

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA

PROGRAMAS MULTIDISCIPLINARIOS DE POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE **MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES EN PASIVOS
AMBIENTALES DE ACTIVIDADES METALÚRGICAS HISTÓRICAS EN EL
DISTRITO MINERO CERRO DE SAN PEDRO, S.L.P (MÉXICO).**

PRESENTA:

Q.F.B. Yolanda Rodríguez y Rodríguez

DIRECTOR DE TESIS:

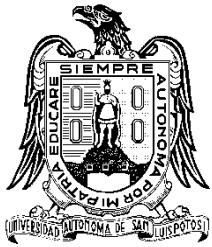
Dr. Israel Razo Soto

ASEORES:

Dr. Roberto Briones Gallardo

Dr. Antonio Cardona Benavides

San Luis Potosí, Diciembre de 2011



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA
PROGRAMA MULTIDISCIPLINARIO DE POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES

**EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES EN PASIVOS AMBIENTALES
DE ACTIVIDADES METALÚRGICAS HISTÓRICAS EN EL DISTRITO MINERO CERRO DE
SAN PEDRO, S.L.P (MÉXICO).**

PRESENTA:

Q.F.B. Yolanda Rodríguez y Rodríguez

COMITÉ TUTELAR

DIRECTOR: DR. ISRAEL RAZO SOTO _____

ASESOR: DR. ROBERTO BRIONES GALLARDO _____

ASESOR: DR. ANTONIO CARDONA BENAVIDES _____

SINODALES

PRESIDENTE: DRA. MA. CATALINA ALFARO DE LA TORRE _____

SECRETARIO: DR. ROBERTO BRIONES GALLARDO _____

VOCAL: DR. ISRAEL RAZO SOTO _____

San Luis Potosí, Diciembre de 2011

CRÉDITOS INSTITUCIONALES

PROYECTO REALIZADO EN:

Área Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ingeniería y Laboratorio de Toxicología Ambiental de la Facultad de Medicina, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

CON FINANCIAMIENTO DE:

Apoyo a la Incorporación de Nuevos PTC del Programa de Mejoramiento de Profesorado (PROMEP) y Fondo de Apoyo a la Investigación (FAI) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí

A TRAVÉS DE LOS PROYECTOS DENOMINADOS:

Inventario de depósitos de residuos abandonados por actividades minero-metalúrgicas históricas. Caso de estudio: Distrito Minero Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico). Proyecto PROMEP/103.5/08/3123.

Caracterización de pasivos ambientales generados por actividades metalúrgicas en el Distrito Minero Cerro de San Pedro (San Luis Potosí, México). Convenio C07-FAI-11-32.68.

AGRADEZCO A CONACyT EL OTORGAMIENTO DE LA BECA-TESIS

Becario No. 208821

LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES RECIBE APOYO A
TRAVÉS DEL PROGRAMA NACIONAL DE POSGRADOS DE
CALIDAD (PNPC).

Gracias Flaco!.....por ser mi Quijote, por tu paciencia, tu apoyo y por no permitirme tirar la toalla cuando lo veía complicado y cansado, por ser mi centro de equilibrio y mi cabeza fría cuando lo necesitaba, por ser tan terco y permitirme que fuera yo más..... Gracias por ser tú y existir conmigo.

TE AMO.

Mi más sincero agradecimiento y amor de vida a Yuyis y a Ele, y a mis tres mosqueteros Clark Kent, Lana Lang y al Potrillo, por nunca dejar de creer en mí.

Rubi, queridísima amiga te agradezco el hombro que me ofreciste para lograr a salir de la cubeta, te quiero mucho.

Uriel gracias por ayudarme en muchísimas ocasiones y darme ese plus tan tuyo.

Agradezco enormemente al Dr. Israel Razo Soto por permitirme ser su dolor de cabeza y asesorar este logro en mi vida profesional. Gracias por su orientación y siempre estar al pendiente de mis traspiés.

Gracias a mis profesores y asesores del PMPCA en especial al Dr. Roberto Briones, Dr. J. Antonio Reyes Agüero, Dr. Ma. Deogracias Ortiz, Dra. Catalina Alfaro, Dr. Antonio Cardona, Dr. Javier Castro Larragoitia y Dra. Viridiana García.

Un amplio reconocimiento a Minera San Xavier, S.A de C.V. en especial al Ing. Rogelio Muñoz y a Nachito Muñoz que nunca me hizo saber su cansancio.

Asimismo, al personal técnico y académico del Laboratorio de Toxicología Ambiental de la Facultad de Medicina, a CEASSA, S.C. por permitir hacer uso de las instalaciones y el apoyo de su personal para lograr este trabajo, gracias Yolanda Rebolloso!.

Agradezco a todas las personas que fueron parte de mi trabajo en toda la extensión, gracias Juanis La Ranis, Mónica Huerta, Juan Pablo Escobar, Lety Carrizales, Rodrigo Martínez Bravo, Chio Torres Nerio, Eik Fabián Salas, Elizabeth Hernández, Rebeca Salinas, Don Ángel, Lorena Leija, Maricela Rodríguez, Virginia Ramírez, Pamela Hernández, Salvador Zárate y Guillermo Velasco y, a toda la Generación 2007-2009 del PMPCA.



RESUMEN

Pasivos ambientales minero-metalúrgicos son frecuentemente encontrados en regiones donde estas actividades se han desarrollado históricamente, como es el caso del Estado de San Luis Potosí, en donde desde el siglo XVI han existido importantes centros mineros, destacando entre ellos el Distrito Minero de Cerro de San Pedro que se localiza en la porción centro-sur del Estado, 19.5 kilómetros al noroeste de la ciudad de San Luis Potosí.

La situación geográfica del sitio donde se descubrieron las minas (hoy el poblado de Cerro de San Pedro) no permitieron la instalación de infraestructura para la recuperación de los metales de interés (principalmente plata y oro), por lo que las llamadas haciendas de beneficio tuvieron que establecerse en áreas con espacio suficiente y acceso a sus principales insumos tales como agua y combustibles (carbón y leña). Varias de estas haciendas se instalaron en el valle donde hoy se localiza la ciudad de San Luis Potosí, y otras más al este de las minas en las cercanías del poblado del ahora Monte Caldera, donde se estima que operaron al menos 9 haciendas de beneficio.

Considerando que las actividades minero-metalúrgicas son potenciales fuentes de contaminación y que las operaciones históricas no son excepción, se estableció como objetivo de este estudio evaluar la contaminación por metales del área de Monte Caldera, mediante la aplicación de metodologías implementadas en otros sitios contaminados, para definir el nivel y extensión de la contaminación por metales y metaloides actual en suelo, agua superficial y sedimento que permita identificar las áreas de mayor impacto y patrones de dispersión. Además, de establecer la evaluación de la contaminación del suelo aplicando criterios de movilidad y bioaccesibilidad establecidos por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Los resultados obtenidos del análisis químico de Pb, As, Cd, Cu, Zn y Mn en suelo confirmaron elevados impactos que pudieron asociarse directamente a las operaciones metalúrgicas que se instalaron en el área de estudio hace poco más de 400 años. Las concentraciones más altas de metales se registraron en muestras obtenidas en las áreas más próximas a los sitios donde se desarrollaron las actividades metalúrgicas históricas y en donde permanecen depósitos de residuos. Asimismo, la caracterización química indica altas



correlaciones significativas entre las concentraciones totales de Pb, Cu y Zn en suelo, lo cual sugiere que dichos metales tienen un mismo origen, que estaría asociado a las emisiones o la dispersión de residuos generados por las haciendas de beneficio.

Los resultados del análisis de sedimentos recolectados en la corriente principal que drena el área de estudio evidenció la contribución de la erosión hídrica como un mecanismo de dispersión de los contaminantes desde sus fuentes, no obstante, las concentraciones registradas en los sedimentos fueron muy inferiores a las encontradas en suelo superficial. Considerando el alto grado de erosión de suelo que se presenta en el sitio, es probable que las relativamente bajas concentraciones de metales en sedimento se deba a un efecto de dilución, sin descartar que dadas las condiciones hidrodinámicas del arroyo donde se obtuvieron las muestras, sólo alcancen a sedimentar las partículas más gruesas mientras que las partículas finas, y donde probablemente se encuentren más asociados los contaminantes, son transportadas varios kilómetros aguas abajo del área de estudio.



I	INTRODUCCIÓN	I-14
II	OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN	II-19
II.1	OBJETIVO GENERAL	II-19
II.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	II-19
II.3	JUSTIFICACIÓN	II-19
III	MARCO TEÓRICO	III-21
III.1	ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS (EPT): FUENTES, DISTRIBUCIÓN Y EFECTOS AMBIENTALES.	III-24
III.1.1	PLOMO.	III-24
III.1.2	ARSÉNICO.	III-29
III.1.3	COBRE.	III-34
III.1.4	ZINC.	III-36
III.1.5	CADMIO.	III-39
III.1.6	MANGANESO.	III-40
IV	DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	IV-44
IV.1	UBICACIÓN GEOGRÁFICA Y DELIMITACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	IV-44
IV.2	MEDIO FÍSICO Y BIÓTICO.	IV-46
IV.2.1	CLIMA.	IV-46
IV.2.2	ASPECTOS METEOROLÓGICOS	IV-47
IV.2.3	GEOLOGÍA REGIONAL	IV-48
IV.2.4	GEOLOGÍA LOCAL	IV-50
IV.2.5	EDAFOLOGÍA	IV-52
IV.2.6	USO DE SUELO	IV-56
IV.2.7	HIDROLOGÍA	IV-59
IV.3	ASPECTOS SOCIOECONÓMICOS	IV-60
IV.4	ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LA ACTIVIDAD MINERO-METALURGIA EN EL SITIO DE ESTUDIO.	
		IV-62



IV.4.1 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE FUNDICIÓN UTILIZADO EN EL SITIO DE ESTUDIO	IV-67
---	-------

V METODOLOGÍA	V-76
----------------------	-------------

V.1 MUESTREO	V-76
---------------------	-------------

V.1.1 SUELO	V-76
-------------	------

V.1.2 SEDIMENTO	V-80
-----------------	------

V.1.3 AGUA SUPERFICIAL	V-82
------------------------	------

V.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	V-86
------------------------------------	-------------

V.2.1 SUELO Y SEDIMENTO	V-86
-------------------------	------

V.2.2 AGUA SUPERFICIAL	V-86
------------------------	------

V.3 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE METALES (Pb, As, Hg, Cu, Cd, Zn y Mn).	V-87
--	-------------

V.3.1 CONTROL DE CALIDAD.	V-87
---------------------------	------

V.4 pH Y CONDUCTIVIDAD DE SUELO SUPERFICIAL	V-88
--	-------------

V.5 EVALUACIÓN DE MOVILIDAD Y BIOACCESIBILIDAD.	V-88
--	-------------

V.5.1 BIOACCESIBILIDAD	V-88
------------------------	------

V.5.2 MOVILIDAD	V-90
-----------------	------

V.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO.	V-91
----------------------------------	-------------

V.7 ANÁLISIS GEOESTADÍSTICO	V-92
------------------------------------	-------------

VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN	VI-95
----------------------------------	--------------

VI.1 SUELO SUPERFICIAL	VI-95
-------------------------------	--------------

VI.1.1 CONCENTRACIÓN TOTAL RECUPERABLE DE EPT.	VI-95
--	-------

VI.1.2 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LA CONTAMINACIÓN POR EPT.	VI-98
---	-------

VI.1.3 pH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN SUELO.	VI-108
---	--------

VI.2 COMPARACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN DIFERENTES FRACCIONES.	VI-111
--	---------------

VI.3 SEDIMENTO.	VI-112
------------------------	---------------

VI.4 AGUA SUPERFICIAL.	VI-121
-------------------------------	---------------

VI.5 EVALUACIÓN DE LA MOVILIDAD QUÍMICA DE EPT.	VI-129
--	---------------



VI.6 BIOACCESIBILIDAD DE EPT EN SUELO.	VI-131
VII CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	VII-141
VIII REFERENCIAS	VIII-146
VIII.1 PÁGINAS WEB	VIII-152
IX ANEXOS	IX-154



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Unidades edafológicas presentes en el área de estudio. _____	IV-53
Tabla 2 Usos de suelo en el área de estudio. _____	IV-57
Tabla 3 Factores para el cálculo de índice de marginación para el municipio de Cerro de San Pedro y Armadillo de los Infante*._____	IV-61
Tabla 4 Estadísticas descriptivas de EPT en suelo superficial. _____	VI-95
Tabla 5 Contenidos promedio de Valores de fondo (Background), comunmente reportados de Elementos Trazas en la corteza continental y superficie de los suelos (mg/kg)._____	VI-98
Tabla 6 Análisis de correlación de concentraciones totales de EPT en suelo superficial del muestreo SISTEMÁTICO. _____	VI-107
Tabla 7 Análisis de correlación de concentraciones totales de EPT en suelo superficial del muestreo DIRIGIDO. _____	VI-107
Tabla 8 Resultados de pH y conductividad de suelo superficial._____	VI-108
Tabla 9 Concentraciones de EPT en muestras de sedimento (< 250 μ m)._____	VI-113
Tabla 10 Análisis de correlación de concentraciones de EPT en sedimento. _____	VI-114
Tabla 11 Resumen de análisis estadístico para concentraciones de EPT en agua superficial para ambas temporadas de muestreo. _____	VI-122
Tabla 12 Concentraciones solubles de EPT en el lixiviado de muestras de suelo superficial. _____	VI-129
Tabla 13 Concentraciones totales y móviles de EPT en muestras de suelo superficial. _____	VI-130
Tabla 14 Resumen de concentraciones totales y bioaccesibles de EPT en suelo superficial (fracción < 250 μ m). _____	VI-133
Tabla 15 Resumen estadístico de la bioaccesibilidad de ETP (%) en muestras de suelo superficial.____	VI-133



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Relación entre el contenido total, la geodisponibilidad y la biodisponibilidad de los metales.	III-23
Figura 2. Principales vías de dispersión del As.....	III-33
Figura 3. Localización geográfica del área de estudio.....	IV-44
Figura 4. Ubicación del sitio de estudio "Microcuenca Monte Caldera".....	IV-45
Figura 5. Climograma correspondiente al periodo 1980-2002 de la estación meteorológica de Armadillo de los Infante, S.L.P.....	IV-47
Figura 6. Litología de la Microcuenca Monte Caldera.....	IV-51
Figura 7. Distribución de unidades edafológicas en el área de estudio.....	IV-54
Figura 8. Aspecto de los suelos más relevantes del área de estudio: (a y b) Litosol-Castañozem (c y d) Litosol (e y f) Litosol-Feozem.....	IV-55
Figura 9. Erosión hídrica de suelo en la microcuenca Monte Caldera.....	IV-56
Figura 10. Tipos de uso de suelo en el área de estudio.....	IV-58
Figura 11. Bosque de Encino en el parteaguas de la microcuenca.....	IV-59
Figura 12. Bordo artificial aprovechado para la captación de agua de escorrentía la comunidad Monte Caldera.	IV-60
Figura 13. Descripción arquitectónica de la Hacienda de Beneficio en "Real del Monte" (Caldera).....	IV-68
Galván, 2006	IV-68
Figura 14. Vestigios de las haciendas de beneficio ubicadas en la Localidad de Monte Caldera	IV-73
Figura 15. Residuos metalúrgicos históricos ubicados en diferentes sitios del área de estudio.	IV-74
Figura 16. Localización de puntos de muestreo de suelo superficial sistemático en el área de estudio, Microcuenca "Monte Caldera".	V-77
Figura 17. Localización de puntos de muestreo de suelo superficial dirigido en el área de estudio, Microcuenca "Monte Caldera	V-79
Figura 18. Localización de puntos de muestreo sedimento en el área de estudio, Microcuenca "Monte Caldera".	V-81
Figura 19. Aspecto de la zona activa del cauce de donde se obtuvieron las muestras de sedimento.	V-82
Figura 20. Aspecto de los bordos de almacenamiento donde se obtuvieron las muestras de agua superficial).	V-83
Figura 21. Localización de puntos de muestreo de agua superficial en temporada seca en el área de estudio, Microcuenca "Monte Caldera"	V-84



Figura 22. Localización de puntos de muestreo de agua superficial en temporada húmeda en el área de estudio, Microcuenca “Monte Caldera”.....	V-85
Figura 23. Mapa de iso-concentración de As (mg/kg)	VI-100
Figura 24. Mapa de iso-concentración de Pb (mg/kg).....	VI-101
Figura 25. Mapa de iso-concentración de Cd (mg/kg).....	VI-102
Figura 26. Mapa de iso-concentración de Zn (mg/kg).....	VI-103
Figura 27. Mapa de iso-concentración de Cu (mg/kg).....	VI-104
Figura 28. Mapa de iso-concentración de Mn (mg/kg).....	VI-105
Figura 29. Ubicación de muestras analizadas para pH y conductividad con respecto a tipo de suelo... VI-110	
Figura 30. Correlaciones de la concentración de EPT (mg/kg) en las fracciones < 250 μ m y < 2mm... VI-112	
Figura 31. Distribución espacial de As en sedimento.....	VI-116
Figura 32. Distribución espacial de Pb en sedimento.	VI-117
Figura 33. Distribución espacial de Cu en sedimento.	VI-118
Figura 34. Distribución espacial de Mn en sedimento.	VI-119
Figura 35. Distribución espacial de Zn en sedimento.....	VI-120
Figura 36. Distribución de la contaminación de Pb en bordos de agua superficial (temporada seca).. VI-123	
Figura 37. Distribución de la contaminación de As en bordos de agua superficial (temporada seca)... VI-124	
Figura 38. Distribución de la contaminación de Pb en bordos de agua superficial (temporada húmeda)... VI-126	
Figura 39. Distribución de la contaminación de As en bordos de agua superficial (temporada húmeda)... VI-127	
Figura 40. Análisis de correlación entre concentraciones de Pb y As en las diferente temporadas de muestreo. VI-128	
Figura 41. Fracción bioaccesible de As (%).	VI-135
Figura 42. Fracción bioaccesible de Pb (%).	VI-136
Figura 43. Fracción bioaccesible de Cd (%).	VI-137
Figura 44. Fracción bioaccesible de Zn (%).	VI-138
Figura 45. Fracción bioaccesible de Cu (%).	VI-139
Figura 46. Fracción bioaccesible de Mn (%).	VI-140



I INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la humanidad ha estado estrechamente vinculado al aprovechamiento de los recursos minerales. En la actualidad, la mayoría de nuestras actividades económicas dependen, en parte o casi por completo, de la disponibilidad de metales, metaloides y otras sustancias que son obtenidas de los cerca de 150 diferentes tipos de minerales que son explotados y procesados alrededor del mundo (UNEP, 2000).

La exploración, el minado, el procesamiento y refinado, son las etapas mediante las cuales los recursos minerales se localizan, extraen y transforman, y aunque éstas han definido a la cadena productiva de la actividad minero-metalúrgica durante milenios, las tecnologías mineras y metalúrgicas han evolucionado permanentemente para responder a los retos que se han presentado en las diferentes épocas del desarrollo, y que casi siempre se han relacionado con las características naturales de los yacimientos minerales. Así, en un inicio, fueron aprovechados metales que prácticamente se encontraban en sus estados elementales o en minerales de altas leyes. Es por ello que los procesos metalúrgicos ancestrales, que ahora podrían considerarse como rudimentarios e ineficientes, fueron capaces de producir suficientes cantidades de metal mediante operaciones de baja escala para satisfacer la demanda de metales, al menos hasta mediados del siglo XIX (Reed, 2002). Pero, conforme se incrementó la demanda de metales y se fueron agotando los yacimientos de alta ley, surgió la necesidad de explotaciones a mayor escala y de generar procesos metalúrgicos cada vez más eficientes que permitieran procesar minerales de baja ley con los máximos rendimientos posibles.

