fueron depositados en los poros del suelo, estos compuestos pudieron ser fracciones aromáticas, asfaltenicas o saturados o algunos metales pesados que se forman al momento de generarse el hidrocarburo, en el día 17 la densidad disminuyo 0.3 puntos de la densidad real, asociándose a la volatilización de estos compuestos, así como la biodegradación que las bacterias realizan sobre estos contaminantes.

Mediante FTIR también se observó como el espectro de los hidrocarburos se adhiere al suelo teniendo una reducción de los espectros de la composición del suelo, asociado a lo descrito en porosidad que fracciones de otros compuestos pueden depositarse entre los poros, en este caso, fueron los compuestos alifáticos y alquinos que componen al hidrocarburo, generando así que los estiramientos de los componentes del suelo se redujeran.

Los cambios en las propiedades físicas del suelo, se asociaron directamente con al agua proveniente del vertedero. En donde la contaminación prevaleció por más tiempo fue en aquellas muestras donde los contenidos de arcilla fueron más altos, debido a que una característica que tienen estos materiales es su capacidad de absorción y baja conductividad hidráulica, lo que hace que los PHA's permanezcan por más días, debido a la capacidad de retención, como se describió anteriormente los porcentajes de arcilla fueron más significativos a profundidad lo que establece que el mayor foco de contaminación es a partir de los 40 a 60 cm, y es ahí donde la mayoría de los cultivos, procesos fisicoquímicos y biológicos se desarrollan, poniendo en riesgo la integridad de toda el área de estudio.

La concentración de los compuestos bencénicos (PHA's) en el agua del vertedero fue de 60 mgL⁻¹ y fue la base para los modelos cinéticos de concentración, los niveles máximo de contaminación fueron después de 2 hrs, los suelos con textura mayormente arenosa muestra M1 y M2 en 20 y 40 cm tuvieron una concentración de 0.2 a 0.4 mgL⁻¹, caso contrario para muestras ricas en arcilla como M2 a 60 cm y M3 a partir de 20 a 60 cm, los valores fueron altos que van de 1 a 1.83 mgL⁻¹, entendiendo que es debido a los porcentajes de arcilla a esas profundidades, pero que debido a la conductividad hidráulica mayor que existía en la superficie pudieron depositarse en estas zonas, el pico de mayor toxicidad de observo en los primero 5 días, para que posteriormente la tendencia de la concentración fuera decreciendo hasta el día 16 que los suelos franco arenosos registraron concentraciones menores de 0.0005 mgL⁻¹ , para los suelos arcillo arenosos en el día 16 siguió existiendo concentraciones por

arriba de los 0.3 mgL⁻¹, y hasta para el día 34 llegar a los 0.0003 mgL⁻¹, lo que indico que resistió más el contaminante en esos suelos debido a la baja conductividad hidráulica y que la aeración es poco presente, favoreciendo las condiciones para que se absorba en el subsuelo. En los suelos arenosos la contaminación podría lixiviarse en periodos de 15 días, caso contrario para los suelos arcillosos que podría ser hasta de un mes o más si estuvieran a mayor profundidad, para suelos con alta porosidad el pico de mayor toxicidad son los primeros 5 días, decayendo esta toxicidad para el día 15, siempre y cuando estén cerca de la superficie y que no se interrumpan los procesos fisicoquímicos, ni biológicos, a partir de la observación de estos días se pudieron obtener modelos de concentración, donde en suelos ricos en arena fueron de tipo logarítmico y polinómicos de segundo grado aquellos que son arcillo arenosos. Esto se comprobó con la conductividad hidráulica para cada submuestra, siendo los suelos que presentaron menor valor los arcillosos, asociándose el por qué estos les prevalece la contaminación.

Las muestras obtenidas en el área de estudio las concentraciones de PHA's oscilaron de 0.08 a 2.7 mgL⁻¹, estas muestras fueron colectadas en una área de 50 m², se interpolaron por diferentes métodos geoestadísticos, como interpolación polinómica local, Kriging Ordinario y ponderación de la distancia inversa, los tres modelos aparentaron ser eficientes sin embargo quien tuvo mayor cobertura y menos error cuadrático medio fue el de Kriging Ordinario, cubriendo el total de los m², y comprobándose con una medición en campo del valor real de la concentración que vario 0.7 respecto a los demás modelos y que no cubrían el total del área de estudio o presentaba mucho suavizamiento, las mayores concentraciones del mapeo se identificaron en una zona baja, donde particularmente existe un canal del vertedero, otras altas concentraciones se ubicaron en partes altas donde el riego con el agua del vertedero se usa y concentraciones bajas a los extremos, sin embargo no quedo ningún área en 0 de concentración, de una manera directa o indirecta el área se contamina, desde el riego, temporadas altas de lluvia que hacen desbordar el vertedero, hasta por el aire cuando las zonas que recubren a este son erosionadas y depositadas en las áreas bajas.

La zona al ser un área petrolera activa puede catalogarse como una contaminación puntual, siendo el vertedero el principal foco de contaminación en la zona de estudio, y seguirá activa hasta que esta zona de deshechos la reubiquen, sin embargo, también existe una contaminación difusa que es propia de la actividad petrolera y de condiciones naturales que

no pueden ser controladas, como la migración del hidrocarburo por fracturas en el subsuelo alcanzando los acuíferos y la intemperie.

Con todos estos análisis, caracterizaciones y modelos, de acuerdo con las normativas de la SEMARNAT, la zona de estudio se clasifica como zona de riesgo potencialmente toxica.

Referencias.