En nuestros días, debido a las cada vez más bajas leyes de los yacimientos disponibles, la minería se caracteriza por los grandes volúmenes de materiales que son necesarios extraer desde la corteza terrestre para cubrir la demanda de metales y minerales



actuales, mientras que los procesos metalúrgicos deben ser tecnológica y económicamente viables para la recuperación y refinación de metales a partir de recursos de las características anteriores (altos volúmenes y bajas leyes). Sin duda, estas actividades continuarán enfrentándose a retos tecnológicos cada vez más complejos para cumplir con su principal objetivo que es satisfacer la demanda de materias primas indispensables para nuestra subsistencia.

Por otra parte, la industria minero-metalúrgica también es reconocida por los efectos y magnitudes de sus impactos ambientales negativos que pueden ser variados, pero por su importancia generalmente se distinguen dos tipos de impacto (UNEP, 2000; Bridge, 2004): (1) modificación del paisaje que incluye destrucción de hábitats, alteración del régimen hidrológico, cambios en la topografía, entre otros (Hilson, 2003); y (2) contaminación principalmente relacionada al inadecuado manejo de residuos generados en la etapa de extracción, procesamiento de minerales o refinado, que pueden contener concentraciones considerablemente altas de metales y metaloides (Pb, As, Cd, Hg, Sb, Cu, Zn, etc.), por lo que representan potenciales fuentes de contaminación si no se aplican medidas de control que prevengan su dispersión al ambiente (Lottermoser, 2007). Otras contribuciones en el impacto por contaminación son la descarga de efluentes, derrames de hidrocarburos, y emisiones atmosféricas (Hilson, 2003).

Aunque los impactos ambientales negativos de la minería y del procesamiento de minerales fueron reconocidos desde hace varios siglos, fue hasta mediados de la década de 1980 cuando la protección del ambiente emergió como un tema estratégico para la industria minero-metalúrgica como respuesta a las presiones sociales y gubernamentales que demandaban la regulación y vigilancia de su desempeño ambiental (Bridge, 2004). En consecuencia, actualmente la industria minero-metalúrgica opera bajo estándares de calidad cada vez más estrictos en cuanto a la protección del ambiente, aunque aún es posible percibir un relajamiento de las regulaciones ambientales en países en desarrollo en comparación con los desarrollados (Reed, 2002). En la actualidad, para prevenir o mitigar sus impactos ambientales negativos, las industrias minero-metalúrgicas integran programas de protección al ambiente desde las etapas tempranas de diseño y planeación de sus



operaciones, a través de modelos de gestión basados en sistemas de manejo ambiental, producción más limpia, análisis de ciclo de vida, eco-eficiencia y desarrollo sustentable (Hilson y Nayee, 2002; Hilson, 2003; van Berkel, 2007; Awuah-Offei y Adekpedjou, 2011).

Una situación diferente se presenta en aquellas instalaciones minero-metalúrgicas que operaron o han operado sin medidas de control y mitigación de sus impactos ambientales, particularmente en aquellos sitios considerados históricos en donde se desarrollaron actividades mineras y/o metalúrgicas durante varios siglos sin medidas de control de la contaminación y de restauración de las áreas impactadas. En consecuencia, algunos de los más serios problemas de contaminación reportados en sitios minero-metalúrgicos, se presentan en aquellos considerados históricos, demostrándose que no existe una atenuación natural en la dispersión física o química de contaminantes y que esta puede prolongarse por cientos o miles de años (Nordstrom y col., 2000; Leblanc y col., 2000; Stamatis y col., 2001; Stüben y col., 2001).

En regiones tradicionalmente mineras, es entonces común encontrar *pasivos ambientales* de operaciones minero-metalúrgicas, entendiendo por pasivo ambiental al daño ambiental que fue ocasionado a lo largo de una actividad humana y que no fue reparado al finalizar dicha actividad (Russi y Martínez-Alier, 2002). En el contexto de la actividad minero-metalúrgica, los pasivos ambientales pueden ser depósitos de residuos abandonados, áreas deforestadas, suelos, sedimentos y cuerpos de agua contaminados, infraestructura industrial abandonada, entre otros.

México es un país rico en recursos minerales donde a lo largo de siglos, la minería ha jugado un papel trascendental en el desarrollo social y económico de regiones tradicionalmente mineras localizadas principalmente en el centro y norte del país.

A pesar de que sólo se han documentado los pasivos ambientales de un limitado número de sitios minero-metalúrgicos de México, la información disponible evidencia importantes casos de contaminación por metales y metaloides de suelo, sedimento y/o agua superficial y subterránea, y las potenciales consecuencias de esta contaminación para la salud humana o la pérdida de recursos naturales en los estados de Baja California (Carrillo



y Drever, 1998); Chihuahua (Gutierrez-Ruiz y col., 2007), Zacatecas (Ogura y col., 2003; Ramírez y col., 2010), San Luis Potosí (Razo y col., 2004; Jasso y col., 2007; Razo y col., 2007), Hidalgo (Mejía y col., 2005; Ongley y col., 2007), Guerrero (Talavera y col., 2005; Espinosa y Armienta, 2007) y Guanajuato (Carrillo-Chávez y col., 2006).

Los estudios realizados a la fecha demuestran que la contaminación ambiental por metales y metaloides en sitios minero-metalúrgicos es uno de los pasivos ambientales de mayor importancia, independientemente del periodo de operación, del tipo de yacimiento y de las tecnologías utilizadas para el procesamiento y refinado, por lo que advierten la importancia de identificar y evaluar estos pasivos ambientales.

Recientemente, la legislación ambiental de nuestro país ha tenido importantes avances con respecto a la atención de sitios contaminados. La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (DOF, 2007), así como su respectivo reglamento (DOF, 2006), establecen las políticas nacionales para determinar responsabilidades de remediación de sitios contaminados, así como los respectivos procedimientos administrativos considerando diferentes escenarios que pudieran presentarse, entre los cuales se podría incluir la situación de los pasivos ambientales de la actividad minero-metalúrgica. Sin embargo, este reciente avance de la legislación ambiental de nuestro país contrasta con el desconocimiento de los sitios en donde se presentan pasivos ambientales asociados a actividades minero-metalúrgicas, y más aún, se desconocen las magnitudes de los impactos sobre la calidad de los recursos naturales y los potenciales riesgos para la salud, particularmente en aquellos sitios mineros y/o metalúrgicos que datan del periodo Colonial y donde se aplicaron los métodos de fundición para la recuperación de metales preciosos.

Aunque el método de fundición fue ampliamente utilizado durante los primeros dos siglos del periodo Colonial, poco se sabe de los pasivos ambientales legados por este tipo de operaciones metalúrgicas. Así, con el objetivo de evaluar los impactos por contaminación de la actividades metalúrgicas históricas que se desarrollaron en México durante la época Colonial, en esta investigación se realizó la evaluación de la contaminación por metales y metaloides en suelo, sedimento y agua superficial del área de



Monte Caldera en el Distrito Minero Cerro de San Pedro, donde operaron haciendas de fundición para la recuperación de metales preciosos hace más de 400 años.

Por otra parte, la delimitación del área de estudio es un paso fundamental en la evaluación de sitios potencialmente contaminados, no obstante, es común que esta área sea delimitada por polígonos regulares o límites administrativos que no representan adecuadamente la región espacial donde interactúan los factores físicos que determinan las causas y consecuencias de la contaminación (fuentes, medios de dispersión y receptores). Por lo tanto, se consideró que la mejor opción para seleccionar el área de estudio era realizar el presente estudio a nivel de la cuenca hidrográfica, pues esta es una región delimitada de manera natural donde los componentes bióticos y abióticos del ambiente están interrelacionados de manera que el funcionamiento del sistema permite el desarrollo de los procesos naturales que mantienen a los ecosistemas (Flores y col., 2007).



II OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

II.1 Objetivo General

Evaluar la contaminación por metales y metaloides de suelo, sedimento y agua superficial ocasionada por operaciones metalúrgicas históricas en la microcuenca Monte Caldera del Distrito Minero Cerro de San Pedro (S.L.P).

II.2 Objetivos específicos

- Evaluar los niveles de contaminación por metales y metaloides en suelo superficial, sedimento y agua superficial.
- Determinar Movilidad y Bioaccesibilidad de metales y metaloides en suelo y sedimento según establece la NOM-147- SEMARNAT/SSA1-2004.
- Realizar el diagnóstico de áreas impactadas y rutas de dispersión mediante la generación de mapas de iso-concentración.

II.3 Justificación

El manejo inadecuado de los materiales y residuos peligrosos ha provocado en el mundo un grave problema de contaminación de suelos, cuerpos de agua y aire. El problema radica en que hasta hace pocos años no existía conciencia del costo que representan los sitios contaminados, tanto en términos de salud pública de la población expuesta como para



los diferentes ecosistemas. Por ello la minimización del riesgo y recuperación de los mismos, se ha convertido en un aspecto prioritario.

En la actualidad existe una escasa información documentada referente al impacto ambiental de actividades mineras y metalúrgicas históricas en sitios bajo climas áridos o semiáridos y en específico del Distrito Minero de Cerro de San Pedro, no obstante se ha reportado altos niveles de plomo en suelo, que sugieren un riesgo ecológico y en salud humana.

Para determinar con precisión los impactos por contaminación es necesaria la caracterización del sitio considerando los factores involucrados en la dispersión y transformación química de los contaminantes.



III MARCO TEÓRICO

La evaluación de la contaminación en suelo del sitio de estudio se fundamentó en los procedimientos de caracterización de la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (DOF, 2006), que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados con metales y metaloides, los cuales incluyen la evaluación de las fracciones móviles y bioaccesibles de metales, además de las totales. Esta metodología surgió como consecuencia de una serie de entornos encontrados con notables grados de contaminación ambiental por diferentes Elementos Potencialmente Tóxicos, los cuales se han ido estudiando a lo largo del tiempo.

Se considera pasivo ambiental a aquellos sitios contaminados por la liberación de materiales o residuos peligrosos, que no fueron remediados oportunamente para impedir la dispersión de contaminantes, pero que implican una obligación de remediación.

De tal manera que se considera así una situación ambiental que generada por el hombre en el pasado, ya sea por desconocimiento, negligencia, o causas accidentales y con deterioro en el tiempo, representa un riesgo al ambiente y a la calidad de vida de las personas.

Los pasivos ambientales son complejos y complicados para su recuperación, debido a las características físico-químicas, los elevados costos para su control y rehabilitación, la falta de identificación de responsable y en otros casos por el incipiente desarrollo tecnológico para su recuperación. Asimismo, el hecho de que dependiendo de su fuente, los metales y/o metaloides emitidos al ambiente pueden presentarse en diferentes formas químicas (óxidos, sulfuros, sulfatos, etc.) y físicas (polvos, escorias, jales, aleaciones, etc.). Además, cuando éstos se incorporan en algún medio ambiental (suelo, agua, aire) sufren reacciones que provocan cambios en sus formas químicas originales (O'Day, 1999). Por lo anterior, es cada vez más frecuente que en la caracterización de sitios



contaminados se incluyan metodologías para determinar la biodisponibilidad y geodisponibilidad de metales y metaloides, las cuales son propiedades que dependen en gran parte de la especiación química de los metales y metaloides (Plant y col., 2001).

El término **geodisponibilidad** se refiere la porción del contenido total de un metal o metaloide presente en la corteza terrestre que puede ser liberado al ambiente superficial o cercano a la superficie (o biosfera) por efecto de procesos mecánicos, químicos y/o biológicos (Smith y Huyck, 1999) mientras que la **biodisponibilidad** se refiere a la fracción del contenido total de un contaminante que puede ser absorbido por un organismo (NRC, 2003).

Tal como se aprecia en la **Figura 1**, existe una importante relación entre la geodisponibilidad y la biodisponibilidad de los metales, pues ambas están relacionadas con los principales factores que determinan las rutas por las que un elemento potencialmente tóxico, como el Pb, puede ejercer un efecto adverso en los seres vivos.

Desde que un metal es liberado a partir de una fuente (natural o antropogénica) se considera disponible para ser transportado entre los diferentes compartimentos ambientales como resultado de la influencia de los agentes de intemperismo, los cuales pueden actuar mediante dos diferentes mecanismos: dispersión física y dispersión química. El primero involucra a los mecanismos de dispersión en donde el metal es transportado en forma particulada sin que sufra cambios en su especie o especies químicas, siendo las erosiones hídrica, eólica o mecánica son los procesos más representativos de este tipo de dispersión.

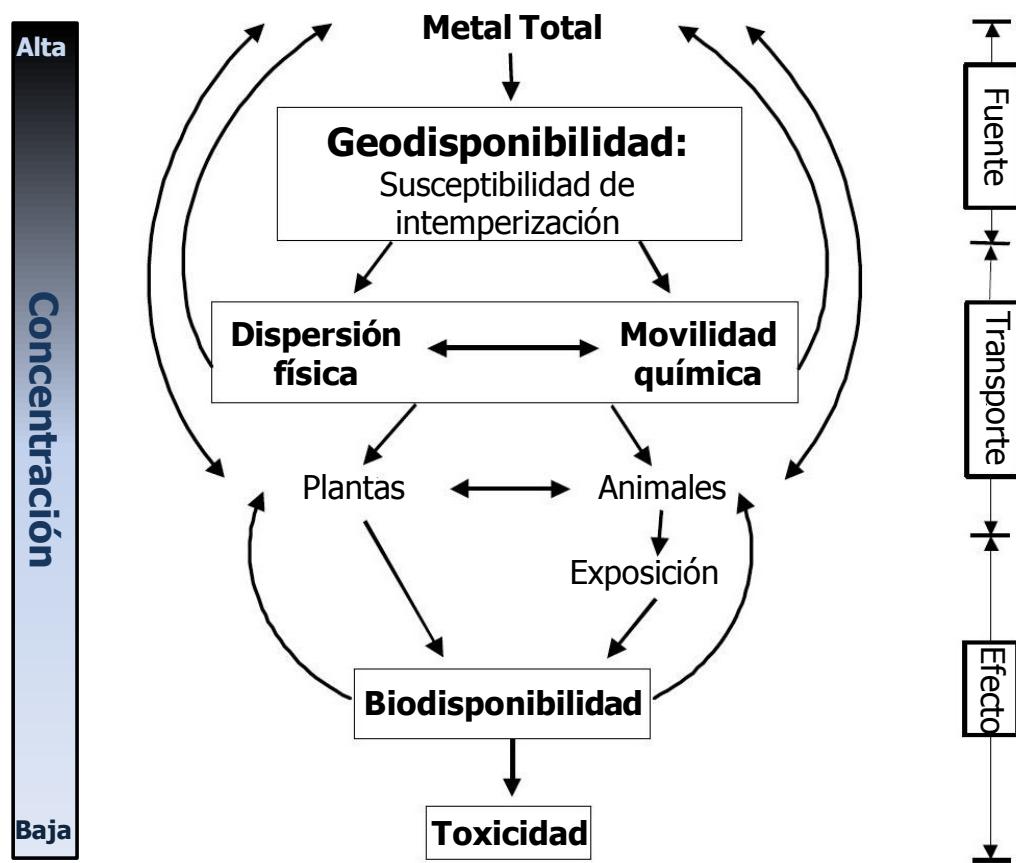


Figura 1. Relación entre el contenido total, la geodisponibilidad y la biodisponibilidad de los metales.

(modificado de Smith y Huyck, 1999)

Por otra parte, la dispersión química involucra cambios en la forma química del metal, teniendo generalmente como resultado un incremento en la solubilidad del contaminante. En este caso, la **movilidad química** es el mecanismo más representativo de la dispersión química de los metales, la cual se refiere su capacidad de movimiento a través de fluidos, después de su disolución (Smith y Huyck, 1999).

De acuerdo a lo anterior, la geodisponibilidad de un metal o metaloide estará determinada por su susceptibilidad de dispersarse física y/o químicamente para entrar en contacto con la biosfera, es decir, ocasionar una exposición. La siguiente etapa de la ruta



representada en la **Figura 1** implica que el metal o metaloide deberá ser biodisponible para ser absorbido por el organismo expuesto.

Identificar los factores involucrados en los procesos que determinan la geodisponibilidad y biodisponibilidad de los contaminantes es fundamental durante la caracterización de un sitio, pues así será posible proponer adecuadas medidas para eliminar las fuentes, detener las rutas de dispersión y aplicar los tratamientos necesarios, con el objetivo de reducir la exposición a los contaminantes que representen un riesgo para la salud.

A continuación se presenta el producto de una revisión bibliográfica orientada a identificar los factores que determinan el comportamiento ambiental de los metales y metaloides evaluados en este estudio.

III.1 Elementos potencialmente tóxicos (EPT): Fuentes, distribución y efectos ambientales.

III.1.1 Plomo.

El plomo (Pb) es un metal pesado, de baja temperatura de fusión, de color gris-azulado que ocurre naturalmente en la corteza terrestre. Sin embargo, raramente se encuentra en la naturaleza en la forma de metal, generalmente se encuentra combinado con otros elementos formando compuestos de plomo, siendo el más abundante el mineral denominado galena (PbS). La concentración media del plomo en la corteza terrestre es de aproximadamente 15 mg/kg. En las rocas más comunes de la corteza terrestre, la concentración de plomo varía desde 30 mg/kg en granito, riolita y pizarras negras, hasta 1 mg/kg en sedimentos, basaltos y otras rocas ígneas como la dunita. (Badillo, 1985)

El plomo metálico es resistente a la oxidación. Cuando el metal se expone al oxígeno atmosférico, una capa fina de compuestos de plomo cubre al metal y lo protege de ataque adicional. Este metal puede combinarse con otros metales para formar aleaciones, las cuales son componentes comunes de cañerías, baterías, pesas, proyectiles y municiones,



revestimientos de cables y láminas usadas para protegernos de la radiación ionizante. Los compuestos de plomo se usan como pigmentos en pinturas, en barnices para cerámicas y en materiales de relleno. La cantidad de plomo que se usa en estos productos se ha reducido en años recién pasados para minimizar los efectos nocivos sobre seres humanos y animales. El tetraetilo de plomo y tetrametilo de plomo se usaron como aditivos de la gasolina (ATSDR, 2007).

El plomo se encuentra en el ambiente en forma natural. Sin embargo, la mayoría de los niveles altos que se encuentran en el ambiente se originan por actividades humanas. Los niveles ambientales de plomo han aumentado más de mil veces durante los tres últimos siglos como consecuencia de la actividad humana. El mayor incremento ocurrió entre los años 1950 y 2000 como reflejo del uso de gasolina con plomo en todo el mundo (ATSDR, 2007).

La forma mineral más común del plomo, galena (PbS), presenta una baja solubilidad, pero por su fácil alteración (oxidación) tiende a formar fases minerales secundarias de mayor solubilidad, como son la cerusita ($PbCO_3$) y la anglesita ($PbSO_4$). (Krauskopf y Bird, 1995).

El plomo puede entrar al ambiente a través de emisiones, descargas o dispersión de residuos de actividades mineras, y desde industrias que manufacturan productos que contienen plomo. También puede ser emitido a la atmósfera cuando se quema carbón mineral u otros combustibles fósiles, y residuos sólidos urbanos o industriales. Antes de 1950, el plomo se uso en plaguicidas que se aplicaron a huertos frutales, (ATDSR, 2007).

Una vez que el plomo entra a la atmósfera, puede viajar larga distancia si las partículas que lo transportan son muy pequeñas. El plomo atmosférico es removido por acción de la gravedad y de la lluvia, depositándose en suelo o en aguas superficiales. Una vez en el suelo, permanece en la capa superior hasta que efectos como la erosión hídrica lo transporten en forma de partículas suspendidas a ríos, lagos y arroyos, y aunque también podría transportarse en forma disuelta, en la mayoría de los casos su movilidad se ve bastante limitada en suelos y aguas subterráneas debido a procesos de intercambio catiónico



o adsorción. La movilización del plomo en el suelo dependerá del tipo de compuesto y de las características físicas y químicas del suelo, (ATDSR, 2007).

Se ha observado que un cambio en el pH, resulta en un cambio correspondiente en el mecanismo de retención dominante de los metales pesados en los suelos (Yang, 1993). En el caso del plomo, a altos valores de pH, dominan mecanismos de precipitación (por ejemplo, precipitación como hidróxidos, fosfatos y/o carbonatos), aunque también se suscita la formación de complejos orgánicos de plomo sumamente estables. Cuando el pH decrece, la precipitación es menos importante, y el intercambio catiónico es el proceso dominante (Yang, 1993). En los suelos, se retienen altas concentraciones de metales pesados, si la capacidad de amortiguamiento del suelo se conserva lo suficientemente alta para resistir un cambio en el pH (Yang, 1993).

El orden de selectividad con relación a la retención de metales pesados en suelos, depende de pH de la solución del suelo. En soluciones de suelos con valores de pH por encima de 4 o 5, cuando la precipitación prevalece, el orden de selectividad obtenido es Pb>Cu>Zn>Cd, mientras que a valores bajos de pH en la solución del suelo, el orden de selectividad obtenido es Pb>Cd>Zn>Cu. El incremento del pH reduce la solubilidad de la mayor parte del Pb en solución, a la vez que se incrementa la afinidad por la adsorción en los óxidos de hierro, materia orgánica (Sauvé, 2000). Sin embargo, al incrementarse el pH también se incrementa la hidrólisis del Pb, la formación de pares iónicos inorgánicos, y la solubilidad de la materia orgánica, lo cual promueve la concentración de altos niveles de Pb disuelto (Sauvé 1998a, 1998b). De esta manera, la materia orgánica debe ser considerada como un importante destino del plomo en suelos contaminados. Por lo anterior, el plomo es un metal que se encuentra principalmente asociado con arcillas, óxidos y oxihidróxidos Fe y Mn, oxihidróxidos de Fe y Al, y/o materia orgánica.

A pesar que las especies de plomo pueden variar considerablemente de un tipo de suelo a otro, en algunos suelos, el plomo puede presentarse en concentraciones elevadas en partículas de carbonatos o fosfatos. La solubilidad de plomo en suelo puede ser fuertemente reducida mediante la adición de óxidos, carbonatos de calcio y fosfatos (Kabata-Pendias y Pendias, 2000).



También pueden formar precipitados, o variar de solubilidad bajo condiciones específicas de Eh-pH. El plomo puede ser móvil en el agua subterránea, si el rango Eh-pH es tal que el ion existente en solución y el sedimento tiene una baja capacidad de intercambio iónico, (Mora, 2002). Asimismo, puede ser móvil si está ligado a un coloide. Las condiciones que provocan la movilidad incluyen a un suelo arenoso ácido con bajo contenido de arcilla y materia orgánica, descargas de un metal en una solución ácida podrían mantener el metal en solución y promover su movilidad (Doudy y col., 1983).

El factor principal que limita la presencia de plomo en sistemas acuosos, es la formación de hidróxidos y carbonatos insolubles. En el intervalo de pH entre 5 y 7, la mayor vía de eliminación de Pb^{+2} es por adsorción sobre partículas de arcilla (Mora, 2002). Algunos compuestos de plomo son transformados a otras formas de plomo por la luz solar, el oxígeno atmosférico y el agua.

La cantidad de plomo de fuentes naturales en la atmósfera, es pequeña, del orden de $0.005 \mu\text{g}/\text{m}^3$. No obstante, las partículas finas de Pb pueden ser peligrosas porque se adhieren fuertemente a la piel, son más solubles que las partículas gruesas en el tracto gastrointestinal y son fácilmente absorbibles a través del sistema respiratorio, (ATDSR, 2007).

Una fuente importante de plomo atmosférico en áreas mineralizadas es la transpiración de la vegetación, la cantidad de plomo condensado de la transpiración es de 1 a 2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$), pero la transpiración en áreas no mineralizadas es mucho menor, (Ubillus, 2003)

Una pequeña cantidad de plomo se desprende al desactivarse los radioisótopos y por emanaciones volcánicas. Debido a la extensión del contaminante en el aire por el hombre son difíciles de obtener datos sobre los niveles naturales del plomo en la atmósfera, en áreas del mundo no contaminadas, las concentraciones media del plomo son menores de $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$, una concentración media de plomo es de $0.019 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pero las condiciones climatéricas hacen que estos datos se modifiquen.

El transporte y distribución de plomo desde sus fuentes antropogénicas (fijas y móviles) y naturales se producen principalmente vía atmosférica. La mayor parte del plomo



emitido se deposita en las cercanías de la fuente, aunque algunas partículas ($< 2 \mu\text{m}$ de diámetro) son transportadas por largas distancias provocando la contaminación de otros sitios (WHO, 1995; Aragón, 1999). Así, se ha reportado que menos del 50% de las partículas de plomo emitidas por vehículos, menor a $1 \mu\text{m}$, tienen una duración de residencia en la atmósfera de 24 días aproximadamente y son transportadas por más de 20 km del lugar de la emisión, mientras que alrededor de un 30% son transportadas por más de 200 km (Bourrelier y Berthelin, 1998). Por lo tanto, el depósito de partículas de plomo está influenciada por las condiciones atmosféricas y el tamaño de partícula. Según Hem (1992), grandes cantidades de plomo pueden depositarse en otros medios ambientales tales como suelo y agua, pero permaneciendo en un área colindada a razón de la baja solubilidad de compuestos de plomo en agua, sin embargo se podría incrementar su dispersión en áreas más extensas debido al transporte físico de partículas de plomo a través de corrientes de agua.

La concentración de plomo en agua de lluvia en áreas afectadas por fuentes contaminantes fijas y móviles puede alcanzar más de 0.1 mg/L, mientras que en áreas rurales esta concentración disminuye hasta 0.001 mg/L (Hem, 1992).

Los principales compuestos de plomo emitidos por operaciones mineras y fundiciones son de tipo mineral (por ejemplo, PbS, PbO, PbSO₄, y PbO-PbSO₄), mientras que el plomo procedente de emisiones de fuentes móviles se presenta en forma de halogenuros (por ejemplo, PbBr, PbBrCl, Pb(OH)Br, y (PbO)₂PbBr₂) (Kabata-Pendias y Pendias, 2000).

Es el metal tóxico más omnipresente, es detectable en prácticamente todos los compartimientos del ambiente. Dado que es tóxico para casi todos los seres vivos a exposiciones altas, y no se ha identificado una función biológica, el principal problema respecto al plomo es determinar la dosis a la cual se hace tóxico. Las preocupaciones específicas varían con la edad y las circunstancias del huésped, y el principal riesgo es toxicidad para el sistema nervioso. Las poblaciones más susceptibles son los niños, en particular lactantes mayores, lactantes durante el período neonatal y el feto. (Klaassen y Watkins III, 2001)



III.1.2 Arsénico.

El arsénico (As) es un metaloide que puede estar presente en suelos, aire y agua formando compuestos químicos tanto orgánicos como inorgánicos. Es el elemento número 20 más abundante de la corteza terrestre, el 14 en agua de mar y 12 en el cuerpo humano. (Narváez, 2009) En la corteza terrestre el número de minerales que contienen As sobrepasa de 160. Los más comunes son: piritas sulfo-arseniacales (As=46%), arsenopirita FeAsS (As=73%) y sulfuros de As (As=60-70%) (Foá-Colombi-Maroni y Buratti, 1987) .

El As se encuentra presente en la corteza terrestre en una concentración media de 2 mg/kg. El As puede existir en cuatro estados de oxidación: -3, 0, +3 y +5. Bajo condiciones reducidas, el arsenito (As^{+3}) es la forma dominante; mientras que el arseniato (As^{+5}) es generalmente la forma estable en ambientes oxigenados, (PIA, 1999)

Existen diversas fuentes de As, siendo de tipo naturales, antropogénico y mixtas. Las de tipo natural liberan el As mediante actividades sísmica, geotérmica, lixiviación de la corteza terrestre (minerales en rocas, sedimentos y suelos). Por lo anterior las fuentes naturales son muy variadas: áreas geotermales, regiones volcánicas, acuítardos o niveles de arcillas, intercalados en acuíferos detríticos que contienen minerales con arsénico, acuíferos que contienen óxido de hierro y manganeso, con fuerte afinidad por el arsénico. Las de tipo antropogénicas se resumen en actividades como la formulación de pesticidas, coloración de vidrio, tratamiento/preservación de madera, fabricación de pintura, semiconductores, minería, fundición, residuos industriales y quema de combustibles y de residuos municipales. El As de tipo natural es casi en su mayoría del tipo arsenito y arseniato, a diferencia del As antropogénico que se encuentra en casi todas las formas, incluyendo especies orgánicas. La presencia de agua contaminada por As adquiere mayor trascendencia en regiones con una importante actividad agrícola y ganadera, ya que el agua no sólo es utilizada para el abastecimiento de núcleos de población sino también como agua de riego y para el abastecimiento de ganado.



El carácter químico del As está dominado por su facilidad de cambiar su estado de oxidación o por su reactividad en los procesos químicos o biológicos que son tan comunes en el ambiente.

El As elemental no es soluble en agua. Las sales arsenicales exhiben una amplia gama de solubilidades dependiendo del pH y del ambiente iónico. El As y sus compuestos se encuentran en formas cristalinas, amorfas o vítreas. Se encuentra generalmente en cantidades traza en roca, suelo, agua y aire. Sin embargo, las concentraciones pueden ser más altas en ciertas áreas como resultado de desgaste de actividades antropogénicas incluyendo la explotación minera y fundición del metal, combustión de combustibles fósiles y uso de pesticidas, (IPCS, 2001).

La disolución de las formas sulfurosas de As no es fácil. Si además hay pirita en la mena, entonces el sulfato férrico producido actuará de la siguiente manera, coadyuvando a la oxidación-disolución del As y precipitando finalmente como FeAsO_4 . Sin restarle importancia al problema de la disolución de especies minerales arsenicales, la principal fuente de contaminación está relacionada, al igual que en el caso del Pb, con el tratamiento metalúrgico de minerales que contienen As.

Desde el punto de vista biológico y toxicológico, hay tres grupos principales de compuestos de arsénico: compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos y la arsina (AsH_3), que es un gas. Los compuestos inorgánicos pueden tener estados de oxidación diferentes con un rango de valencias entre -3 a +5. De los muchos compuestos inorgánicos, varios son completamente solubles en agua, como por ejemplo, tricloruro de arsénico y arsenito sódico. En las soluciones acuosas pueden ocurrir cambios en el estado de valencia dependiendo del pH de la solución, así como de la presencia de otros compuestos reductores u oxidantes.

De entre los compuestos orgánicos (por ejemplo, ácido monometilarsónico, ácido dimetilarsínico y arsenobetaina) algunos son estables en el ambiente y tienen propiedades químicas y toxicológicas diferentes de las de los compuestos inorgánicos.

La proporción de los diferentes estados de oxidación depende de los procesos biológicos y de las condiciones fisicoquímicas del sitio. En aguas superficiales con alto



contenido de oxígeno, la especie más común es el As pentavalente o arseniato. Bajo condiciones de reducción, generalmente en los sedimentos de los lagos o aguas subterráneas, predomina el As trivalente o arsenito. Los arseniatos tienen mayor capacidad de ionización en comparación con el arsenito debido a la presencia de un doble enlace. La molécula al perder el ión hidrógeno por la disociación, queda con carga negativa formando varios aniones.

El ciclo biogeoquímico del As está ligado fundamentalmente a los microorganismos, mientras que el papel de animales y plantas queda reducido al de su bioacumulación en los ambientes en los que viven. Diversos microorganismos han desarrollado mecanismos de resistencia al As y poseen enzimas que oxidan el As^{3+} hasta As^{5+} , y otras que catalizan la reducción, siendo la formación de compuestos de metilarsénico unos de los procesos más empleados para la destoxicificación. El arsenito (As^{3+}) formado puede sufrir diversas reacciones de metilación y reducción dando lugar a compuestos como el metilarsenato o el dimetilarsenito, o es convertido en diferentes arsinas (dimetilarsina, trimetilarsina), óxido de trimetilarsina, que son excretadas al medio. Sin embargo parte de estos compuestos son metabolizados por algunos microorganismos formando compuestos orgánicos complejos. Algunas algas pueden formar dimetilarsenoazúcares, solubles en agua o arsenolípidos, solubles en lípidos, que finalmente son transformados por algunos organismos marinos (algas, crustáceos, etc) en arsenobetaína, que a su vez es degradada por los m.o de los sedimentos costeros, produciendo metilarsenato y As inorgánico, con lo que se completa el ciclo en los biosistemas marinos. Diversos hongos pueden formar trimetilarsina, que es volátil. Este compuesto también pueden sintetizarlo bacterias anaeróbicas.

Es importante mencionar que la capacidad de transformar As ha sido descrita como un mecanismo de defensa de algunas especies bacterianas. Esta estrategia está asociada a la alternancia entre células en estado planetónico y las mismas células en estado bénico y sésil, formando biopelículas (*biofilms*), comportamiento muy utilizado en medios acuáticos oligotróficos, que beneficia la presencia de diferentes bacterias no tolerantes a este metaloide, las que juegan un rol de importancia en los ciclos biogeoquímicos.



En el caso específico del arsénico, las transformaciones químicas y biológicas en el ambiente (en parte por acción bacteriana) aumentan su volatilidad, absorción y disolución. El proceso de metilación se produce en el agua. El As disuelto en los suelos es adsorbido por los oxihidróxidos de hierro (e.g. goethita), las arcillas, o la materia orgánica. Muchos de estos procesos son mediados por la materia orgánica la que puede producir cambios oxido-reducción que inducen la transformación arsenito-arsenato, la reducción y metilación del As y la biosíntesis de compuestos de As (arsenoazúcares y arsenolípidos)

Las plantas presentan un papel importante en la bioacumulación del As. Un ejemplo de lo anterior son los cultivos de arroz. Recientes descubrimientos han demostrado que la planta absorbe As inorgánico con estado de oxidación de +5 y +3 posiblemente a través del mismo sistema de transporte que los compuestos derivados del silicio. Una vez en la planta el arseniato es reducido a arsenito el cual a su vez puede sufrir procesos de complejación o metilación. Acumulándose en la planta como ácido metil y dimetilarsénico. En la **Figura 3** se presentan las principales vías de dispersión siendo la más importante para el As la del agua. Aún así se considera la sedimentación, la solubilidad de los arsenatos y arsenitos (la solubilidad controla la movilidad del arsénico, la cual a su vez está determinada por las condiciones redox, pH, temperatura, salinidad, actividad biológica y reacciones de adsorción) es suficiente para que este elemento se transporte en los sistemas acuáticos. La concentración del As en aguas naturales dulces es muy variable y probablemente depende de las formas de As en el suelo local.

Los procesos involucrados en la dispersión son: manejo inadecuado de los residuos mineros, alteración de dichos residuos por condiciones de intemperismo, ya sea en su sitio de disposición o en el cuerpo receptor (agua, suelo o sedimento), dispersión polvos que incluye, tanto fases primarias (arsenopirita), como fases secundarias (arseniatos férricos y arseniatos adsorbidos sobre óxidos de hierro), disolución de óxidos de As (As_2O_3) relacionado a condiciones reductoras y elevada alta solubilidad de la fase de arsenolita, liberación de As adsorbido en oxi-hidróxidos de hierro, condiciones reductoras en el medio acuoso que pueden influir en la inestabilidad de arseniatos de hierro, las grandes presiones



y temperaturas a que quedan sometidas las aguas subterráneas profundas pueden originar un medio reductor con incorporación del As al agua subterránea.

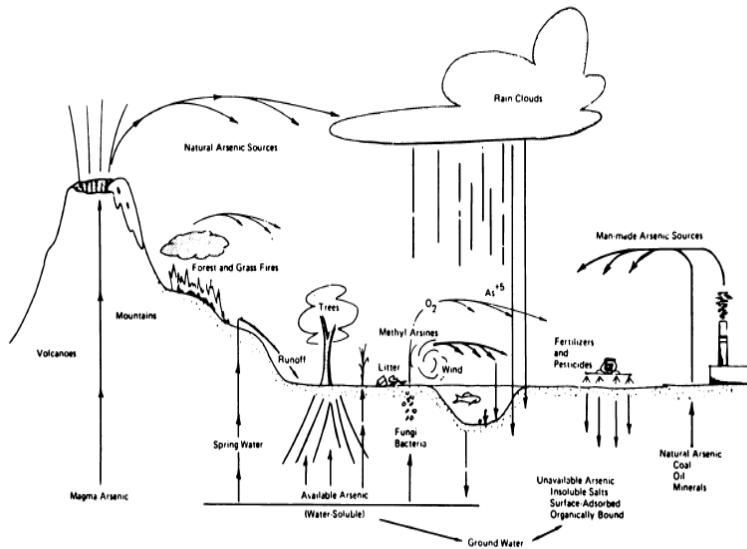


Figura 2. Principales vías de dispersión del As.

(Fishbein, 1981).

El As se encuentra en el organismo humano normalmente en cantidades del orden de trazas, con una estimación del contenido corporal de aproximadamente de 10 a 20 mg. Se desconoce la función biológica, si es que existiese, de estas cantidades “normales” de As en el hombre.

La exposición laboral a As puede ocurrir en cualquier proceso en que se utilice. La posibilidad de exposición más grave a los humos y polvo, se da en la fusión de los minerales metálicos y en la fabricación y uso de plaguicidas conteniendo arsénico. Se ha encontrado que las concentraciones ambientales de As en las industrias de fundición varía entre 0.005 y 20 mg/m³, (NIOSH, 1975).

Dado que el As inorgánico está reconocido como cancerígeno en los humanos, continua debatiéndose las decisiones sobre una regulación aceptable acerca de los límites permisibles que deben fijarse para la exposición a largo plazo.



Cantidades muy pequeñas de ciertos compuestos de arsénico, pueden jugar un papel fisiológico y actuar como agentes promotores del crecimiento en los animales (Anke y col., 1977). Por otra parte, a los compuestos de As se les considera generalmente como tóxicos muy potentes. Su toxicidad aguda, sin embargo, varía mucho de los compuestos orgánicos a los inorgánicos, dependiendo del estado de oxidación, solubilidad en el medio biológico y vías de entrada. Además el As se biotransforma en el organismo, como ocurre probablemente con otros metales, aumentando aparentemente con la forma química en la que el As está presente, siendo un determinante de la toxicidad en el mismo grado que lo es su concentración. El metabolismo del As en el hombre es bastante complejo, ya que su destino en el organismo depende del tipo de compuesto y su forma química.

III.1.3 Cobre.

El cobre es el elemento número 26 en la corteza terrestre, encontrándose en concentración promedio cercana a 100 mg/kg. El contenido de cobre en rocas ígneas como el basalto y la diorita es 100 -200 mg/kg, mucho más alto que en las rocas ígneas ácidas como el granito de 1-20 mg/kg. El total del Cu en suelos del mundo se ubica en un promedio traza de 200-250 mg/kg (Aubert y Pinta, 1977).

El cobre muestra una fuerte afinidad por el azufre, por lo que sus minerales principales son calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4); calcocita (Cu_2S) y covelita (CuS). El segundo grupo contiene minerales oxidados de cobre, que se forman principalmente durante la meteorización de sulfuros de cobre expuestos a la intemperie. Aquí, el Cu se incorpora en el óxido y los minerales de carbonato de los cuales los más comunes son cuprita (Cu_2O); tenarite (CuO), malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), y azurita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). El cobre está a menudo asociado con esfalerita (ZnS), pirita (FeS_2) y galena (PbS). Sus depósitos se encuentran comúnmente en las rocas ígneas y varios depósitos sedimentarios.