1. López E., Cruz J., Palma D. “Caracterización de las comunidades vegetales en un área afectada por derrames de hidrocarburos”. *Tierra latinoamericana*. Vol. 24. Num. 1, pág. 17-26. 2006.
2. Delgado O., Shevnin V., Ochoa J. Ryjov V., “Geoelectrical characterization of a site with hydrocarbon contamination caused by pipeline leakage”. *International Journal of Environmental Pollution*. Vol. 22, pág. 157-163. 2006.
3. Morway D., Niswonger R., Langevin C., Bailey R., Healy R. “Modeling Variably Saturated Subsurface Solute Transport with MODFLOW-UZF and MT3DMS”. *Ground Water*. Vol. 51. Num. 2, pág. 237-251. 2013.
4. SEMARNAT. “Informe de la situación del medio ambiente en México”, pág. 466-469. 2017.
5. Zhan T., Guan C., Xie H., Chen Y. “Vertical migration of leachate pollutants in clayey soils beneath an uncontrolled landfill at Huainan, China: A field and theoretical investigation”. *Science of the Total Environment*. Vol. 470. Num. 471, pág. 290-298. 2014.
6. Wang Q., Xie Z., Li F. “Using ensemble models to identify and apportion heavy metal pollution sources in agricultural soils on a local scale”. *Environmental Pollution*. Vol. 206, pág. 227-235. 2015.
7. Kim H., Kim S., Kim J., Lee D. “Are the ratios of the two concentrations at steady state in the medium pairs of air-water, air-soil, water-soil, water-sediment, and soil-sediment?”. *Science Of The Total Environment*. Vol. 552, pág. 52-59. 2016.
8. Kim K., Joung J., Lee Y., Lee D. “Ranking surface soil pollution potential of chemicals from accidental release by using two indicators calculated with a multimedia model (SoilPCA)”. *Ecological Indicators*. Vol. 85, pág. 664-673. 2017.
9. Razanamahandry L., Andrianisa H., Karoui H., Podgorsky J., Yacouba H. “Prediction model for cyanide soil pollution in artisanal gold mining area by using logistic regression”. *Catana*. Vol. 162, pág. 40-50. 2018.

10. Zhang H., Ke S., Zhang S., Shao J., Chen H. ““Reactive transport modeling of pollutants in heterogeneous layered paddy soils: a) Cadmium migration and vertical distributions”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 235, pág. 103-114. 2020.
11. Mustafa S., Bahar A., Aziz Z., Darwish M. “Solute transport modelling to manage groundwater pollution from surface water resources”. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 233, pág. 103-113. 2020.
12. Divya A., Shrihari S., Ramesh H. “Predictive simulation of leachate transport in a coastal lateritic aquifer when remediated with reactive barrier of nano iron”. *Groundwater for Sustainable Development*. Vol. 11, pág. 100-112. 2020.
13. Rezapour S., Kouhinezhad P., Samadi A. “Trace metals toxicity in relation to long-term intensive agricultural production in a calcareous environment with different soil types”. *Natural Hazards*. Vol. 100, pág. 551-570. 2019.
14. Guo S., Wu H., Tian Y., Chen H., Wang Y., Yang J. “Migration and fate of characteristic pollutants migration from an abandoned tannery in soil and groundwater by experiment and numerical simulation”. *Chemosphere*. Vol. 271, pág. 129.140. 2021.
15. Badillo. J., Rodríguez R. “mecánica de suelos tomo 1”. Editorial. Limusa. 1er. Edición. 2002.
16. Millar G. “Fundamentos de las ciencias del suelo”. Editorial. Continental S.A de C.V. 1er. Edición. 1982.
17. Bohn H., McNeal B., Connor O. “Química del suelo”. Editorial. Limusa-Noriega. México. 1er. Edición. 1993.
18. Mela P. “Tratado de edafología y sus distintas aplicaciones”. Editorial. Agrociencia. España. 2da. Edición. 1963.
19. Sánchez F., Sánchez S. “El agua y el medio físico del suelo”. Editorial. Centro de edafología y biología aplicada (C.S.I.C). Salamanca, España. 1er. Edición. 1986.
20. Rucks L., García F., Kaplán A., Hill M. “Propiedades físicas del suelo”. Facultad de agronomía universidad de la república. Montevideo-Uruguay. 2004.
21. Porta J., López M., Roquero C. “Edafología para la agricultura y el medio ambiente”. Editorial. Mundiprensa. 3ra. Edición. 2003.

22. Stanley W., Randal S., Graham C., McDaniel P. "Soil Gnesis and Classification". Editorial. Wiley-Blackwell. 6ta. Edición. 2011.
23. Fanning D., Fanning C. "Soil: Morphology, génesis and classification". Editorial. Wiley. 1er. Edición. 2013.
24. Marsall T., HolmesJ., Roce C. "Soil Physics". Editorial. Cambridge University Press. 3ra. Edición. 1996.
25. Thompson L., Troeh F. "Los suelos y su fertilidad". Editorial. Reverte. 4ta. Edición. 1982.
26. Zuñiga F. "Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados". Editorial. Lib-AUDY. 1er. Edición. 1999.
27. Ballesta R. "Introducción a la contaminación de suelos". Editorial. Mundi-Prensa. 1er. Edición. 2017.
28. Rodríguez N., McLaughlin M., Pennock D. "La contaminación del suelo: una realidad oculta". Editorial. FAO. 1er. Edición. 2019.
29. Appelo C., Postma D. "Geochemistry, groundwater and Pollution". Editorial. Balkema Publisher. 2da. Edición. 2005.
30. Gómez L. "Estimación de parámetros de transporte y mecanismos que gobiernan su respuesta frente a la contaminación: caso de estudio de un acuífero poroso clástico". Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. Vol. 68. No. 2, pág. 339-356. 2016.
31. Karkuri H., Molenkamp D. "Analysis of advection, dispersion of pollutant transport throught a layared porous media". Proc. International Conference on Geoenvironmental Enginnnering. Pág. 193-198. 1997.
32. Aguilar, J; Dorronsoro, C.; Galán, E. & Gómez Ariza, J.L. "Los criterios y estándares para declarar un suelo como contaminado en Andalucía y la metodología y técnica de toma de muestras y análisis para su investigación". 1999.
33. Alein C, Bourg M, "Speciation of Heavy Metals in Soils and Groundwater and Implications for Their Natural and Provoked Mobility". Heavy metals. Vol.2, pág. 19-31. 1995.
34. Hang A., Burridge C., "Persistence of metal residues in sewage sludge trated soils over seventeen years". International Journal of Environmental analysis Chemistry. Vol. 39. Pág. 173-177. 1990.