Dependiendo del pH del suelo, el Cu puede presentarse de varias formas: Cu^{2+} , Cu^+ , $\text{Cu}(\text{Cl}_2)^-$, CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 , CuCl , (McBride, 1981; Alloway 1995). El comportamiento de Cu en los suelos depende en gran medida del tipo de compuesto.



Varias variables del suelo controlan la solubilidad de Cu y por lo tanto la biodisponibilidad, que incluyen: la oxidación del pH, materia orgánica, textura, composición mineral, la temperatura y régimen de las aguas. La movilidad de Cu es especialmente reducida en presencia de coloides minerales con grandes capas de Fe-Al-oxihidróxidos por las partículas de oxihidróxidos de Al, Mn, Fe, y por la materia orgánica (Kabata-Pendias y Sadurski 2004). Materia orgánica disuelta (DOM) tiene una gran afinidad para fijar Cu y así inhibir su absorción en el suelo. Estos fenómenos se atribuyen a la formación de Cu soluble en complejos orgánicos (Zhou y Wong, 2003). En suelos minerales, la atenuación natural de Cu se produce por un efecto de sustitución de Cu por Ca en calcitas presente en los suelos calcáreos y por la precipitación de Cu(OH)₂ y/o Cu₂(OH)₂CO₃ (Ma y col. 2006).

El cobre es un elemento esencial y su deficiencia se caracteriza por anemia hipocrómica, microcítica, originada por síntesis de defectuosa de hemoglobina. Las enzimas oxidativas, como catalasa, peroxidasa, óxidos de citocromo, y otras, también requieren el cobre. El sulfato de cobre se utiliza en medicina como un emético. También se ha empleado por su efecto astringente y cáustico, y como un antihelmíntico. El sulfato de cobre mezclado con cal se ha utilizado como un fungicida.

En circunstancias normales, la absorción gastrointestinal de cobre está regulada por las reservas corporales. Se transporta en el suero unido al principio a la albúmina y más tarde con mayor firmeza unido a la ceruloplasmina, donde se intercambia en la forma cúprica: la concentración sérica normal del cobre es de 120 a 124 µg/L. La bilis es la vía excretora normal y tiene una participación primaria en la homeostasis del cobre. La mayor parte de éste se almacena en el hígado y la medula ósea, donde puede estar unida a la metalotioneína. La cantidad normal de cobre en la leche no basta para mantener concentraciones adecuadas de cobre en el hígado, pulmones y bazo del recién nacido. Las concentraciones místicas declinan de manera gradual hasta alrededor de los 10 años de edad, y permanecen relativamente constantes a partir de entonces. Por otro lado, las concentraciones en el cerebro tienden casi a duplicarse desde la lactancia hasta la adultez.



El cobre es un componente esencial de varias enzimas, entre ellas tirosinasa (activa en la formación de pigmentos melanina), citocromooxidasa, superóxido dismutasa, aminooxidasas, y uricasa. Es esencial para la utilización del hierro. La anemia por deficiencia de éste durante la lactancia a veces se acompaña de deficiencia de cobre.

La toxicidad de Cu está influenciada por sus especies, y no en función de su concentración total (Allen 1993). La intoxicación aguda originada por ingestión de cantidades excesivas de sales de cobre, con mayor frecuencia sulfato de cobre, puede producir la muerte. Los síntomas son vómito (a veces de color azul verdoso), hematemesis, hipotensión, coma e ictericia. Datos de necropsia han revelado necrosis hepática centrilobulillar. Pocos casos de intoxicación por cobre como resultado de tratamiento de quemaduras con compuestos de este elemento han dado por resultado anemia hemolítica. También se ha informado intoxicación por cobre que produce anemia hemolítica como resultado del uso de equipo de diálisis que contiene dicho metal.

III.1.4 Zinc.

Zinc es el elemento número 24 más abundante en la corteza terrestre. Las concentraciones de Zinc en la litosfera es de 50-70 mg/kg (Adriano, 2001) Donde se encuentra combinado con otros elementos formando diferentes minerales, principalmente silicatos, sulfuros, óxidos y carbonatos. El Zinc es distribuido en suelos en concentraciones que varían entre 10 y 300 mg/kg (mg/kg) con una media de 50 ppm. Los valores más altos se encuentran en suelos orgánicos y calcáreos.

El Zn en suelo puede ser absorbido por las plantas y de ahí pasar al resto de la cadena trófica. Es un elemento bastante móvil, por lo que es deseable reducir su concentración en suelos agrícolas a niveles inferiores a los fitotóxicos, porque los síntomas sólo aparecen con cantidades de Zn muy superiores a las recomendadas para consumo animal o humano (Ewers, 1991; Mench y Martin, 1991).

El comportamiento y la fitodisponibilidad del Zn en suelo son controlados por varios parámetros que son muy variados para diferentes suelos (Mukherjee and Hartikainen



2002). Silicatos, carbonatos, fosfatos, óxidos y materia orgánica puede contribuir a la retención del metal en suelos. En soluciones de suelo, el Zn ocurre en formas de libres y complejos iones, como cationes Zn^{2+} , $ZnCl^+$, $ZnOH^+$, $ZnHCO_3^+$ y como aniones ZnO^{2-} , $Zn(OH)_3^-$ y $ZnCl_3^-$ (Kabata – Pendias y Sadurski 2004). De acuerdo con Tyler y Olsson (2002) la concentración de Zn en soluciones de suelos de cultivos fue de 78 (12– 23) $\mu\text{g/L}$ mientras in suelos naturales fue de 35 (13–72) $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, dependiendo de la técnica usada para obtener soluciones de suelos las concentraciones varían de 21 a 570 $\mu\text{g/L}$ (Kabata – Pendias y Pendias 2001).

La deficiencia en Zn se da en una amplia variedad de suelos como son los suelos tipo, calcáreos, margosos y arenosos pobres en materia orgánica, sobre todo en estos últimos. En cuanto al efecto del pH, el Zn se encuentra más fitodisponible en los suelos ácidos que en los alcalinos, siendo su mínima fitodisponibilidad para valores de pH superiores de 7. No obstante, se concentra en los horizontes superiores, así, dos terceras partes del total del Zn asimilable se encuentra en la capa arable.

A pesar de que el Zinc es muy móvil en la mayoría de los suelos, las fracciones de arcilla son capaces de inmovilizarlo, especialmente en régimen de pH neutral y alcalino (Kabata – Pendias y Pendias 2001; Peganova y Edler 2004; Shtangeeva y cols. 2005b). Ha sido calculado que las fracciones de arcillas controlan más del 60 % de la distribución del Zn en suelos (Kabata – Pendias y Kraowiak 1995). Aparentemente hay dos diferentes mecanismos de adsorción de Zn: uno en medios ácidos relacionados al cambios de cationes y otro en medios alcalinos que es considerado por ser la mayor adsorción y la mayor influencia de ligandos orgánicos. También hidróxidos de Al, Fe y Mn parecen ser los más importantes enlaces de Zn los suelos.

En los últimos años, la producción industrial de Zn y sus compuestos ha aumentado considerablemente y con ello, las emisiones y descargas al suelo. Las fuentes más importantes de este metal para suelo, como en los demás casos, son la minería y la fundición de Pb y Zn, así como algunas prácticas de agricultura reconocidas por incrementar el contenido de zinc en la superficie, como son la aplicación de fertilizantes y la aplicación de lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales.



Es complicado identificar fuentes de contaminación de suelos por Zn. Antropogénicamente el Zn en suelos forestales en su mayoría tiene un origen industrial, mientras que en suelos agrícolas son originados por otras numerosas fuentes. El suelo es el principal destino del Zn de varias fuentes (depositos atmosféricos, fertilizantes, pesticidas, lodos depurados, lixiviados de materiales galvanizados, estiércol, aguas residuales, escorias y cenizas) dependiendo de sus especies químicas y su afinidad al suelo y los parámetros de éstos (Kabata – Pendias y cols. 1992; Ross 1994).

Cerca de fundiciones no ferrosas y otros sitios contaminados, los niveles de Zn en suelo suelen ser más altos, de 443 a 1,112 mg/kg (ATSDR 1994).

El Zn tiene funciones importantes en procesos metabólicos, principalmente en la síntesis de proteínas, carbohidratos y ADN (Prasad 1980; Apgar y Everell 1988). Es esencial para el crecimiento, desarrollo y reproducción. Su consumo a través de los alimentos varía altamente y depende de varios factores, pero ocurre normalmente en interacción con otros metales, pues tiene un importante antagonismo con Cd y Cu. La referencia dietética de Zn en consumo fue establecida por la Organización Mundial de la Salud en 1996 en 5.5–7.5 mg/d para niños de 1 a 10 años, 12–13 mg/d para niños de 11 a 18 años, y 9.5 mg/d para personas adultas (Peganova y Eder 2004).

El contenido de Zn en tejidos de los mamíferos varía entre 13 y 210 mg/kg siendo el mayor en riñones e hígados y el menor en la piel (Jorgensen, 2000) encontrándose que el contenido promedio de Zn en tejidos es de 33 mg/kg (Li, 2000). La concentración media de Zn en fluidos corporales han sido reportados de 6.3 mg/L en sangre, de 0.9 mg/L en suero y de 0.5 mg/L en orina (Reimann and Caritat 1998). La más alta concentración de Zn (130 mg/kg) se presenta en la glándula prostática y retina (Peganova y Eder 2004).

El Zn es ligeramente tóxico y su deficiencia es más común. Algunos de los síntomas de su deficiencia de acuerdo a Maher (1992) son infecciones frecuentes, diarrea, insuficiencia en las funciones inmunes, alopecia, retraso sexual y maduración ósea y disturbios mentales

Además muchas otras disfunciones como lentitud a la recuperación, lesiones en la piel, agrandamiento del bazo e hígado, complicación al gusto y al olfato y ceguera. Schlegel-Zawadzka y cols. (2000) observó una correlación negativa entre síntomas de



depresión y los niveles de Zn en el cuerpo. Deficiencia de este metal causa retardos en el crecimiento y desordenes en la sangre.

III.1.5 Cadmio.

El Cd es un elemento escaso en la corteza terrestre, un metal de color aparente blanco azulado, muy dúctil y maleable, en algunos aspectos con características similares al zinc. Se encuentra mayoritariamente en la corteza terrestre, en todo tipo de terrenos y rocas, inclusive en el carbón y abonos minerales. Es extraído principalmente durante la producción de otros metales como el zinc, plomo y cobre. Suele sustituir al zinc en sus minerales debido a su parecido químico. Generalmente el zinc y el cadmio están en sus minerales como sulfuros, al tostarlos se obtiene una mezcla de óxidos y sulfatos, y el cadmio se separa aprovechando la mayor facilidad para reducirlo, (Komatina, 2004).

Este es un elemento que se encuentra en la naturaleza asociado al plomo y al zinc (Komatina, 2004), por lo que su mayor concentración en los medios ambientales contaminados se encuentra en las cercanías de las explotaciones mineras o de las unidades metalúrgicas que benefician cualquiera de ambos metales (Fuge, 2005). Los alimentos y el humo de cigarrillo son también fuentes de exposición al Cd, (ATSDR, 1999).

Los efectos adversos del Cd en el organismo dependen de la especie química y de la vía de exposición, (ATSDR, 1999). Los efectos tóxicos de la exposición crónica son principalmente sobre el sistema urinario. Además, ha sido clasificado como un carcinógeno humano ya que produce cáncer de pulmón, riñón, hígado y próstata (IARC, 1994). El Cd permanece en el organismo por largo tiempo (10-20 años) y puede acumularse después de años de exposición a bajos niveles (2.1 mg/kg/día), esta acumulación puede producir otros posibles efectos causados por una exposición de larga duración, tales como enfermedades renales, lesiones en los pulmones (0.4-4 mg/m³) y fragilidad de los huesos (7.8 mg/kg/día) (ATSDR, 1999).

Elevados niveles de exposición a Cd pueden producir graves lesiones pulmonares, irritación al estómago, vómito, diarreas, enfermedades renales, fragilidad en los huesos,



hipertensión, déficit de hierro en la sangre, el incremento del riesgo de padecer cáncer, entre otras (ATSDR, 2007).

III.1.6 Manganese.

El manganeso es uno de los metales de transición del primer periodo largo en la tabla periódica, se encuentra entre el cromo y el hierro teniendo por lo tanto propiedades en común con ambos metales. Aunque es poco usado en su forma pura, reviste de gran importancia práctica en la fabricación de acero, encontrándose aproximadamente en un 0.1% de la corteza terrestre por lo que se puede encontrar de manera natural en suelo, aire y agua incluso en algunos alimentos en muy bajas concentraciones (EPA, 2003). Las formas minerales comunes del manganeso son dióxido de manganeso, carbonato y silicato de manganeso (Riojas, 2004).

Los compuestos del manganeso existen de forma natural en el ambiente como sólidos en suelos y pequeñas partículas en el agua. Las partículas de manganeso en el aire están presentes en las partículas de polvo. Estas usualmente se depositan en la tierra en unos pocos días. La presencia de manganeso no es indicativo de que la roca madre contenga el elemento, en algunos casos puede ser transportado por el viento y agua.

La forma química del manganeso y el tipo de suelo determinan la velocidad con que se moviliza o se retiene. También puede adsorberse a las superficies de óxidos de hierro, en forma de complejos orgánicos, o en forma intercambiable como Mn^{+2} en forma iónica o como complejo orgánico soluble. En ambientes reductores las especies de Mn^{+2} , dominan, mientras que en ambientes oxidantes el dióxido de manganeso es el más estable. Su forma más abundante es como óxido de manganeso.

El patrón de acumulación del manganeso en el suelo normalmente es el siguiente: el nivel más alto de manganeso en la superficie del suelo es en donde se encuentra la materia orgánica en descomposición, disminuye en el horizonte B siendo el área de acumulación de material arrastrado y habiendo posteriormente un incremento en el horizonte C formando parte del material rocoso (Riojas, 2004). La acumulación en la



superficie se atribuye normalmente a la absorción por las raíces de las plantas y a la deposición de hojarasca (Riojas, 2004). En México se reporta una media aritmética de 503.0 mg/kg (Chiprés y col., 2008).

La disponibilidad del manganeso depende del potencial de óxido reducción y del pH del suelo. Bajo condiciones reductoras y/o en suelos con valores de pH ácidos, se ubica una mayor porción de manganeso en solución (Riojas, 2004). La reducción del manganeso en los suelos se efectúa por medio de bacterias anaerobias.

Las concentraciones de Manganeso en la atmosfera son incrementadas por las actividades industriales y a través de la quema de combustibles fósiles. El Manganeso que deriva de las fuentes humanas puede también entrar en el agua superficial, agua subterránea y aguas residuales.

La distribución de las especies depende de un amplio número de variables que incluyen el pH y potencial redox (Eh), estas propiedades definen la naturaleza de una especie química que a su vez dependerá de las especies que están presentes en el medio, (Van Loon y Duffy, 2002).

El Mn puede encontrarse en el agua en diferentes estados de oxidación (II, III, IV). Sin embargo, el Mn^{+5} es el único estado de oxidación estable en forma cristalina o coloidal para el manganeso. Estas formas pueden ser reducidas a especies solubles de Mn^{+2} en condiciones deficientes de oxígeno. Es por esto que el oxígeno del aire le confiere al agua una apariencia turbia y estéticamente inaceptables debido a la oxidación del manganeso al estado Mn^{+4} que puede formar precipitados coloidales. Si la velocidad de oxidación no es rápida, la forma de Mn^{+2} puede persistir por algún tiempo en las aguas aireadas, cuando el pH es inferior a 8 (Sawyer y col., 2000). Además el manganeso puede formar complejos estables con sustancias húmicas en el agua, que pueden ser aún más resistentes a la oxidación que las especies inorgánicas solas (Van Loon y Duffy, 2002). La velocidad de oxidación se puede incrementar por la presencia de ciertos catalizadores inorgánicos o mediante la acción de microorganismos.

Las plantas absorben el manganeso como Mn^{+2} , el pH y el potencial redox son los factores que afectan la fitodisponibilidad del manganeso y con ello el crecimiento de las



mismas. Concentraciones altas de óxidos de manganeso en los suelos contribuyen a inmovilizar a otros metales, entre los que destacan los elementos potencialmente tóxicos como Cd y plomo, pero también los micronutrientes cobalto, zinc y cobre.

Las aguas subterráneas que contienen concentraciones de manganeso por encima de su nivel basal, son aquellas que carecen de oxígeno disuelto y tienen alto contenido de dióxido de carbono. Bajo esta condición el manganeso predominante está presente como Mn (II). El alto contenido de dióxido de carbono indica que la oxidación bacteriana de la materia orgánica es extensa, la ausencia de oxígeno disuelto muestra que existen condiciones anaerobias favoreciendo la formación de carbonato de manganeso como coloide. Cuando se mezclan aguas anóxicas profundas con aguas superficiales se tiene una precipitación de manganeso como carbonato de manganeso (Van Loon y Duffy, 2002).

En plantas, los iones del Manganeso son transportados hacia las hojas después de ser absorbidos desde el suelo. El exceso y falta de Manganeso en suelo puede causar, respectivamente, síntomas de toxicidad y deficiencia en plantas.

Concentraciones altamente tóxicas de Manganeso en suelo pueden causar inflamación de la pared celular, abrasamiento de las hojas y puntos marrones en las hojas. La deficiencia puede también causar estos efectos, por lo que la diferenciación entre concentraciones tóxicas y concentraciones que causan deficiencias, representan un pequeño rango de concentraciones donde el crecimiento de la planta es óptimo.

En humanos, la ingestión normal diaria de manganeso varía de 2 a 9 mg/día. La absorción gastrointestinal es de menos de 5%. El manganeso se transporta en el plasma unido a una β_1 -globulina, que se cree es transferrina, y se encuentra ampliamente distribuido en el organismo donde la vida media biológica es de 37 días. Dicho elemento se concentra en las mitocondrias, de modo que los tejidos con alto contenido de estos organelos muestran las concentraciones más altas de manganeso, entre ellos el páncreas, hígado, riñones e intestinos. El manganeso cruza con facilidad la barrera hematoencefálica, y su vida media en el cerebro es más prolongada que en el organismo entero.

El manganeso se elimina en la bilis y se reabsorbe en el intestino, siendo así las heces la principal vía de excreción . El mecanismo para excretar el manganeso excesivo, al



parecer, incluye al hígado, procesos gastrointestinales auxiliares y quizá la corteza suprarrenal. Este mecanismo regulador, así como la tendencia de que las dosis en extremo grandes de sales de manganeso causa irritación gastrointestinal, explica la falta de toxicidad sistémica después de administración oral o de aplicación dérmica.

La toxicidad por inhalación, por lo general a dióxido de manganeso a causa de fuentes antropogénicas, es de dos tipos; la primera causa neumonitis por manganeso, que es el resultado de exposición aguda. Las personas expuestas a concentraciones altas de polvo de manganeso muestran incidencia de enfermedad respiratoria 30 veces mayor que lo normal. Los cambios anatomopatológicos incluyen necrosis epitelial seguida por proliferación mononucleares. El segundo y más grave tipo de enfermedad originada por exposición por inhalación crónica de dióxido de manganeso, por lo general durante un período de más de dos años, afecta el sistema nervioso central. La intoxicación crónica por manganeso (manganismo) produce un trastorno neuropsiquiátrico caracterizado por irritabilidad, dificultades para caminar, alteraciones del habla y conducta compulsiva. Si el padecimiento persiste aparecen una facies en máscara, retropulsión y propulsión y un síndrome parecido a enfermedad de Parkinson. La característica sobresaliente de la encefalopatía por manganeso se ha clasificado como daño selectivo grave del núcleo subtalamico y del globo pálido. Estos síntomas y las lesiones anatomopatológicas, los cambios degenerativos en los ganglios basales, hacen factible la analogía con la enfermedad de Parkinson. Además de los cambios en el sistema nervioso central, suele observarse cirrosis hepática.

Las víctimas de intoxicación crónica por manganeso tienden a recuperarse con lentitud, incluso cuando se retiran de la exposición excesiva. Los compuestos secuestradores del metal no han producido recuperación notoria. La absorción oral de manganeso aumenta por la deficiencia de hierro, que puede deberse a variaciones de la susceptibilidad individual (Klaassen y cols. 2001).



IV DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

IV.1 Ubicación geográfica y delimitación del área de estudio

El Distrito Minero de Cerro de San Pedro se localiza en el municipio del mismo nombre, en la porción centro-sur del estado de San Luis Potosí y en el borde occidental de la Sierra de San Pedro que pertenece a la Sierra Madre Oriental, aproximadamente a 19.5 kilómetros al NW de la ciudad de San Luis Potosí (**Figura 3**).

El área de estudio se encuentran en el margen E del Distrito Minero Cerro de San Pedro, en las inmediaciones de las comunidades Monte Caldera, Jesús María (pertenecientes al municipio Cerro de San Pedro) y San Antonio de Eguía (perteneciente al municipio Armadillo de los Infante), las cuales se fundaron a consecuencia de la instalación de haciendas de beneficio de los minerales que se explotaron desde finales del siglo XVI en el área donde se localiza actualmente el poblado Cerro de San Pedro.

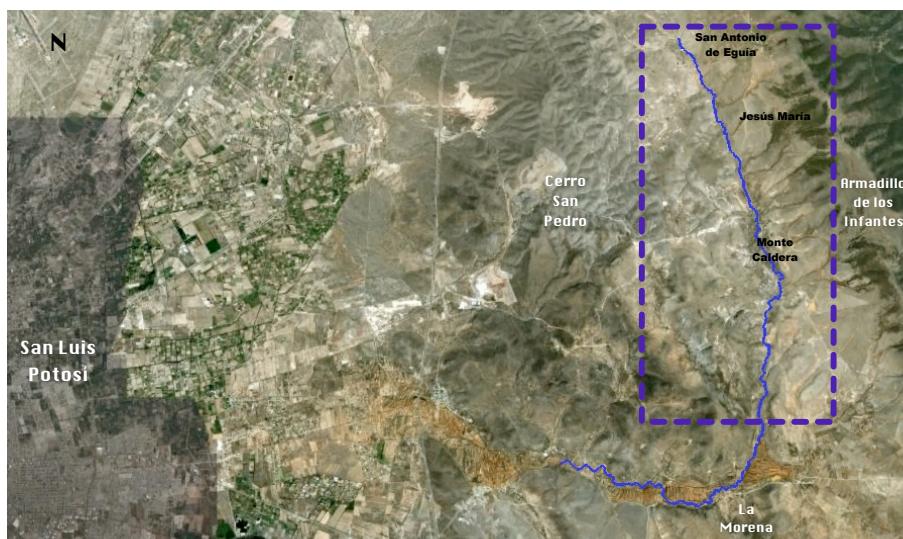


Figura 3. Localización geográfica del área de estudio.



El área de estudio corresponde a la microcuenca Monte Caldera que presenta una superficie de 56 km² constituida por un conjunto de sierras bajas, con orientación general NW-SE, situadas paralelamente entre si y constituidas en gran parte por formaciones sedimentarias sumamente plegadas. En la **Figura 3** se observa la delimitación de la microcuenca Monte Caldera. Está delimitada al Norte por un parteaguas que coincide con la ubicación de la comunidad San Antonio de Eguía, al Este y Oeste por serranías con orientación Noroeste-Sureste, y al Sur se encuentra la desembocadura de la cuenca en las inmediaciones de la comunidad La Morena. En la **Figura 4** se presenta la ubicación del sitio de estudio.

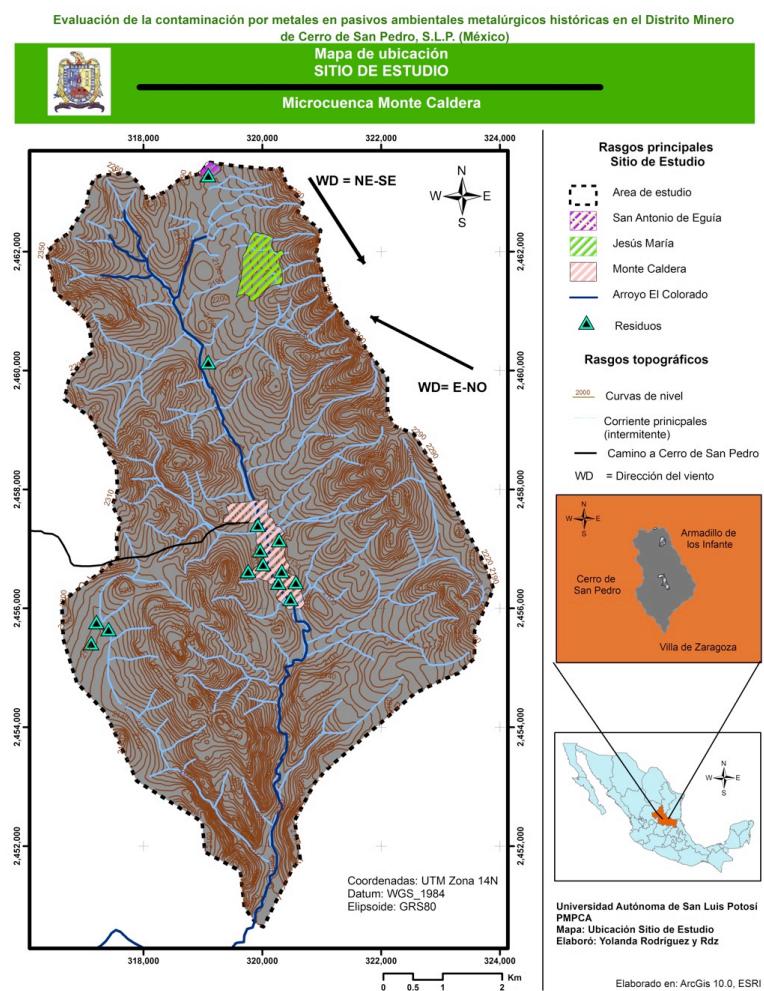


Figura 4. Ubicación del sitio de estudio “Microcuenca Monte Caldera”.



IV.2 Medio físico y biótico.

IV.2.1. Clima.

Las características más destacadas de las condiciones climáticas en el área de estudio son unas escasa precipitaciones, presentándose básicamente 4 tipos de clima, todos del grupo de los clima tipo B (climas secos) según la clasificación mundial de tipos de clima de Koppen, modificada por Enriqueta García (1973).

Los climas presentes en el sitio de estudio se enlistan a continuación:

Bs1hw, que es un clima semiárido, semicálido, con una temperatura media anual mayor de 18°C, con una temperatura en el mes más frío menor a 18°C, y en el mes más caliente mayor a 22°C, presenta lluvias en verano y un porcentaje de lluvias invernal de 5 al 10.2% del total anual.

Bs 1 kw, que es un clima semiárido, templado, con una temperatura media anual entre 12 y 18°C con una temperatura en el mes más frío entre -3 y 18°C, y en el mes más caliente menor a 22°C, presenta lluvias en verano y un porcentaje de lluvia invernal del 5 al 10.2% del total anual.

BSohw, que es un clima árido, semicálido, con una temperatura media anual entre 18 y 22°C, con una temperatura en el mes más frío menor a 18°C, y en el mes más caliente mayor a 22°C presenta lluvias en verano y un porcentaje de lluvia invernal del 5 al 10.2% del total anual.

BSokw, que es un clima árido, templado, con una temperatura media anual entre 12 y 18°C, con una temperatura en el mes más frío entre -3 y 18°C, presenta lluvias en verano y un porcentaje de lluvia invernal del 5 al 10.2% del total anual.



IV.2.2. Aspectos Meteorológicos

De acuerdo a registros meteorológicos históricos regionales (1921-1980), durante la temporada seca que se presenta de noviembre a abril, se tiene una precipitación total que va de los 75 a 100 mm, con un periodo de 0 a 29 días de lluvia apreciable (lluvia mayor a 0,1 mm). Se presentan temperaturas medias máximas de 21 °C y mínimas de 6 °C. Los vientos regionales dominantes son en dirección Este y Noroeste (INEGI, 1974a).

Los meses de mayo a octubre, que corresponden a la temporada húmeda, presentan una precipitación total de 325 a 400 mm, teniendo periodos de lluvia apreciable de 30 a 59 días. Las temperaturas medias son una máxima de 27 °C y una mínima de 9 °C. Los vientos regionales dominantes son en dirección Noreste y Sureste (INEGI, 1974b).

Debido a que no se cuentan con datos meteorológicos locales, se generó un climograma (**Figura 5**) a partir de los promedios mensuales de temperatura y precipitación registrados para el periodo 1980-2002 en la estación meteorológica más cercana que se encuentra en la cabecera municipal de Armadillo de los Infante (1650 m.s.n.m.), 10 km al NE de la comunidad Monte Caldera (2090 m.s.n.m.).

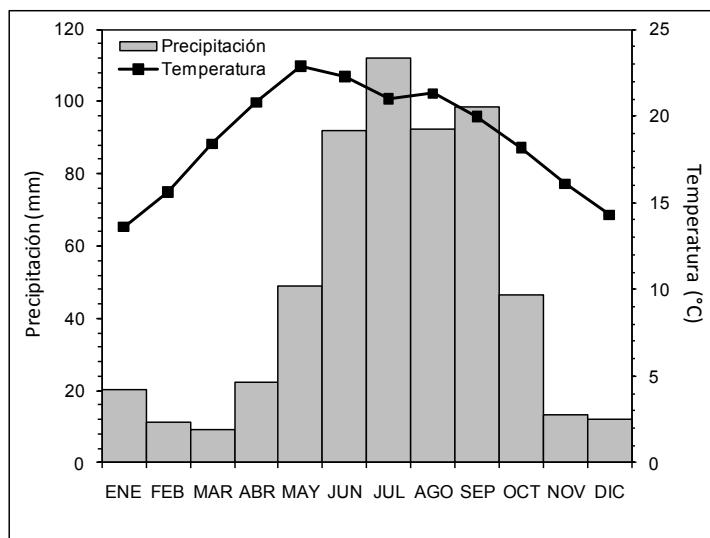


Figura 5. Climograma correspondiente al periodo 1980-2002 de la estación meteorológica de Armadillo de los Infante, S.L.P.



Los registros meteorológicos de la estación ubicada en Armadillo de los Infante indican una precipitación promedio anual de 579 mm y una temperatura promedio de 18.7 °C; y aunque coinciden con los meses correspondientes a las temporadas seca (noviembre a abril) y húmeda (mayo a octubre) reportadas en las cartas de efectos climáticos regionales, la precipitación en la temporada húmeda (490 mm) es superior a la reportada regionalmente para la misma temporada (400 mm).

IV.2.3. Geología Regional

El Distrito minero de Cerro de San Pedro se encuentra a lo largo del margen entre los terrenos tectonoestratigráficos Guachichil y Tepehuano (Sedlock y col., 1993). El límite es una falla de basamento inferido que ha sido enmascarada por un sobrecabalgamiento de estratos del Mesozoico y Cenozoico que constituyen mucho de las rocas superficiales expuestas en la Sierra Madre Oriental. La estructura, denominada alineamiento San Tiburcio, que ha sido propuesta como una prolongación hacia el SE de la Megafalla Mojave-Sonora (Sedlock y col., 1993), se considera un borde normal de la falla que marca el límite entre la Sierra de Álvarez y el Graben San Luis.

Las rocas huéspedes de la mineralización de Au-Ag de Cerro San Pedro incluyen calizas de edad Aptiano y Albiano que han sido intrusionadas por un pórfido (pórfido San Pedro) de composición diorítica a granodiorítica. El emplazamiento del pórfido San Pedro es inferido a haber sucedido durante el Mastrichtiano tardío al Paleoceno temprano, según dataciones K-Ar de roca total del pórfido fresco de 64 ± 3.2 Ma, mientras que la alteración del mismo pórfido es de una edad más reciente 63.3 ± 3.2 Ma, a la cual debe estar asociada la mineralización (Santa Fe, 1996).

La estratigrafía consiste de calizas del Cretácico perteneciendo a las Formaciones La Peña del Aptiano y Cuesta del Cura del Albiano, las cuales fueron originalmente depositadas en la pendiente poniente de la plataforma carbonatada Valles-San Luis Potosí (Carrillo, 1971; López, 1981). En Cerro San Pedro, la sección local de carbonatos consiste de una secuencia basal de calizas de estratificación gruesa y lutitas interestratificadas



pertenecientes a la Formación La Peña superior, que gradúa hacia arriba a una secuencia de calizas oolíticas estratificadas y pedernal interestratificado correspondientes a la Formación Cuesta del Cura.

El Pórfido San Pedro, como las rocas calizas encajonantes, ha sido intensamente alterado y mineralizado en gran parte del distrito. En el área N de Cerro San Pedro, la alteración disminuye marcadamente y la roca está casi fresca. El pórfido no alterado corresponde a un pórfido cuarzo diorítico que es una roca porfídica holocrystalina de composición diorítica (Winterbourne, 1997; Cookro y Hansley, 1998¹), que consiste de 20-35% de fenoclastos de plagioclasa euherdral a subhedral de grano medio a fino, 10-15% hornblenda, 4-5% biotita, <5% feldespato potásico y <1% de cuarzo, dentro de una matriz afanítica de coloración verde oscuro. La matriz consiste de una mezcla de cuarzo hipidiomórfico de cuarzo (15-25%), feldespato potásico (~15%) y plagioclasa menor. Minerales accesorios incluyen apatito (2-3%) en la matriz de roca y como inclusiones dentro de los fenocristales de feldespato, así como trazas a $\pm 1\%$ de magnetita, rutilo, esfena y circón, diseminados en la matriz de la roca y dentro de los fenocristales de biotita (Victoria, 1990; Winterbourne, 1998).

La sección volcánica consiste de una andesita basal que está cubierta por una toba riolítica soldada que pertenece a la Ignimbrita Santa María del Oligoceno (Labarthe y col., 1982). Regionalmente estas unidades conforman mesas planas. La andesita basal forma una capa discontinua que cubre la toba riolítica más resistente. La andesita es una roca porfídica de grano fino a medio y de coloración verde pardo oscura, que contiene $\pm 10\%$ de fenocristales blancos de feldespato soportados en una matriz afanítica cloritizada. La toba riolítica es de coloración rojiza claro y consiste de fenocristales euedrales de cuarzo ($\pm 10-15\%$) y sanidino ($\pm 10\%$) en una matriz vítreo soldada. La toba contiene además abundante magnetita de grano fino que se altera por oxidación a hematina. La base de la unidad está marcada por un vitrófiro esferulítico de color negro de 1 a 2 m de espesor. El contacto basal está marcado por una brecha de 1 a 10 m de espesor, constituida de clastos de riolita y caliza mineralizada de la sección de carbonatos infrazascente (Maynard, 1996). El espesor aproximado de la riolita es de 10-20 m. Estas rocas volcánicas del Terciario no exhiben



evidencias de la alteración asociada a la mineralización del Distrito minero de Cerro San Pedro.

IV.2.4. Geología Local

La geología que comprende la microcuenca de Monte Caldera consiste principalmente de rocas Cretácicas que van desde el Aptiano al Turoniano, en este rango de edades encontramos a la Formación Indidura, Formación la Peña y a la Formación Cuesta del Cura, las cuales afloran en mayor cantidad al Este de la microcuenca, y se extienden de Norte a Sur en casi sobre toda la parte oriental (Martínez, 2011).

Al Sur se encuentran afloramientos apreciables sobre el Río Colorado, al Oeste hay un gran cantidad de afloramientos dispersos principalmente hacia el Noroeste. En las rocas de edad Terciaria se observan conglomerados polimígticos, la Ignimbrita Santa María, la Latita Portezuelo y la Andesita Casita Blanca, en donde sus afloramientos se aprecian hacia el centro de la microcuenca de Norte a Sur, sobre el río principal y en las zonas altas. De edad Cenozoica, desde el pleistoceno al oligoceno, se presentan areniscas, lutitas, depósitos clástico continentales y coluviones, que se observan principalmente al Suroeste de la microcuenca y sobre el río principal a la altura de la localidad Monte Caldera. La **Figura 6**, presenta las principales características litológicas del área de estudio.



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

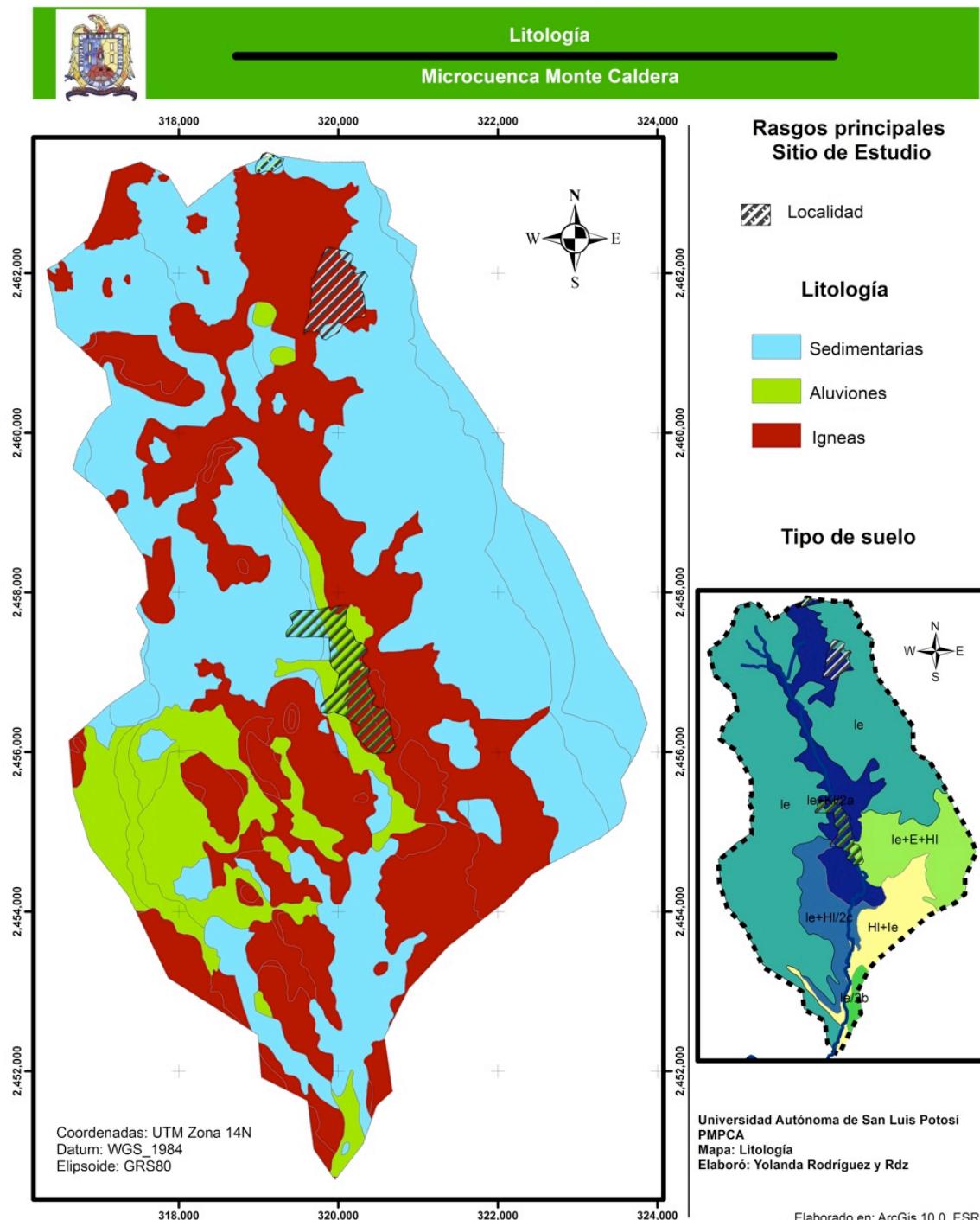


Figura 6. Litología de la Microcuenca Monte Caldera



IV.2.5. Edafología

El área de estudio presenta suelos de carácter juvenil característicos de su geomorfología con un tipo de clima semiárido con lluvias escasas, que limita el desarrollo de unidades de suelo importantes. Por consiguiente, los suelos son de escaso desarrollo, es decir, de pocos centímetros de espesor. En las laderas predominan suelos pedregosos con alto contenido gravas y arenas.