35. Loredó J., Menéndez M., Ordóñez A., Pereira A. y Pendás F. “Ruinas industriales en Asturias: De la prospección de la contaminación a la descontaminación. En: Desarrollo Sostenible en el siglo XXI”. XI Congreso Internacional de Industria, Minería y Metalurgia. Pág. 418- 420. 2002.
36. Brito O., Lema I., García A. “La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México”. Gaceta Ecológica. Vol. 69, pág. 83-92. 2003.
37. Arroyave S., Restrepo C. “Análisis de la contaminación del suelo: revisión de la normativa y posibilidades de regulación económica”. Semestre económico. Vol. 12. No. 3, pág. 13-34. 2009.
38. Filho D.C., Ramalho J.B.V., Spinelli L.S., Lucas E.F., “Aging of in water in crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability”. Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Vol. 396, No. 20, pág. 208-221. 2012.
39. Chow-Pangtay S., "Petroquímica y sociedad", Fondo de cultura económica, México, pág. 41-50. 1998.
40. Liu G., Zhou X., Li Q., Guo G., Zhao L., Wang J. “Spatial distribution prediction of Soil As in a large-scale arsenic slag contaminated site based on an integrated model and multi source environmental data”. Environmental Pollution. Vol. 267, pág. 115-125. 2020.
41. Ghani I., Ahmad S. “Stepwise Multiple Regression Method to Forecast Fish Landing”. Procedia Social and Behavioral Science. Vol. 8, pág. 549-554. 2010.
42. Tao H., Liao X., Zhao D., Gong X., Cassidy D. “Delineation of soil contaminant at a co-contaminated site using BP neural networks and geostatistics”. Geoderma. Vol. 354, pág. 113-122. 2020.
43. Rocha F., Gomes A., Lunardi C., Kaliaguine S., Paciencia G. “Experimental methods in chemical engineering: ultraviolet visible Spectroscopy –Uv-Vis”. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 96. Num 12, pág. 2512-2517. 2018.
44. Portillo N., Peña A., Rodríguez V., Ávila E., Cruz J. “Modelos de calibración para la cuantificación espectrofotométrica de hidrocarburos totales del petróleo en suelo”. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. Vol. 35. No. 2, pág. 469-479. 2019.

45. Bogrecks I., Lee W. "Effects of soil moisture content on absorbance spectra of sandy soils in sensing phosphorus concentration using Uv-vis-NIR Spectroscopy". *Transacciones de ASABE*. Vol. 49. No. 4, pág. 1175-1180. 2006.
46. Ellerbrock R., Gerke H., Bachmann J., Goebel M. "Composition of Organic Matter Fractions for Explaining Wettability of Three Forest Soils". *Soil Science Society of America Journal*. Vol. 69. Num. 1, pág. 57-67. 2005.
47. Margenot A., Mukome F., Parikh S., "IR spectroscopy, soil analysis applications". *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Edition 3. Pág. 448-454. 2017.
48. Claessen M., Barreto W. "Manuel de métodos de Análise de solo". Editorial. AMBRAPA. Rio de Janeiro. 2da. Edición. 1997.
49. Cengiz S., Karaka A., Kacir I., Uner H., Sevendik A. "SEM-EDS analysis and discrimination of Forensic soil". *Forensic Science International*. Vol 141. No. 1, pág. 33-37. 2004.
50. Prasad R., Power J. "Soil fertility management for sustainable agricultura". Lewis Publishers. Boca Raton. New York, pág. 356. 1997.
51. Havlin J., Tisdale S., Nelson W., Beaton. "Soil fertility and fertilizers. An introduction to nutrient management". Editorial Pearson Prentice Hall. 7ma edición. Upper Saddle River, NJ, USA. Pág. 515. 2005.
52. Edward J. "La ciencia de los suelos y su manejo". Editorial Paraninfo. 1er. Edición. Madrid España. Pág. 405. 2000.
53. Perez V., Naranjo J., Valdez M., Benites Y., Garcia T., "Manual de técnicas analíticas para análisis de suelo, foliar, abonos orgánicos y fertilizantes químicos". Instituto Nacional de Ciencia Agrícolas. 2010.
54. Cortez D., Pérez B., Tamayo J. "Spatial relation between electrical conductivity and some chemical soil properties". *Rev. U.D.C.A. Actualidad y Divulgación Científica*. Vol 16. No. 2, pág. 401-408. 2013.
55. Tomillo A., Figueiredo T., Dafonte J., Bandeira D., Royer A., Fonseca F., Gonzales A. "Perfiles de resistividad eléctrica del suelo en terrazas de viñedo". *Revista Científica Agropecuaria*. Vol. 23. No. 1, pág. 104-115. 2019.

56. Ingaramo O., Ferreiro J., Avalos J., Vázquez E. "General soil properties characterization in an experimental plot with different management systems". Coruña. Vol. 32, pág. 127-137. 2007.
57. Dane J., Topp C. "Methods of soil análisis: Part 4 Physical methods, 5.4". Soil Science Society of America, Inc, pág. 241-254. 2002.
58. Randy H., Zavala C., Morales J., "concentración residual de hidrocarburos de suelos del trópico, II: afectando a la fertilidad y su recuperación". Interciencia. Vol.33, No. 7, pág. 483-489. 2008.
59. Norambuena P., Luzio L., Vera W. "Comparasion between the pipette and Bouyucos methods and their relation with water retention in eigth soils of the anden plateau, Paranicota Province, Chile". Agric. Tec. Vol. 62. Num. 1, pág. 150-157. 2002.
60. Fernández D., López M. "Un método sencillo para la estimación de la porosidad de un agregado de suelo". Estudios en la Zona no Saturada. Vol. 12. 2015.
61. Takur C., Kumari P., Singh M., Singh V. "Solute transport model equation for mobile phase in semi-infinite porous media". Groundwater for Sustainable Development. Vol. 11, pág. 1-8. 2020.
62. Fan D., Jing Y., Zhu Y., Ahmad S., Han J. " Toluene induces hormetic response of soil alkaline phosphatase and the potential enzyme kinetic mechanism". Ecotoxicology and Environmental Safety. Vol. 206, pág. 111-123. 2020.
63. Jia X., Cao Y., Connor D., Zhu J., Tsang W., Zou B., Hou D. "Mapping soil pollution by using done image recognition and machine learning at an arsenic-contaminated agricultural field". Environmental Pollution. Vol. 2070, pág. 116-281. 2021.
64. E. López "Geología general y de México" 8ta edición. México. Ed. Trillas. 2018.
65. Pemex exploración y producción. Contratos integrales EP 2013: "Pitepec resumen ejecutivo".
66. Idrobo H., Rodríguez A., Días J. "Comportamiento del hidrogel en suelos arenosos". Ingeniería de recursos Naturales y el Ambiente. Vol. 1, No. 9, pág. 33-37. 2010.
67. Serrano M., Torrado L., Pérez D. "Impacto de los derrames de crudo en las propiedades mecánicas de suelos arenosos". Sección ciencias y tecnología. Vol. 11. No. 12, pág. 233-244. 2013.

68. Muskus A., Santoyo C., Plata L. "Evaluation of natural attenuation, bioventing, bioaugmentation and bioaugmentation-bioventing techniques". *Revista Gestion y Ambiente*. Vol 16. No. 2, pág. 83-94. 2013.
69. Gomez F, Sartaj M. "Optimization of field scale biopiles for bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil at low temperature conditions by response surface methodology (RSM)". *International Biodeterioration & Biodegradation*. Vol. 89, pág. 103-109. 2014.
70. Helmy Q, Kardenia E. "Enhancing field-scale bioremediation of weathered petroleum oil-contaminated soil with biocompost as a bulking agent". *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. Vol. 9. Pág. 100735. 2024.
71. Pinna M, Diquattro S, Garau M, Grottola C, Giudicianni P, Roggero P, Castaldi P, Garau G. "Combining biochar and grass-legume mixture to improve the phytoremediation of soils contaminated with potentially toxic elements (PTEs)". *Heliyon*. Vol. 10, pág. 26478. 2024.
72. Pishvari M, Salimi M, Payan M, Ahmadi H, Zamanian M, Chenari R. "Influence of inherent anisotropy on the mechanical properties of normally consolidated clays with a wide range of plasticity indices". *Results in Engineering*. Vol. 24, pág. 103323. 2024.
73. Aamodt M, Grimstad G, Nordal S. "Effect of Strength Anisotropy on the Stability of Natural Slopes". *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Vol. 710. 2021.
74. Wang J, Su Q, Tuo B, Gan C. "Photodegradation of dye wastewater by Ti doped Bi₂O₃/montmorillonite composites". *Desalination and Water Treatment*. Vol. 319, pág. 100541. 2024.
75. Apte S, Dike S, Dabir V. "Vertical transport of HDPE microplastics through sandy and silty soil". *Environmental Challenges*. Vol. 17, pág. 101050. 2024.
76. Escobar N., Lara M., Núñez G. "Comparación del rendimiento de dos agentes químicos en la estabilización de un suelo arcilloso". *Espacio I+D, Innovación más Desarrollo*. Vol. 8. No. 20. 2019.

77. Fallah M., Shabanpor M., Erahimi S. "Evaluation of Petroleum impacts on some properties of loamy sand soil with the main focus on hydraulic properties". *Environ Earth Science*. Vol. 74, pág. 475-4762. 2015.
78. Wang J, Su Q, Tuo B, Gan C. "Photodegradation of dye wastewater by Ti doped Bi₂O₃/montmorillonite composites". *Desalination and Water Treatment*. Vol. 319, pág. 100541. 2024.
79. Delanau C, Aspray T, Pawlett M, Coulon F. "Investigating the influence of sulphur amendment and temperature on microbial activity in bioremediation of diesel-contaminated soil". *Heliyon*. Vol 10. No. 9, pág. 30235. 2024.
80. Singh K., Srivastava R., Jhon S. "Settlement Characteristics of Clayey Soils Contaminated with Petroleum Hydrocarbons" *Soil and Sediment Contamination*". Vol. 17. No. 3, pág. 290-300. 2008.
81. Largaespada K., Henríquez C. "Distribución espacial de la humedad y su relación con la textura en un suelo". *Agronomía Costarricense*. Vol. 39. No. 3, pág. 137-147. 2015.
82. García I., Jiménez J., Muriel J., Perea F., Vanderlinden K. "Evaluación de sondas de capacitancia para el seguimiento de la humedad de un suelo arcilloso bajo distintas condiciones y tipos de manejo". *Estudios de la Zona no Saturada del Suelo*. Vol. 7. 2005.
83. García A. "Sandy loam savanna soil elastoplasticity". *Saber*. Vol. 26. No. 2, pág. 153-167. 2014.
84. Zhang Y, Jiang Y, Sun X, Li H, Yuan C, Liu H, Liu J, Mello C, Boyer E, Guo L. "The hydrologic nature of swales uncovers remarkable influence of non-topographic factors on catchment-scale soil moisture variation. *Journal of Hydrology*. Vol. 635, pág. 131196. 2024.
85. Fitzpatrick E. "Introducción a la ciencia de los suelos" 1er. Edición. Ed. Trillas. 1996.
86. Osorio N. "pH del suelo y la disponibilidad de nutrientes". *Manejo integral del suelo y nutrición vegetal*. Vol. 1. No. 4, pág. 1-4. 2012.
87. Weil R., Brady N. "Nature and properties of soil". 15ta. Edición. Ed. Pearson. 2017.
88. Henry D. "Fundamentos de la ciencia del suelo". 1er. Edición. Ed. Continental. 1985.
89. Jaramillo F. "Introducción a la ciencia del suelo". 1er. Edición. Ed. Universidad Nacional de Colombia. 2002.