Los suelos predominantes son los litosoles y menor medida los de tipo feozem. Ambos se presentan con y sin fase petrocálcica a menos de 50 cm de profundidad. El feozem es un suelo que se forma sobre materiales no consolidados relativamente profundos (hasta 125 cm) con un desarrollo medio y contenidos de materia orgánica relativamente altos, por lo que presentan una coloración obscura en la capa superficial; asimismo, se localiza un tercer tipo de suelo (castañozem), que al igual que el feozem se encuentra asociado al litosol el cual es muy parecido al feozem pero presenta un mayor contenido de materia orgánica y acumulaciones de carbonato de calcio (Buol y col., 1990).

Los litosoles son suelos que se encuentran en todos los climas y con muy diversos tipos de vegetación. Se caracterizan por tener una profundidad menor de 10 centímetros hasta la roca, tepetate o caliche duro. Se localizan en todas las sierras de México, en mayor o menor proporción, en laderas, barrancas, así como en lomeríos y en algunos terrenos planos; no son aptos para cultivo y sólo pueden dedicarse a pastoreo. Tienen características muy variables, en función del material que los forma. Pueden ser fértiles o infértilles, arenosos o arcillosos. Su susceptibilidad a erosionarse depende de la zona en donde se encuentren, de la topografía y del mismo suelo, y puede ser desde moderada hasta muy alta. Desde el punto de vista productivo, el litosol no presenta alternativas diferentes al aprovechamiento de los recursos bióticos ya existentes sobre ellos, pues son sumamente delgados.

En la **Tabla 1** se presenta la descripción de las diferentes unidades edafológicas presentes en el área de estudio y en la **Figura 7** se muestra sus distribuciones. La **Figura 8**



presenta fotografías del aspecto que guardan algunos de los suelos predominantes del sitio de estudio.

Tabla 1 Unidades edafológicas presentes en el área de estudio.

Tipo de suelo	Descripción física	Clave (Figura 8)
Litosol eútrico	Este suelo se encuentra distribuido en toda la microcuenca, excepto en la parte SE, y es el tipo de suelo más abundante pues su extensión representa el 57.14 % del total del área de estudio.	le
Litosol eútrico con textura media	Es el suelo de menor cobertura del área de estudio (1.62%) y se presenta en el límite SE de la microcuenca, en las cercanías de la desembocadura del río principal.	Le/2
Litosol eútrico y Feozem lúvico con textura media	Se presenta en donde el terreno es montañoso con pendientes mayores a 20 %, distribuyéndose en la parte central de la microcuenca hacia el S sobre la desembocadura del río principal, y cubre el 7.32 % de la superficie total del área de estudio.	Le+Hl/2
Litosol eútrico y Castañozem lúvico con textura media	Este se presenta en terrenos planos a ligeramente ondulados con pendientes menores a 8%, con una distribución desde la parte central del N hacia el S coincidiendo con la trayectoria del cauce principal y representa el 15.00 % de la superficie total de la microcuenca.	Le+Kl/2
Litosol eútrico, Rendzina y Feozem lúvico	Se distribuye exclusivamente en la parte SE coincidiendo con el Cerro de Ángeles, la superficie que cubre representa el 11.07 % de la superficie total de la microcuenca.	le+E+Hl
Feozem lúvico y Litosol	Se ubica en la parte SE de la microcuenca y se extiende hasta la parte Sur cerca de la desembocadura del río principal, cubriendo el 7.85 % de la superficie total de la microcuenca.	Hi+Le

(Martínez, 2011)



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

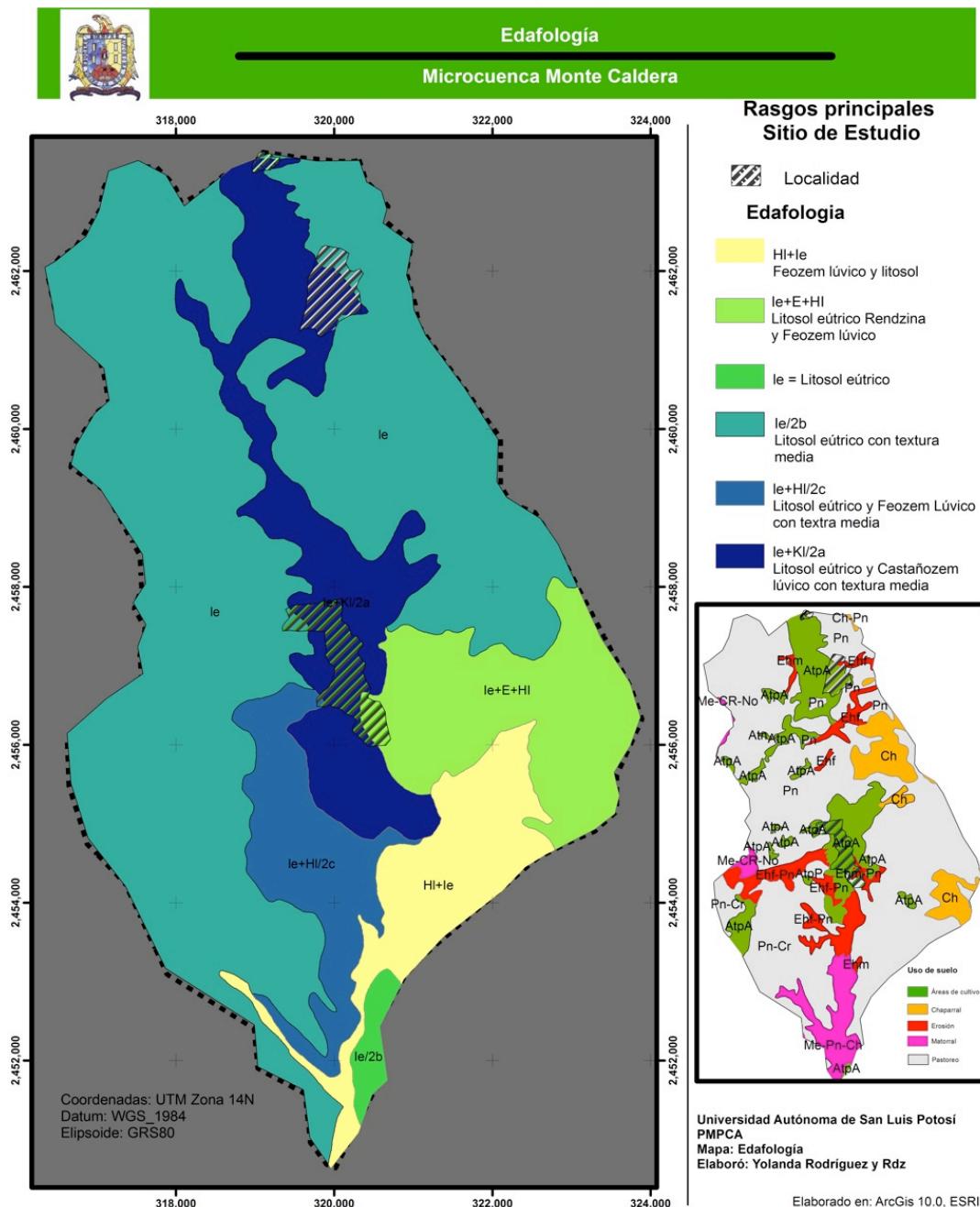


Figura 7. Distribución de unidades edafológicas en el área de estudio.



Figura 8. Aspecto de los suelos más relevantes del área de estudio: (a y b) Litosol-Castañozem (c y d) Litosol (e y f) Litosol-Feozem.

Una característica adicional de los suelos del área de estudio, sobre todo aquellos que cubren las ladeas de la serranía en el margen E de la microcuenca, es el alto grado de



erosión hídrica que presentan (**Figura 9**). La erosión más apreciable ocurre preferencialmente a través de canales de escurrimiento que provocan la formación de cárcavas, aunque en algunas áreas también es posible identificar erosión de tipo laminar, principalmente en las laderas del margen W del área de estudio.



Figura 9. Erosión hídrica de suelo en la microcuenca Monte Caldera.

IV.2.6. Uso de suelo

La descripción del uso de suelo en el área de estudio se fundamentó en la clasificación que INEGI utiliza en la información cartográfica del sitio (INEGI, 1972; INEGI 1977) y que reportó Martínez (2011). Cabe mencionar que la clasificación del uso de suelo que se utiliza en las cartas de INEGI incluye tipos de vegetación, tipos de cultivos y tipos de agrosistemas, en los cuales se integra el concepto de erosión (INEGI, 2009), el cual resulta relevante para el sitio de estudio. La **Tabla 2** presenta una descripción de los diferentes usos de suelo en el área de estudio, mientras que la **Figura 10** muestra sus distribuciones.

De acuerdo a las fuentes consultadas, el Pastizal Natural (Pn) representa la mayor cobertura de los usos de suelo presentes, que conjuntamente con el Pastizal Natural y crasirosulifolios (Pn-Cr) representan el uso de cerca del 70% de la superficie del área de estudio.



Tabla 2 Usos de suelo en el área de estudio.

Uso de suelo	Descripción	Clave (Figura 11)
Agricultura de temporal nómada	Se distribuye únicamente en la parte NW y corresponde a sólo un 0.07 % del total de la superficie de la microcuenca.	Atn
Agricultura de temporada permanente anual	Se presenta en la parte central N, cerca de San Antonio de Eguía, al centro de la comunidad de Monte Caldera y al SE.	AtpA
Agricultura de temporada permanente	Se encuentra en la porción central de la microcuenca y al SW de la comunidad Monte Caldera, cubriendo el 0.09 % del total de superficie.	AtpP
Chaparral	Se distribuye sobre las partes altas al E de la cuenca. Representa el 6.34 % del total de la superficie de la microcuenca.	Ch
Chaparral y pastizal natural	Se encuentra únicamente al N de la microcuenca y al E de San Antonio de Eguía	Ch-Pn
Erosión hídrica fuerte	Se presenta al E de la comunidad Jesús María	Ehf
Erosión hídrica fuerte y pasto natural	Se encuentra al SW de la comunidad Monte Caldera, principalmente a lo largo de los arroyos y cubre el 4.96 % del total de la superficie de la microcuenca.	Ehf-Pn
Erosión hídrica moderada	Es muy escaso y su distribución coincide con los arroyos al N de Jesús María y al S del área de estudio	Ehm
Erosión hídrica moderada y pasto natural	Se localiza al SE de la comunidad Monte Caldera	Ehm-Pn
Matorral espinoso, crasiroslifolios y nopalera	Se presenta sobre el parteaguas W, con una extensión que corresponde al 0.68 % de la superficie de la microcuenca.	Me-CR-No
Matorral espinoso, pastizal natural y chaparral	Se localiza al S de la microcuenca, en la desembocadura del río principal y cubre el 4.82 % de la superficie total del área de estudio.	Me-Pn-Ch
Pastizal natural	Es el más dominante y se encuentra distribuido en toda la superficie del área de estudio, excepto en la parte SW, presentando una cobertura de 52.96 %.	Pn
Pastizal natural y crasiroslifolios	Se ubica en la parte SW de la comunidad de Monte Caldera y cerca de la desembocadura del río principal y representa el 13.75 % de cobertura de la superficie total.	Pn-Cr

(Martínez, 2011)



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

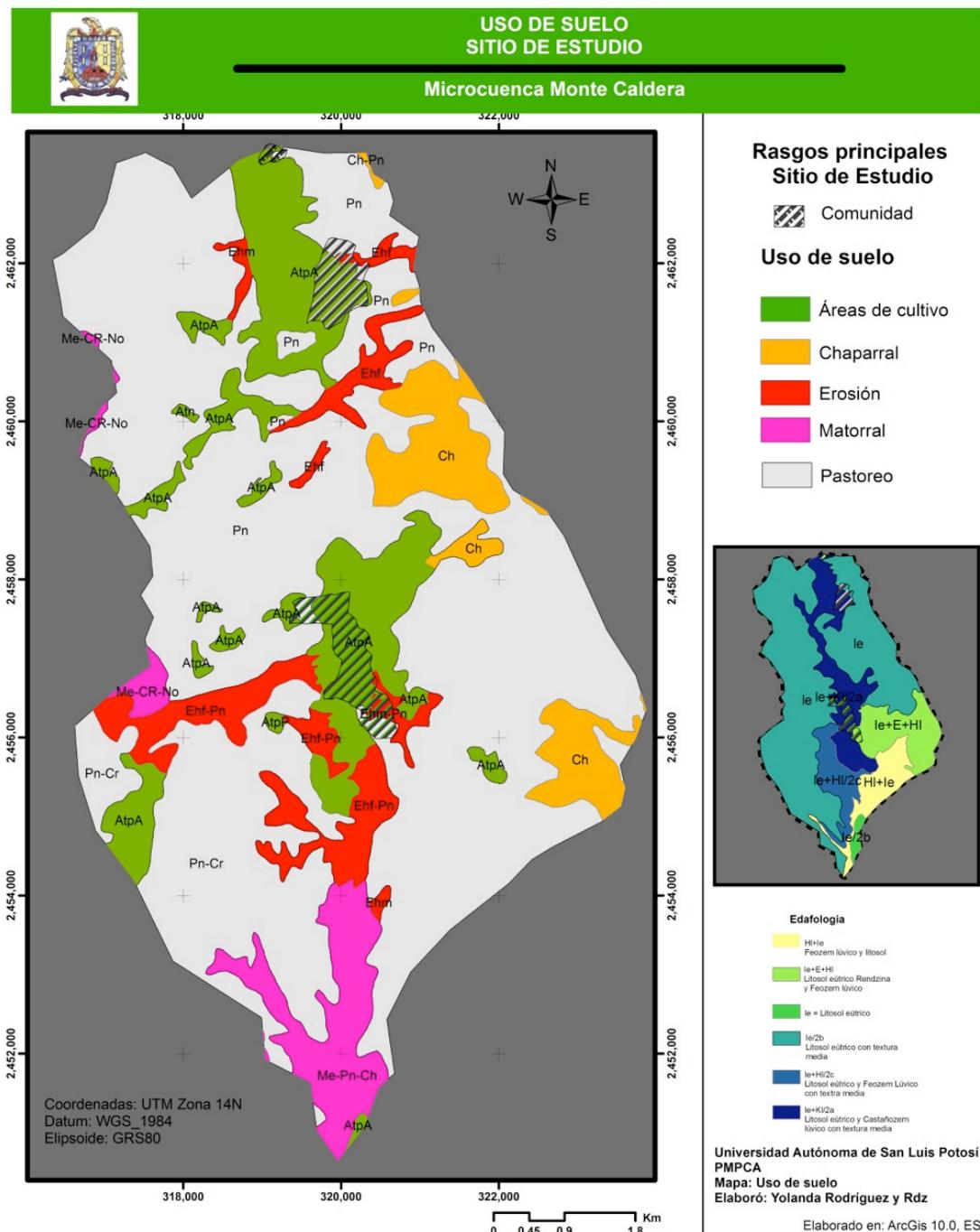


Figura 10. Tipos de uso de suelo en el área de estudio.



En la **Tabla 2** y la **Figura 10**, es posible advertir que el uso de suelo para producción agrícola se presenta principalmente en las partes bajas de la microcuenca y en terrenos cercanos a las comunidades. Por otra parte, cabe resaltar que en la cartografía de INEGI no se incluye Bosque de Encino, el cual está presente en las partes altas de la serranía que delimita a la microcuenca (**Figura 11**), aunque su cobertura podría considerarse de menor importancia en comparación a otros usos de suelo.



Figura 11. Bosque de Encino en el parteaguas de la microcuenca.

IV.2.7. Hidrología

La microcuenca de Monte Caldera se define como una cuenca arreica (Martínez, 2011), puesto que no presenta salida hacia el mar y tampoco drena un cuerpo de agua colector observable, pues presenta un drenaje superficial que se infiltra en el suelo antes de encontrar un cuerpo colector (Cotler y col., 2007).

La red de drenaje es de tipo dendrítico intermitente con una densidad de drenaje regular (2.21 km/km^2) y una frecuencia de drenaje de $2.28 \text{ corrientes/km}^2$, siendo su corriente principal el Río El Colorado con una longitud de 14.4 km y una pendiente media de 3.1%, por lo que el terreno de la microcuenca se considera entre llano y suave. Este cauce desemboca en el Río El Monte, a la altura de la comunidad La Morena, el cual a su vez descarga en el valle



de San Luis al Oeste del área de estudio, en donde se infiltra o evapora antes de unirse a otra red de drenaje (Martínez, 2011).

Parte de los escurrimientos de agua meteórica que es captada en la microcuenca, se retiene en 47 bordos naturales y/o artificiales (**Figura 12**), distribuidos en toda el área, cuya agua es utilizada para actividades diversas, principalmente de uso para el abasteciendo de ganado, aunque uno de los bordos de la comunidad San Antonio de Eguía se utiliza para el abastecimiento de consumo humano en la población, lo anterior, por no contar con el servicio de distribución de agua potable entubada (Martínez, 2011).



Figura 12. Bordo artificial aprovechado para la captación de agua de escorrentía la comunidad Monte Caldera.

IV.3 Aspectos socioeconómicos

El Estado de San Luis Potosí es dividido por el INEGI y el gobierno estatal en cuatro regiones: Huasteca, Media, Altiplano y San Luis. A su vez, estas cuatro regiones del Estado han sido divididas por el Plan de Desarrollo Urbano-SLP en diez micro-regiones funcionales. Los Municipios de Cerro de San Pedro y Armadillo de los Infante pertenecen a la micro-región San Luis Norte, tomando como base para su clasificación su fisiografía, trayectoria económica (PEA, uso de suelo), integración actual y potencial (flujos económicos, uso potencial de suelo, carreteras, caminos), y tendencias demográficas (marginación, migración, etc.) (SEDESOL, 2000).



Considerando los rangos básicos que SEDESOL (2000) prevé para clasificar los centros de población por nivel de servicios, se clasifica los Municipios que comprenden el área de estudio como centro de población rural. El municipio de Cerro de San Pedro, así como el de Armadillo de los Infante, se incluyeron en este plan por tratarse de cabeceras municipales que requieren cierta dotación de infraestructura, principalmente en términos de enlaces y servicios públicos, pues casi todos ellos se encuentran en municipios con alta o muy alta marginación. Aunque es importante mencionar que esta clasificación puede modificarse, en vista de que la población en los municipios de Cerro de San Pedro y Armadillo de los Infante para el año 2010, según el II Conteo de Población y Vivienda realizado por el INEGI, es de 4021 y 4436 habitantes por lo que se clasificaría como un centro de población de concentración rural.

El municipio de Cerro de San Pedro presentaba hasta el año del 2010, con base en el II Conteo de Población y Vivienda 2010 y la encuesta Nacional de Ocupación de Empleo (ENOE) 2005 del IV trimestre, un índice de marginación de -0.56648 con respecto a la población total del estado de San Luis Potosí, por lo que este municipio se clasifica con un grado de marginación medio. En la **Tabla 3** se describen los factores que se consideran para el cálculo del índice de marginación.

Tabla 3 Factores para el cálculo de índice de marginación para el municipio de Cerro de San Pedro y Armadillo de los Infante*.

Parámetro	Municipio de Armadillo de los Infante (habitantes)	Municipio Cerro de San Pedro (habitantes)
Población total del municipio	4436	4021
Población analfabeta de 15 años o mas	433	191
Población sin primaria completa de 15 años o más	904	499
Viviendas sin drenaje ni servicio sanitario.	354	62
Viviendas sin energía eléctrica en viviendas	91	27
Viviendas en viviendas sin agua entubada	213	44
Ocupantes con piso de tierra	91	27

* Con base en el Censo de Población y Vivienda 2010 .



Los ingresos que se perciben en la zona van desde menos de un salario mínimo hasta más de tres salarios mínimos. La población que se dedica a la actividad agropecuaria que percibe menos de un salario mínimo representa casi el 50% de la población dedicada a esta actividad, mientras que en la construcción sólo representa el 22%.

Después de la población que gana menos de un salario mínimo, los porcentajes más altos están constituidos por la población que gana de uno a dos salarios mínimos.

Las principales actividades que se llevan a cabo en los municipios son: agricultura, ganadería, silvicultura, minería, industria manufacturera y comercio (INEGI 2005).

IV.4 Antecedentes históricos de la actividad minero-metalurgia en el sitio de estudio.

Desde los primeros años de conquista en los territorios americanos, la industria minera ocupó un lugar excepcional en los intereses europeos. Los metales preciosos fueron la atracción prioritaria de los españoles y de todos sus socios del Viejo Mundo. Disminuida la inmensa riqueza de las minas del Reino del Perú, la Nueva España se convirtió en el primer productor de plata a escala internacional (Flores y Velasco, 2005).

Aunque durante los siglos XVI y XVII, la actividad minera no tuvo un papel tan destacado en la economía general novohispana como lo tendría en el último siglo de la época colonial, fue uno de los renglones más significativos para el comercio internacional, puesto que la plata mantuvo el primer lugar entre los artículos de exportación, (Wayne, 1997).

El auge minero de la Nueva España inició en la segunda mitad del siglo XVI, con el descubrimiento de las minas de Zacatecas en 1546. A partir de ese momento, esta actividad se extendió por diversos rumbos donde se fueron encontrando yacimientos, como Guanajuato, San Luis Potosí y otras áreas del actual estado de Zacatecas, (Wayne, 1997).

En su afán de avanzar hacia el norte en búsqueda de nuevos yacimientos minerales, los conquistadores españoles tuvieron que modificar su estrategia expansionista por medio de una política ocupacional territorial a través de la fundación de diferentes tipos de asentamientos, como fueron las villas, misiones, presidios, centros mineros, haciendas de beneficio y pueblos de indios. Esta interrelación entre diversos tipos de asentamientos, en torno al descubrimiento



de un centro minero, se expresó en la conurbación que territorialmente se fue conformando para dar lugar a la fundación de los primeros, (Wayne, 1997).

El descubrimiento de los yacimientos en la región de la ahora ciudad de San Luis Potosí, se dio en marzo de 1592, en el sitio que se nombró desde entonces como Cerro de San Pedro (Powell, 1997). Por su riqueza mineral de plata y oro, el Cerro de San Pedro pronto se convirtió en la razón fundamental para la sedentarización de la población nativa y de la colonización española e indígena de diversas naciones del centro, fue motor del desarrollo económico de la región y, promotor del surgimiento de las poblaciones y de diversos asentamientos. Así, al poco tiempo de la noticia de su descubrimiento, llegaron los primeros grupos de mineros que instalaron sus casas-habitación y haciendas de beneficio en las cercanías de las minas, quedando el principal asentamiento en el valle donde se localiza la actual ciudad de San Luis Potosí.

El sitio en el que se ubicaba las minas era un lugar escaso de agua para los pobladores, bestias y beneficio de metales. Esto obligó a crear asentamientos y haciendas de beneficio fuera del área de extracción, creándose nuevas localidades como, Real del Monte (Caldera), Portezuelo, San Francisco de los Pozos, Armadillo, la Sabanilla, Divisadero, Cuesta de Campa, San Antonio de La Sauceda, San Pedro Gogorrón, La Pila, Pardo y el pueblo de San Luis Mezquitique o Real de San Luis Minas del Potosí, (actualmente donde se ubica la capital del Estado de San Luis Potosí) y en donde se instalaron la mayor parte de las haciendas de beneficio de metales. (Ruiz, 2009).

Los rasgos primordiales originales de este nuevo real no sólo se distinguían por la pureza excepcional de sus minerales, sino que también por la elevada producción de sus minas, cercana a los 100 mil marcos (23 toneladas) anuales de plata pura, cifra que tuvo pocas variaciones hasta 1608, cuando sucedió la primera crisis de agotamiento de mineral (Montoya, 2009; Ruiz, 2009). No obstante, aunque la precipitada y deficiente explotación superficial de las minas trajo una rápida bonanza, también causó la acelerada inhabilitación de las mismas, propiciando que se abandonaran a los primeros indicios de empobrecimiento de las vetas, acelerando así su hundimiento, inundación o derrumbamiento (Salazar, 2000). A partir de pocos años después de su descubrimiento, la evolución del Real de Minas se caracterizó por altibajos en la producción minera debido principalmente a fallas constructivas de las minas,



falta de mano de obra, factores climáticos (sequías/inundaciones) y epidemias (Montoya, 2009).

No obstante, el centro minero de San Luis Potosí perduró por varios siglos a pesar de sus problemas, esto debido en parte a que fue uno de los pocos Reales de Minas de la Nueva España cuya producción no dependía de la disponibilidad de azogue (mercurio elemental) y es que las autoridades reconocían plenamente la existencia de una serie de factores que estaban distorsionando en buen medida la producción minera en varios “Reales” y para llegar a esa conclusión, establecieron un criterio de diferenciación homogéneo entre las minas que utilizaban el método de fundición (San Luis Potosí, Xichú, Ixmiquilpán y Zimapán) y las minas que requerían del azogue (Zacatecas, Pachuca, Guanajuato, Taxco, Sultepec, Temascaltepec, Tlapujahua, Zaculapa, Ocuematlán y Cuautla) y así se determinó que cada una de estas modalidades de beneficio de minerales era, en última instancia, la que determinaba sus necesidades y particularidades de manera más clara (Ruiz, 2009).

Después del descubrimiento y explotación de la mina y de la fundación de los Reales de Minas, era necesario el procesamiento del mineral, razón por la que surgieron las “haciendas de beneficio”, ya sea en los alrededores de la misma mina o en lugares tan lejanos pero que podían surtirse de agua; como fue el caso del pueblo de San Luis Potosí; San Francisco de los Pozos, Valle del Armadillo, Valle de San Francisco y Monte Caldera (Salazar, 2000).

Las haciendas de beneficio fueron un complejo socio-económico autosuficiente en la mayoría de los casos que se encontraba formado por un núcleo poblacional. El origen de estas haciendas se remonta hacia las primeras encomiendas y mercedes de tierra que, a partir del siglo XVI, la Corona Española otorgara a sus soldados de más alto rango y que paulatinamente llegaron a convertirse en auténticos señoríos semi-feudales llegando, incluso, a consolidarse como la propiedad rural más característica del México Novohispano y pilar de la economía colonial.

Dichas haciendas fueron en varias ocasiones las primeras edificaciones de un asentamiento en el norte de la Nueva España a lo largo de la “Ruta de la Plata”¹. Se presume

¹ La Ruta de la Plata o “faja de plata”, forma parte del Camino Real que durante el virreinato de la Nueva España tuvo como función comunicar la Real de Minas de Nuestra Señora de los Zacatecos (actualmente Zacatecas) con la ciudad de México. Su nombre se refiere a que



que las haciendas no tuvieron un plan fijo y prediseñado, si no que variaba en extensión y componentes en función del terreno disponible, de las características topográficas, del sistema de procesamiento a seguir y la magnitud de la producción; sin embargo, sí se puede decir que siguieron un programa básico y manifestaron un partido en función del proceso metalúrgico.

Existía una serie de factores que determinaban la selección en el que se establecería las haciendas, considerando indiscutiblemente un paraje bien circunstanciado y cercano cuanto fuera posible a la mina, al agua, a la madera, leña, carbón y a la población. Esto debido a las grandes cantidades de agua que se requería para el proceso de lavado de las lamas y metales, sobre todo para hacer funcionar los ingenios de molienda al aprovechar la fuerza del movimiento del agua. Por lo que estas haciendas en su gran mayoría se ubicaban en fuentes naturales como: ríos, arroyos, lagunas, ojos de agua o artificiales aprovechando los escurrimientos pluviales: jagüeyes o presas. Otra condición para determinar su localización era el fácil acceso para carretas, mulas o para los individuos a pie.

Dentro de los principales procesos de beneficio en la colonia y que eran desarrollados principalmente en las haciendas de beneficio, estaban:

- Amalgamación, beneficio de patio o azogue. Este sistema se usaba sobre menas o yacimientos de menor ley y fueron predominantes a lo largo del período colonial. Sus principales insumos eran mercurio metálico y salitre.
- Fundición. Las minas de fundición eran aquellas que poseían yacimientos de buena ley que no requerían sino fundirse en hornos utilizando sales de plomo como fundentes, si el mineral lo requería.

La adopción del método sea por fundición o por amalgamación determinaron la ubicación, emplazamiento, los espacios, la forma y la organización de las haciendas de beneficio. Asimismo, la descripción del método de cómo era el proceso de extracción de plata y el establecimiento de su diagrama de flujo ha permitido conocer una parte de la historia de la actividad económica de la región.

por este camino pasaban las recuas de mulas con la plata que le correspondía al Rey de España. El camino comenzaba, en el actual barrio de San Ángel, Distrito Federal y seguía hacia el Norte hasta Querétaro pasando por San Luis Potosí, Guanajuato y Aguascalientes.



Precisamente por ello, Miguel Caldera estableció, el 27 de agosto de 1592, aproximadamente a 8 km al E de Cerro de San Pedro, diversas haciendas de beneficio de los metales de sus minas, que se denominarían Real del Monte, y más tarde Monte Caldera. Para el trabajo de estas haciendas, el propio Caldera inició expediciones militares en la zona de Río Verde a fin de congregar indígenas Pames. (Ruiz, 2009).

Por lo anterior, se presume que las haciendas ubicadas dentro del Distrito Minero de Cerro de San Pedro, sólo realizaban beneficio de metales por fundición, esto debido a restos de infraestructura existentes de las haciendas y a las condiciones físicas y geográficas del sitio, asimismo, por el hecho de que las vetas explotadas contenían alto contenido de plomo, el cual dificultaba la extracción del metal por azogue, aunado al hecho de que se tenía mineral de alta ley, haciendo preferible por lo tanto la fundición.

Según registros históricos, en la década de 1620, en la región del Real de Minas de San Luis Potosí, existían al menos 150 haciendas de beneficio, la mayoría ellas de fundición o también llamadas “de fuego” (Montoya, 2009) y estas se ubicaban tanto en las cercanías de las minas (menos de 2 km) como en áreas muy remotas (más de 55 km), dependiendo de la disponibilidad de los insumos necesarios para su operación (Urquiola, 2004). No obstante, el número de haciendas de beneficio en operación comenzó a descender progresivamente en las últimas décadas debido al agotamiento de minerales de altas leyes. Por sus altos costos por consumo de combustible, el método de fundición era económicamente viable cuando se fundían menas con al menos de 10 a 12 marcos de plata por quintal de mineral (50 a 60 g de plata/kg de mineral) (Humboldt, 2004). Así, en 1628 sólo operaban 22 haciendas de fundición y para 1634 su número había descendido a 16, muchas de ellas apenas se mantenían en operación mediante el reprocesamiento de grasas (escorias de fundición) y la venta de plomo a los mineros de Guanajuato (Montoya, 2009). La inactividad minera fue una característica particular del Real de Minas durante la segunda mitad del siglo XVII, aunque a finales del mismo se realizó una fuerte inversión para intentar, sin mucho éxito, reactivar las minas abandonadas (Montoya, 2009).

La situación del centro minero no cambió mucho durante el siglo XVIII, en 1760 aún se intentó reactivar la explotación mediante la construcción de un tajo (Laird, 1904) pero fue hasta principios del siglo XIX cuando el avance tecnológico permitió la reactivación del distrito mediante la excavación de amplias galerías subterráneas, como lo fue el socavón



Victoria que inició en 1816 la Compañía Minera La Victoria y Anexas (Laird, 1904), sin embargo, para el mismo periodo no es posible confirmar si existían aún haciendas de fundición en operación, pues como reporta Ward (1995) en su visita a San Luis Potosí en 1827, “las minas habían estado abandonadas un largo periodo debido a la extrema pobreza de los minerales, que a pesar de tener una ley de oro de ninguna manera desdeñable, no sufragan los gasto de explotación. Hace como diez años se gastaron 80 mil dólares en un infructuoso intento de ponerlas en actividad”.

Pero para 1890, es muy probable que las haciendas de fundición hayan sido cerradas definitivamente, pues Robert. S. Towne firmó un contrato con el gobierno federal para construir una planta metalúrgica en San Luis Potosí y posteriormente funda la sociedad Compañía Metalúrgica Mexicana, que inició operaciones en 1892. A principios del Siglo XX, la Compañía Metalúrgica Mexicana tenía contratos con las Compañía Mineras La Victoria y Anexas y San José Cocinera para la explotación de minas de Cerro de San Pedro (Gámez, 2001).

El segundo periodo de bonanza del Distrito Minero Cerro de San Pedro inició en 1925, cuando la American Smelting and Refining Company (ASARCO) adquirió los derechos de explotación y construyó un tiro de 500 m de profundidad para extraer los minerales sulfuros ricos en Ag y Au, sin embargo, poco después, en 1948, cerró sus instalaciones (Petersen y col., 2001). De acuerdo a los registros históricos de todas las etapas de producción de las minas de Cerro de San Pedro, se estima que entre 1592 y 1948 se produjeron cerca de 2.5 Moz de Au y 40 Moz de Ag (Petersen y col., 2001).

Actualmente, en este sitio opera la unidad minero-metalúrgica Minera San Xavier que explota una mina a tajo abierto de minerales de baja ley de oro y plata que beneficia por el proceso de cianuración en montones y una planta tipo Merrill-Crowe.

IV.4.1 Descripción del método de fundición utilizado en el sitio de estudio

Al método de fundición se le considera de interés particular por ser el tipo de proceso metalúrgico que se utilizó preferentemente en las haciendas de beneficio que operaron dentro del área de estudio.



Este método, fue el utilizado en el siglo XVI por los principales reales mineros argentíferos de la América española. Principalmente el proceso consistía en la separación de la plata de la ganga, siendo los indígenas que fundían el mineral triturado agregándole óxido de plomo (litargirio). Para el calentamiento se empleaban hornos de fundición de barro o piedra, ubicados al aire libre para que el viento atizara el fuego.

La hacienda de fundición en el Real de Monte (Caldera) del próspero minero José de Briones (**Figura 13**), nos permite observar de manera general de qué estaba constituida, sugerentemente también del tipo de beneficio practicado. (Salazar,. 2000).

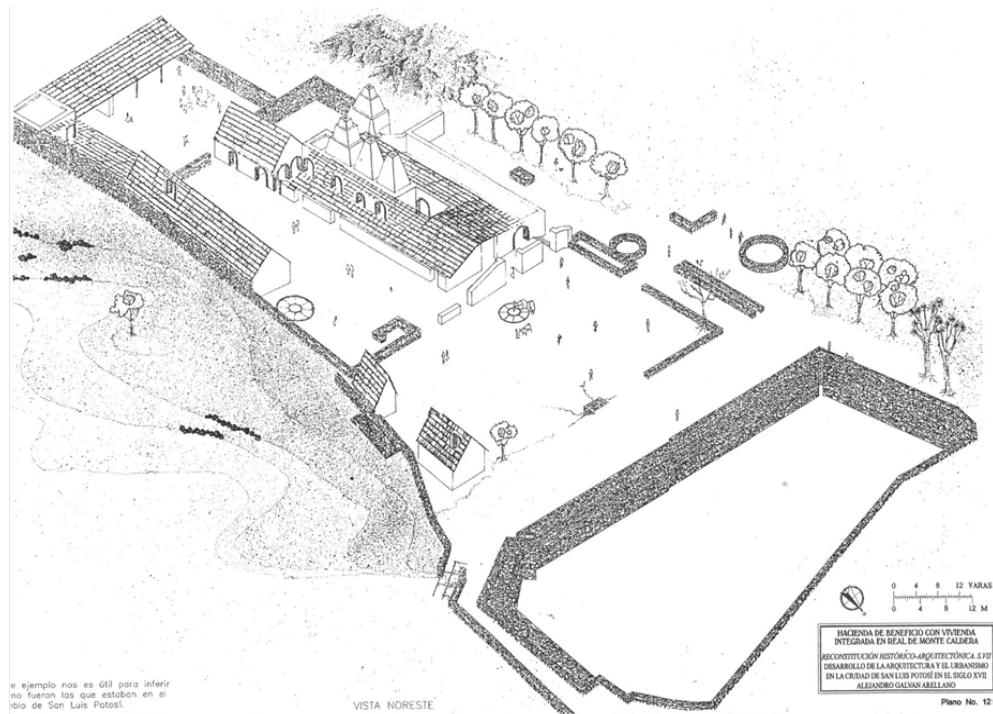


Figura 13. Descripción arquitectónica de la Hacienda de Beneficio en “Real del Monte” (Caldera). Galván, 2006

El proceso de fundición, se iniciaba con la selección del material o pepena para separar la mena del tepetate (si no se había hecho con anterioridad en la mina), este trabajo era realizado con marros o martillos por personal calificado y conocedor de las diferentes “pintas” o formas o estado en que presentan los minerales en la naturaleza, se clasificaban después por



tamaños y se buscaba separar el mineral de las gangas. Para esto se requerían descargaderos de metales o depósitos de materia prima (metales), que son un espacio al aire libre para almacenar la materia prima y hacer la selección. La recua de mulas transportaba el mineral en sacos de cuero desde la minas a la hacienda de beneficio llevando cada mula una carga de aproximadamente 12 arrobas (Lyon, 1826).

Existía un cargadero o descargadero de carretas público donde descargaban los metales las recuas que bajaban del Cerro de San Pedro y ahí los carros y carretas cargaban hasta llevar los metales a las haciendas de beneficio.

Existía una etapa considerada de preparación, puesto que se quemaban los metales antes de la trituración, con el fin de quitar alguna maleza que impidiera el beneficio o para facilitar la molienda cuando los minerales eran muy duros.

El lavado de los metales, al inicio del proceso, era obligado para los minerales de la zona ya que de lo contrario no se podía proceder al beneficio y fundición de los metales, probablemente porque salían contaminados por barro o salitre, por lo que era recomendable lavar con agua muy caliente (Bargalló, 1955).

El lavadero era un aposento o galera cubierto frecuentemente de tejamanil. La tina tenía la forma de brocal de pozo, tenía un molinillo dentro a modo de linterna que hacía mover las aspas; el aspa era un instrumento a modo de cruz y tiene en sus palos otros delgados atravesados, la tina servía para deshacer y menear los relaves y lamas para que al subir éstas con el agua quedara el metal abajo.

Después de la selección, se mandaba a su trituración en seco, a mano con mazos o con batanes, o por medio de prensas o molinos de pisones o mazos voladores, movidos por mulas o con ruedas hidráulicas cuando se disponía de flujo continuo de agua.