90. Xu J., Klieja D., Biester H., Lagerkvist A., Kumpiene J. "Influence of particle size distribution, organic carbon, pH and Chlorides on whasing of mercury contaminated soil". *Chemosphere*. Vol. 109, pág. 99-105. 2014.
91. Madejón E., Madejón P., Burgos P., Pérez de la Mora A., Cabrera F. "Trace elements, pH and organic matter evolution in contaminated soil under assited natural remediation: A 4-year field study". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 162. No. 2, pág. 931-938. 2009.
92. Osorio N. "pH del suelo y disponibilidad de nutrientes". *Manejo Integral del Suelo y Nutrición Vegetal*. Vol. 1. No. 4. 2012.
93. Wan M, Qu M, Hu W, Li W, Zhang C, Cheng H, Huang B. "Estimation of soil pH using PXRF spectrometry and Vis-NIR spectroscopy for rapid environmental risk assessment of soil heavy metals. *Process Safety and Environmental Protection*. Vol. 132, pág. 73-81. 2019.
94. Ordoñez R., Kheraiwish D., Polo M., Giráldez J., González P. "Influencia del encalado sobre la movilidad de metales en un suelo contaminado en el valle del río Guadamar (Sevilla)". *Estudio de la Zona no Saturada del Suelo*. Vol. 7. 2005.
95. Wang L, Zhang T, Cai T, Xiang Q, Liu X, Zhu D. "The pH-specific response of soil resistome to triclocarban and arsenic co-contamination". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 464, pág. 132952. 2024.
96. Fernández C., Lobregat M., Jiménez B., Altomare V., Larador H. "Biodegradación de asfaltenos y resinas por microorganismos presentes en suelos contaminados con hidrocarburo". *Rev. Fac. Ing. UCV*. Vol. 23. No. 4. 2008.
97. Osuji L., Opiah U. "Hydrocarbon contamination of a terrestrial ecosystem: the case of Oshire-2 oil spill in Niger Delta, Nigeria". *Enviromentalist*. Vol. 27, pág. 337-340. 2007.
98. Yuan L, Wu Y, Fan Q, Li P, Liang J, Liu, Ma R, Li R, Shi L. "Remediating petroleum hydrocarbons in highly saline–alkali soils using three native plant species". *Journal of Environmental Management*. Vol. 339, pág. 117928. 2024.
99. Muyen Z., Moore G., Wrigley R. "Soil salinity and sodicity effects of wastewater irrigation in South East Australia". *Agricultural Water Management*. Vol. 99. Num. 1, pág. 33-41. 2011.

100. Huang L, Ye J, Jiang K, Wang Y, Li Y. "Oil contamination drives the transformation of soil microbial communities: Co-occurrence pattern, metabolic enzymes and culturable hydrocarbon-degrading bacteria". *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 225, pág. 112740. 2021.
101. Pedrero F., Kalavrouziotis I., Alarcón J., Koukoulakis P., Asano T. "Use of treated municipal wastewater in irrigated agriculture-Review of some practices in Spain and Greece". *Agricultural Water Management*. Vol. 97. Num. 9, pág. 1233-1241. 2010.
102. Benavides J., Quintero G., Guevara A., Jaimes D., Gutierrez S., Miranda J. "Bioremediación de suelos contaminados con hidrocarburos derivados de petróleo". *Nova*. Vol. 4, pág. 82-90. 2006.
103. Quin X., Tang J., Li D., Zhang Q. "Effect of salinity on the bioremediation of Petroleum hydrocarbons in a saline-alkaline soil". *Applied Microbiology*. Vol. 3, pág. 210. 2012.
104. Li X., Wang X., Zhang Y., Zhao Q., Yu B., Li Y., Zhou Q. "Salinity and Conductivity Amendment of Soil Enhanced the Bioelectrochemical Degradation of Petroleum Hydrocarbons". *Scientific Report*. Vol. 6, pág. 32861. 2016.
105. Dendooven L., Alcantara J., Valenzuela C., Luna M., Guevara F., Marsh R. "Dynamics of carbon and nitrogen in an extreme alkaline saline soil: A review". *Soil Biology & Biochemistry*. Vol. 42, pág. 865-877. 2010.
106. Lu L., Yazdi H., Jin S., Zuo Y., Fallgreen F., JasonZ. "Enhanced bioremediation of hydrocarbon-contaminated soil using pilot-scale bioelectrochemical systems". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 274, pág. 8-15. 2014.
107. Gapal Krishnan., Kumar L. "Modeling and mapping of soil salinity and its impact on paddy lands in Jaffna Peninsula, Sri Lanka". *Sustainability*. Vol. 12. Num. 20, pág. 1-15. 2020.
108. Zartman. "Treated wastewater in Agriculture: Use and impacts on the soil environment and crops". *Journal of Environmental Quality*. Vol. 40. Num. 6, pág. 1995. 2011.
109. Porta J., López A., Roquero C. "Edafología para la agricultura y el medio ambiente". Editorial. Mundi Prensa. 1er. Edición. 2003.

110. Atekwana E., Endres A., Sauck W., Cassidy D. "Investigating the geoelectrical response of hydrocarbon contamination undergoing biodegradation". *Geophysics Research Letters*. Vol. 30, No. 12, pág. 49-54. 2003.
111. Romero M., Santamaria D., Zafra C. "Bioingeniería y suelo: Abundancia microbológica, pH y conductividad eléctrica bajo tres estratos de erosión". *Umbral Científico*. Vol. 15, pág. 67-74. 2009.
112. Shaner D., Khosla R., Brodahl M., Buchleiter G., Farahani J. "How well does zone sampling base on soil electrical conductivity maps represent soil variability". *Agronomy Journal*. Vol. 100, pág. 1472-1480. 2008.
113. Peralta N., Costa J., Balzarini M., Angelini H. "Delineation of management zones with measurements of soil apparent electrical conductivity in the southeastern pampas". *Canadian Journal of Soil Science*. Vol. 93. No 2, pág. 205-219. 2013.
114. Abdullahi N., Osazuna J., Onugba A. "Detecting municipal solid waste leachate plumes through electrical resistivity survey and physio-chemical analysis of groundwater samples". *Journal of American Science*, Vol. 6. No, pág. 540-563. 2010.
115. Lossino B., Sainato C. "Time-Lapse electrical resistivity tomography applied to soil infiltration". *Chilean Journal of agricultural and animal science*. Vol. 34. No. 3, pág. 243-253. 2018.
116. Wen X., Jing M., Cai H., Zhang Y., Hu S., Teng Y., Liu G., Lan L., Lu H. "Temperature characteristics and influence of water-saturated soil resistivity on the HVDC grounding electrode temperature rise". *Electrical Power and Energy System*. Vol. 118. Pág. 1-10. 2020.
117. Vanella D., Peddinti S., Kisekka I. "Unravelling soil water dynamics in almond orchards characterized by soil-heterogeneity using electrical resistivity tomography". Vol. 269. Pág. 1-17. 2022.
118. Ansari S., Norooz R., Zaynolabedin A., Foadi H., Ghiassi R. "Experimental investigation of correlations between electrical resistivity, moisture content and voltage values for leachate contaminated clayey sand". *Journal of Applied Geophysics*. Vol. 21. Pág. 1-24. 2021.

119. Mayol M., Costa J., Cabria F., Aparicio V. “Relación entre la variabilidad espacial de la conductividad eléctrica y el Contenido de sodio del suelo”. *Ciencia del Suelo*. Vol. 20. No. 2, pág. 95-105. 2012.
120. Sophocleus M., Atkinson J., Smethurst J., Espindola G., Ingenito A. “The use of novel thick-film sensors in the estimation of soil structural changes through the correlation of soil electrical conductivity and soilwater content”. *Sensors and Actuators A: Physical*. Vol. 111. 2020.
121. Li W., Liu L., Lu Y., Ren T., Horton B. “Relationship between thermal and electrical conductivity curves of soils with a unimodal pore size distribution: Part 2. Estimating bulk electrical conductivity from thermal conductivity”. *Geoderma*. Vol. 432. 2023.
122. Araujo I., Montilla M., Cardenas C., Herrera L., Angulo N., Morillo G. “Lodos estabilizados y cepas bacterianas en la biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos”. *Interciencia*. Vol. 31. No. 4. 2006.
123. Gómez J. “Manual de prácticas de campo y del laboratorio de suelos”. Editorial. Senada. 1er. Ed. 2013.
124. Seguel O., Cortázar V., Casanova M. “Variación en el tiempo de las propiedades físicas de un suelo con adición de enmiendas orgánicas”. *Agricultura técnica*. Vol. 63. No. 3, pág. 287-297. 2003.
125. Bissnais Y., Arrouays D. “Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility: II. Application to humic loamy soils with various organic carbon contents”. *European Journal of Soil Science*, Vol. 48. No. 1, pág. 39-48. 1997.
126. Bravo N., Sandoval B., Chaparro V., Cossio F. “Efecto de la labranza sobre la estructura del suelo, la germinación y el desarrollo del maíz y frijol”. *Tierra Latinoamericana*. Vol. 18. No. 1, pág. 61-69. 2000.
127. Zahermand S., Vafaiena M., Hosein M. “Analysis of the physical and chemical properties of soil contaminated with oil (petroleum) hydrocarbons”. *Earth sciences Research journal* Vol. 24, pág. 163-168. 2020.
128. Ni J., Luo Y., Wei R., Li X. “Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in particle-size separates and density fractions of typical agricultural soils in the Yangtze River Delta, east China”. *European Journal of Soil Science*. Vol. 59, pag. 1020-1026. 2008.

129. Iwan A., Blosnka E., Lasota J., Kalandyk A. "Influence of Oil Contamination on Physical and Biological Properties of Forest Soil After Chainsaw Use". *Water Air Soil Pollut.* Vol. 2, pág. 226-389. 2015.
130. Martínez E., López F. "Efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso". *Tierra Latinoamericana.* Vol. 19. No.1, pág. 9-17. 2001.
131. Keiluweit M., Nico P., Johnson M., Kleber M. "Dinamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)". *Environmental Science & Technology.* Vol. 44, pág. 1247-1253. 2010.
132. Liu S., Xu H., Liu Y., Tan X., Zeng G., Li X., Liang J., Zhou Z., Yan Z., Cai X. "Facile synthesis of Cu (II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from wáter". *Science of the Total Environment.* No. 592, pág. 546-553. 2017.
133. Kumar A., Elad Y., Tsechansky L., Abrol V., Lew B., Offenbach R., Graber E. "Biochar potential in intensive cultivation of capsicum annuum L. (sweet paper): crop yield and plant protection". *Journal of the Science of Food and agriculture.* Vol. 98, pag. 495-503. 2018.
134. Pedersen J., Simpson M., Bockheim J., Kumar K. "Characterization of soil organic carbon in drained thaw-lake basins of Arctic Alaska using NMR and FTIR Photoacoustic spectroscopy". *Organic Geochemistry.* No. 42, pág. 947-954. 2011.
135. Zhing Z., Du C., Tian K., Ma F., Shen Y., Zhou J. "Application of FTIR- PAS and RAMan spectrocopies determination of oraganic matter in farmland soils". *Talanta.* Vol. 158, pág. 262-269. 2016.
136. Wolvertoon P., Dragila M. "Characterization of hydrophobic soils: a novel approach using mid-infrared photoacusticspectroscopy". *Applied Spectroscopy.* Vol 68. No. 12, pág. 1407-1415. 2014.
137. Xu X., Du C., Ma F., Shen Y., Zhou J. "Forensic soil analysis using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Fourier transform infrared total attenuated reflectance spectroscopy (FTIR-ATR): Principles and case studies". *Forensic Science International.* Vol. 310, pág. 110-120. 2020.

138. Krivoshein V., Volkov D., Rogova O., Proskurnin "FTIR photoacoustic spectroscopy for identification and assessment of soil components: Chernozems and their size fractions". Vol. 18, pág. 100-113. 2020.
139. Pärnpuu S., Astover A., Tonutare T., Penu P., Kuer K. "Soil organic matter qualification with FTIR spectroscopy under different soil types in Estonia" *Geoderma Regional*. Vol 28, pág. 1-10. 2022.
140. Indora A., Sharma K., Reddy K., Rao Ch. "Role of soil physical properties in soil health management and crop productivity in raified systems-I: Soil physical constraints and scope". *Current Science*. Vol. 112. No. 12. 2017.
141. Singh B., Cattle S., Fiel D. "Edaphic Soil Science, Introduction To". *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*", pág. 35-58. 2014.
142. Ramesh T., Bolan N., Kirkham M., Wijesekara H., Wanh H., Tang C. "Chapter One- Soil organic carbon dynamics: Impact of land use changes and management practices: A review". *Advances in Agronomy*. Vol 156, pág. 1-107. 2019.
143. Six J., Bossuyt H., Degryze S., Denef K. "A history of research on the link between (micro) aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics". *Soil and Tillage Research*. Vol. 79, pág. 7-31. 2004.
144. Rattan L. "Soil Conservation". *Reference Module in Life Science*. 2017.
145. Kutilek M., Jendele L. "Th estructural porosity in soil hydraulic fuctions- a review". *Soil and Water Research*. Vol. 3, pág. 7-20. 2008.
146. Indora A., Sharma K., Reddy K. "Chapter 18- Hydraulic properties of soil under warming climate". *Climate Change and Soil Interactions*, pág. 473-508. 2020.
147. Ezeji U., Anyadoh S., Ibekwe V. "Clean up of crudeo oil-conamitade soil". *Terrestrial and Acuatic Environmental Toxicology*. Vol. 1, pág. 54-59. 2007.
148. Albergaria J., Alvim M., Delerue C. "Remediation of sandy soils contaminated with hydrocarbons and halogenated hydrocarbons by soil vapour extraction". *Journal of Environmental Management*. Vol. 104, pág. 195-201. 2012.
149. Cheragui M. "Biochemical and Physical Characterization of Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soils in Tehran". Vol. 3, pág. 199-208. 2015.
150. Ndimele P., Saba A., Ojo D., Ndimele C., Enetekhai M., Erondue E. "Chapter 24- Remediation of crude oil spillage". Pág. 369-384. 2018.

151. Song L., Zhao Y., Song Y., Zhao L., Ma C. "Effects of saline-alkaline water on growth performance, nutritional processing, and immunity in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*)". *Aquaculture*. Vol. 544, pág. 737073. 2021.
152. Zhao Y., Zhang C., Zhou H., Song L., Wang J., Zhao J. "Transcriptome changes for Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) in response to alkalinity stress". *Comparative Biochemistry and Physiology - Part D*. Vol. 33, pág. 100651. 2020.
153. Murtaza G., Ghafoor A., Qadir M. "Irrigation and soil management strategies for using saline-sodic water in a cotton–wheat rotation". *Agricultural Water Management*. Vol. 81, pág. 98-114. 2006.
154. Setia R., Gottschalk P., Smith P., Marschner P., Baldock J., Setia D., Smith J. "Soil salinity decreases global soil organic carbon stocks". *Science of The Total Environment*. Vol. 465, pág. 267-272. 2013.
155. Al-Othaibi A., Abbas A., Nasr G., Mukhtar A. "Experimental investigation on the impact of connate water salinity on dispersión coefficient in consolidated rocks cores during Enhanced Gas Recovery by CO₂ injection". *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vol. 18. 2018.
156. Bolaji T., Oti M., Onyekonwu M., Bamidele T., Osuagwu M., Chiejina L., Elendu P. "Preliminary geochemical characterization of saline formation water from Miocene reservoirs, offshore Niger Delta". *Heliyon*. Vol. 7. 2021.
157. Li D., Wan S., Li X., Kang Y., Han X. "Effect of water-salt regulation drip irrigation with saline water on tomato quality in an arid región". *Agricultural Water Management*. Vol. 261. 2022.
158. Baath G., Shukla M., Bosland P., Steiner R., Walker S. "Irrigation water salinity influences at various growth stages of *Capsicum annuum*". *Agricultural Water Management*. Vol. 179, pág. 246-253. 2017.
159. Banda E., Padrón S., Gallardo N., Rivera J., Paramo U., Díaz N., Mendoza A. "Crude oil UV spectroscopy and light scattering characterization". *Petroleum Science and Technology*. Vol. 34, pág. 732-738. 2016.
160. Mastandra C., Chichizola C., Ludueña B., Sánchez H., Álvarez H., Gutiérrez A. "Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud humana y marcadores biológicos". *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*. Vol. 39, pág. 27-37. 2005.

161. Abdel-Shafy A., Mansour M. "A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation". *Egyptian Journal of Petroleum*. Vol. 25, pág. 107-123. 2016.
162. Fuentes E., Gonzales M., López R., Gutiérrez J., Gonzáles J. "Mecanismo de degradación térmica y catalítica de poliestireno bajo condiciones de hidrocraqueo". *Avances en Ciencia E Ingeniería*. Vol. 3, pág. 69-81. 2012.
163. Pérez A., Garrido P., Laca M. "Indicadores microbiológicos como marcadores de la contaminación y recuperación de suelos contaminados con queroseno". *Ecosistemas*. Vol. 17, pág. 133-138. 2008.
164. Albergaria J., Alvim M., Delerue C. "Remediation of sandy soils contaminated with hydrocarbons and halogenated hydrocarbons by soil vapour extraction". *Journal of Environmental Management*. Vol. 104, pág. 195-201. 2012.
165. Hernandez M., Huerta A., Segura M., García J., Leos J., García A., Valdez R. "Biochemical and Physical Characterization of Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soils in Tehran". *Tierra Latinoamericana*. Vol. 28, pág.371-378. 2010.
166. Alarcón J, Fonseca P, Gómez I, Díaz M, Quintela D, Montalvo G. "Assessment of potentially hazardous elements in soils of the Boyacá industrial corridor (Colombia) using GIS, multivariate statistical analysis, and geochemical indexes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 269, pág. 115725. 2024.
167. Ji X, Purushothaman B, Prasad R, Aravind. "Developing a digital mapping of soil organic carbon on a national scale using Sentinel-2 and hybrid models at varying spatial resolutions". *Ecological Indicators*. Vol. 167, pág. 112654. 2024.
168. Anderson A, Martin J, Mougin J, Bouraqadi N, Duviella E, Etienne L, Fabresse L, Languéh K, LozenguezG, Alary C, Billon G, Superville P, Maestre J. *Water Quality Map Extraction from Field Measurements Targetting Robotic Simulations*. *IFAC-PapersOnLine*. Vol. 55. No. 5, pág. 1-6. 2022.
169. Metahni S., Coudert L., Gloaguen A., Guemiza K., Marcier G., Francois J. "Comparison of different interpolation methods and sequential Gaussian simulation to estimate volumes of soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and dioxins/furans". *Environmental Pollution*. Vol. 252, pág. 409-419. 2019.

170. Quiao P., Li P., Cheng Y., Wei W., Yang S., Lei M., Chen T. Comparison of common spatial interpolation methods for analyzing pollutant spatial distributions at contaminated sites. *Environ Geochem Health*. Vol. 41, pág. 2709-2730. 2019.
171. Saha A., Sen B., Patidar S., Martinez N. "Spatial distribution based on optimal interpolation techniques and assessment of contamination risk for toxic metals in the surface soil". *Journal of South American Earth Sciences*. Vol. 115, 'pág. 103763. 2022.
172. Meirvenne V, Goovaerts P. "Evaluating the Probability of Exceeding a Site-Specific Soil Cadmium Contamination Threshold". *Geoderma*. Vol. 102, pág. 75-100. 2001.
173. Jones N, Jeffry R, Sabba W. "A Comparison of Three-Dimensional Interpolation Techniques for Plume Characterization". *Groundwater*. Vol. 41, pág. 411-419. 2005.
174. Hooda P, Glavinandp R. "A Practical Examination of the Use of Geostatistics in the Remediation of a Site with a Complex Metal Contamination History". Vol. 14, pág. 155-169. 2005.
175. Leung Y, Liu W, Li J, Wang L, Tsang D, Lo C, Leung M, Poon C. "Three-dimensional spatial variability of arsenic-containing soil from geogenic source in Hong Kong: Implications on sampling strategies". Vol. 633, pág. 836-847. 2018.
176. Critto A, Carlon C, Marcomini A. "Characterization of contaminated soil and groundwater surrounding an illegal landfill (S. Giuliano, Venice, Italy) by principal component analysis and Kriging". *Environmental Pollution*. Vol. 122, no. 2, pág. 235-244. 2023.
177. Salinas R, Sommer S. "Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's) en suelos de la llura aluvial baja del estado de Tabasco, México". *Universidad y Ciencia*. Vol. 28, no. 2, pág. 131-144, 2012.
178. Wilcke W, Krauss M, Safronoy G, Forkin A, Kaupenjohann M. "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of the Moscow Region - Concentrations, temporal trends and small scale distribution". *Journal of Environmental Quality*. Vol. 34, no. 5, pág. 1581-1590. 2005.
179. Liu S, Xia X, Yang L, Shen M, Lui R. "Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of different land uses in Beijing, China: Distribution, sources and their correlation with the city's urbanization history". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 117, pág. 1085-1092. 2010.

180. Wang W, Massey-Simonich SL, Xue M, Zhao J, Zhang N, Wang R, Cao J, Tao S. “Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China”. *Environmental Pollution*. Vol. 158, pág. 1245-1251. 2010.
181. Neuzil C. “Permeability of clays and shales”. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. Vol. 47, pág. 247-273. 2019.
182. Ning Z, Sheng Y, Gan S, Guo C, Wang S, Cai P, Zhang M. “Metagenomic and isotopic insights into carbon fixation by autotrophic microorganisms in a petroleum hydrocarbon impacted red clay aquifer”. Vol. 361, pág. 124824. 2024.
183. Singh P, Kumar D, Seth S, Ramana S, Datta M. “Electrical conductivity profiling for rapid contamination assessment in unsaturated zones: A case study of an MSW landfill”. *Science of The Total Environment*. Vol. 951, pág. 175773. 2024.
184. Rebi A, Ghazanfar S, Sabir M, Wang G, Hussain A, Flynn T, Zhou J, Li G. “Exploring nickel adsorption and desorption dynamics in sandy clay loam and clay loam soil”. *Ecological Frontiers*. 2024.
185. Kirkham M. “Infiltration”. *Principles of Soil and Plant Water Relations*. Vol. 1, pág. 145-172. 2005.
186. Ghanbarian B. “Unsaturated hydraulic conductivity in dual-porosity soils: Percolation theory”. *Soil and Tillage Research*. Vol. 212, pág. 105061. 2021.
187. Basche A, Delonge M. “Comparing infiltration rates in soils managed with conventional and alternative farming methods: A meta-analysis”. *Plos One*. Vol. 12, no. 9, pág. 1-22. 2019.
188. Xie Y, Costa S, Zhou L, Kandra H. “Mitigation of desiccation cracks in clay using fibre and enzyme”. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*. Vol. 79, pag. 4429-4440. 2020.
189. Swamynaidu M, Tyagi A. “Hydraulic conductivity of cement and fly ash stabilised clay mixes – Application to soil mixing techniques for seepage barrier construction”. *Construction and Building Materials*. Vol. 431, pág. 136533. 2024.
190. Byun S, Tiek K, Choon E, Choi H, Park N, Jang M. “Enhancing *in situ* remediation of clayey soils contaminated with total petroleum hydrocarbons by combining pneumatic fracturing, plasma blasting, and vacuum extraction: A comprehensive field

- investigation”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 12, no. 3, pág. 113069. 2024.
191. Cai W, Bordoloi S, Ng C, Sarmah A. “Influence of pore fluid salinity on shrinkage and water retention characteristics of biochar amended kaolin for landfill liner application”. *Science of The Total Environment*. Vol. 838, no. 33, pág. 156493. 2022.
192. Xu Q, Deng K, Jiang C, Sun F, Huang X. “Composite quantile regression neural network with applications”. *Expert Systems with Applications*. Vol. 76, pág. 129-139. 2017.
193. Saha H, Gupta B, Patidar S, Martínez N. “Optimal GIS interpolation techniques and multivariate statistical approach to study the soil-trace metal(loid)s distribution patterns in the agricultural surface soil of Matehuala, Mexico”. *Journal of Hazardous Materials Advances*. Vol. 9, pág. 100243. 2023.