En San Luis básicamente los molinos se movían con mulas, como lo representan los escritos para la Hacienda de Arizmendi Gogorrón y en la de Capitán Caldera. Mediante la molienda se buscaba obtener grano grueso, por eso se hacía pasar el mineral por un arenero grueso hecho con alambre

Después de la selección de la materia prima y de su preparación para quitarle impurezas al lavarlo, quemarlo y molerlo, se podía proceder a beneficiarlo en la fundición.

Posterior a la molienda y su cernido se preparaba la mezcla o liga: a un quintal de mineral rico triturado (es decir, solo minerales en piedra, pues si era en polvo o harina se



usaba un horno de reverbero) al que se le va a sacar la plata, se le echaba por liga un quintal de greta y cendrada y molida, dos arrobas de metal pobre de plomo (el cual bajaba el punto de fusión y servía para ligarse con la plata; y que a cada cuatro arrobas (1 quintal) de metal rico se le adicionaba seis arrobas de liga, proporción que no varía pues es la requerida para dar las planchas. La cendrada se podía obtener de la cocción de pencas de maguey o de sotol, hasta obtener una ceniza. La mezcla se revuelve muy bien y luego se le agrega agua hasta formar un barro, en un cazo de hierro. Se preparaba un carga o revoltura, es decir la liga que llena el cazo y una batea de carbón, la cual se vacía por arriba en el horno hasta llenarlo, constatándolo por el ojo del alcribís.

Los hornos que se utilizaban para fundir o afinar tenían el nombre de “castellanos” y parecían tender hacia la forma circular (como los hornos donde se cocía el pan), y sin considerar una regla fija en las dimensiones; la altura por ejemplo, podía variar de uno hasta dos metros. Los hornos eran alimentados con carbón vegetal y leña. Para ambos combustibles la quema de estos era avivada por los grandes fuelles movidos por fuerza animal y ayudada por el viento.

Con las cargas que habían quedado preparadas y que se introdujeron al horno, se comienza a cebar éste, esto se hace insuflando fuego de modo que la mezcla se vaya derritiendo y salga la grasa espumosa (metal y carbón quemados) por la boca del horno, quedando derretidos la plata y el plomo en el suelo del reposadero. El soplo debía ser fuerte y parejo, se sabe si está bien aplicado cuando el horno despolvorea uniformemente y sin levantar llama, y en su interior se oye como una “tempestad retirada” y por el ojo del alcribís se vea una luz clara sin sombras, y baje la revoltura en gotas, que al centro del fuego se funde y se forman granitos de plomo que descenderán a gran velocidad. La grasa debía ser ligera y blanda, y no tejea (lustrosa).

La revoltura que quedaba en la parte superior se solía secar y pegar a las paredes, por lo que se tapaba y procedía un ruido por lo que se debía retirarse picándole, haciendo que siempre este en el centro. La grasa se iba limpiando de la boca del horno con el desgrasador o gancho conforme se iba formando y saliendo la grasa, mientras por la pequeña boca inferior se desliza la plata líquida (plomo y plata) por un canalillo hacia la piletas (A) y de ahí a la (B) donde se da forma a las planchas, que enfriadas era retiradas de la piletas (B) con unas tenazas. Al salir en plancha esta primera carga, con la grasa obtenida se tapa la boca para que no se



salga la nueva carga que se introducía al horno por arriba, se quitan las grasas de la boca y se vuelve a insuflar con dos grandes fuelles, mientras se iba fundiendo, repitiendo el proceso descrito que duraba en promedio seis horas.

Los hornos eran de piedra o adobe y barro, procurando piedras no muy duras ni que tuvieran venas pues con el calor se revientan, tampoco las calizas pues se convierten en polvo, las más recomendables eran las que se llamaban amoladeras. Si llegasen a ser de barro, la tierra deber ser no arenisca, ni salitrosa pues se derriten, por lo que tampoco se hacían de ladrillo;

Una vez fundido el mineral, la separación de ambos metales (greta o litargirio y la plata) se producía en los hornos de afinar (“de reverbero”) mediante un proceso de oxidación de plomo que dejaba la plata libre. Operación que en España recibía el nombre de “gredar” y en Nueva España el de “cebar”. El proceso de “cebar”, consistía específicamente en introducir la carga en un hogar o crisol por encima de las llamas, no produciéndose por tanto contacto directamente entre el mineral y el fuego. Los hornos de reverbero eran circulares y culminaban en una cúpula semiesférica. La altura de estos era menor que la de los de fundición (1 m 35 cm); siendo el exterior de piedra y en su interior se colocaba ladrillo refractario. Estaban dotados de una abertura para introducir la carga y de un orificio por el que se insertaba el cañón del fuelle. El mineral se colocaba en un vaso hecho de una mezcla de escoriales, barro y huesos (que absorben el óxido de plomo y dejan libre en la superficie prácticamente limpia la plata). Continuando con el proceso, el vaso de afinación se calienta primero con brasa de leña (en San Luis se empleaba tanto la leña de madera de pino y mezquite y el “sotole” para la cendrada de la afinación), las planchas de plomo-plata, de cinco a seis, se ponían en la ventanilla correspondiente, una sobre otra de modo que al llegar el fuego a ellas se derritan y caigan al vaso; al comenzar a derretirse se coloca una parada de fuelles y se insufla para acelerar el derretimiento; ya derretida, se abre la ventana delantera para que por ella desgrete al hervir el plomo y se insufla aire hasta oxidarse creando una tela de greta en la haz del plomo la que sube hasta la ventanilla y sale hasta que todo el plomo se convierte en escoria, quedando en el centro del vaso el tejo o tejuelo o plancha de plata pura, se dejaba enfriar y se sacaban quedando listas para que fuera fundida con otros tejuelos y tome la forma de una barra y lista para recibir la marca real.



Como complemento a los anteriores espacios de producción y métodos metalúrgicos también se formaban “las grasas, lamas, relaves (ahora llamados jales) y escoriales” que se encontraban en el contorno de las haciendas, creados por el material de desecho, llegando a conformar montañas artificiales con ellos, se ubicaban cerca y alrededor de las haciendas y constituyan uno de los espacios y la forma característica de cada una de las haciendas según su tipo de beneficio.

En el área de estudio, se evidencia la operación de haciendas de beneficio de fuego por la presencia de vestigios de las haciendas donde aún se aprecian los hornos (**Figura 14**) y por los depósitos de residuos metalúrgicos abandonados (**Figura 15**). En un estudio previo, se estimó que el volumen de escorias abandonadas en el área de estudio asciende aproximadamente a 329,000 m³, que representan cerca de 460,000 toneladas de residuos distribuidos en 21 depósitos, de los cuales 4 se ubican en el N de la microcuenca, entre las comunidades de San Antonio de Eguía y Jesús María, 14 se localizan dentro y en los alrededores de la comunidad Monte Caldera y 3 en el SW de la microcuenca.



Figura 14. Vestigios de las haciendas de beneficio ubicadas en la Localidad de Monte Caldera.



Figura 15. Residuos metalúrgicos históricos ubicados en diferentes sitios del área de estudio.



Considerando que los procesos pirometalúrgicos de recuperación y refinación son fuentes potenciales de metales y metaloides al ambiente, se presumió que en el suelo del área de Monte Caldera se encontraban altas concentraciones de metales potencialmente tóxicos (EPT), lo cual se comprobó bajo la realización de estudios previos, reportándose concentraciones de plomo (Pb) en suelo superficial entre 53 mg/kg y 23,308 mg/kg (Razo, 2010), donde las concentraciones más altas fueron encontradas en los puntos más cercanos a los depósitos de escorias. Los resultados indicaron que los suelos del sitio presentan concentraciones de plomo que superan los valores de referencia de 400 mg/kg establecidos por la NOM-147 SEMARNAT/SSA1-2004, para uso de suelo residencial/agrícola, por lo que se confirmó que las actividades históricas de beneficio que se desarrollaron en Monte Caldera impactaron de manera significativa el suelo, aún después de 400 años.

Otro importante hecho es el evidente impacto por deforestación que presenta el área de estudio, a razón, de que un importante insumo del beneficio por fundición era el combustible, generalmente se utilizaba carbón o leña en grandes cantidades debido a la demanda energética del proceso. De acuerdo a estimaciones realizadas por Studnicki-Gizbert y Schecter (2010) la producción de un kilogramo de plata mediante este proceso consumió 1,168 kg de carbón que sería equivalente a 15.45 m³ de leña ó 6,332 m² de bosque deforestado. Como consecuencia directa de la severa deforestación del sitio, actualmente se observan avanzados procesos de erosión hídrica de suelos a lo largo de la microcuenca.



V METODOLOGÍA

V.1 Muestreo

V.1.1 Suelo

Para evaluar los niveles de contaminación por metales y metaloides en suelo superficial (0-5 cm) e identificar las fuentes de contaminación y los mecanismos de dispersión en el área de 56 km² de la microcuenca Monte Caldera, se realizó un muestreo sistemático aleatorio diseñado sobre una cuadrícula de unidades de 1000x1000 m, donde el centro de cada cuadro representaba un potencial punto de muestreo (**Figura 16**). Cabe mencionar que la ubicación final de cada punto de muestreo dependió de la facilidad de acceso al sitio de muestreo, por lo mismo, en algunos casos las muestras no pudieron ser obtenidas.

El muestreo de suelo superficial se complementó con un muestreo dirigido o “a juicio de experto”, (NMX-AA-132-SCFI-2006) con el cual se obtuvieron muestras de áreas de interés como son sitios cercanos a las potenciales fuentes de contaminación (haciendas de beneficio y depósitos de residuos metalúrgicos) y suelos potenciales receptores de los contaminantes (patios de casa-habitación, escuelas y áreas recreativas). Así, la mayor parte de las muestras dirigidas se recolectaron en el área de la comunidad Monte Caldera donde se presenta la mayor concentración de haciendas de beneficio, residuos metalúrgicos y casas-habitación (**Figura 17**).



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

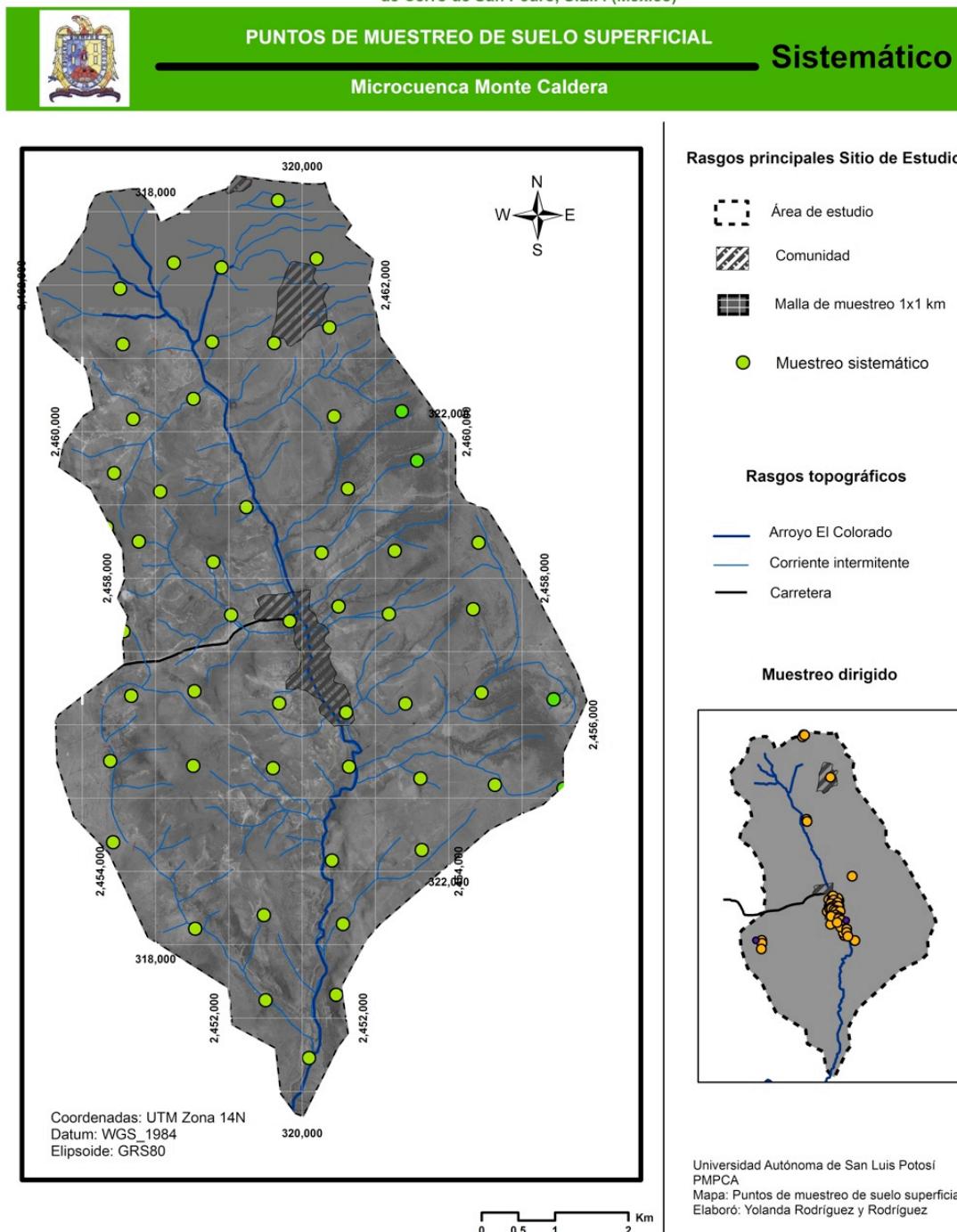


Figura 16. Localización de puntos de muestreo de suelo superficial sistemático en el área de estudio, Microcuenca “Monte Caldera”.



La toma de muestras se realizó siguiendo los procedimientos de muestreo de suelo señalados por la normativa ambiental vigente en el país (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 y NMX-AA-132-SCFI-2006). El procedimiento para la toma de muestras de suelo superficial inició con la ubicación del punto de muestreo en el sitio más próximo posible al centro de la celda de muestreo, en el caso del muestreo sistemático, o con la selección directa del punto de muestreo en el caso del muestreo dirigido. Una vez seleccionado el punto de muestreo, se trazó sobre el terreno natural (suelo) un cuadrado de 1x1 m dentro del cual se excavaron los primeros 5 cm de suelo con ayuda de un cucharón de acero inoxidable. Posteriormente, el suelo se tamizó utilizando una criba de acero inoxidable de malla 9 de la serie Tyler (2 mm). Finalmente el suelo se homogeneizó y cuarteó hasta obtener aproximadamente 1 kg que fue envasado en bolsas de polietileno que fueron selladas con cinta adhesiva y etiquetadas inmediatamente después. La etiqueta incluyó la clave de identificación, lugar de muestreo, fecha y hora de muestreo. Después de la recolección de cada muestra, se registraron las coordenadas UTM del punto de muestreo utilizando un GPS marca Garmin modelo eTrex, y se registró en una bitácora de campo las características del sitio del muestreo como son tipo de suelo y vegetación, uso de suelo, disturbios visibles, así como de las condiciones meteorológicas al momento del muestreo. Así, se obtuvieron un total de 108 muestras de suelo superficial de las cuales 54 corresponden al muestreo sistemático y 54 al muestreo dirigido .



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

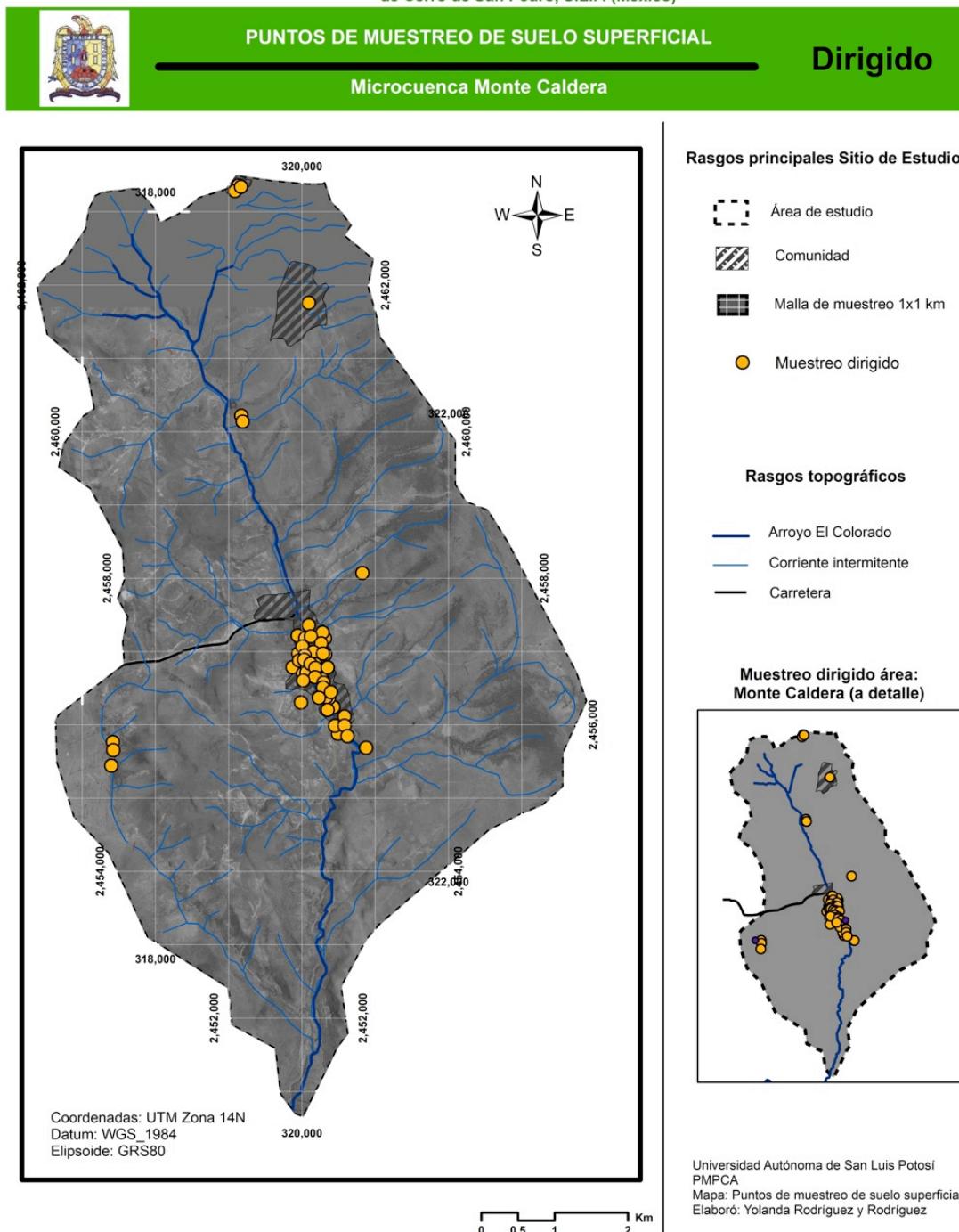


Figura 17. Localización de puntos de muestreo de suelo superficial dirigido en el área de estudio, Microcuenca “Monte Caldera



V.1.2 Sedimento

Para evaluar la dispersión de contaminantes por transporte hídrico, 14 muestras de sedimento fueron recolectadas cada kilómetro a lo largo de la corriente principal denominada río “El Colorado”, el cual drena a la microcuenca Monte Caldera de N a S (**Figura 18**) y recibe el aporte de todas las escorrentías que podrían transportar material desde donde se ubican las haciendas de beneficio y los depósitos de residuos.

Cada muestra se recolectó de la zona activa del cauce, es decir, las muestras corresponden al material no consolidado que se depositó sobre el lecho de la corriente durante los escurrimientos de agua más recientes (**Figura 19**). En cada punto de muestreo, el sedimento se recolectó con ayuda de un cucharon de acero inoxidable a lo largo de una línea imaginaria perpendicular al cauce. Cada muestra se tamizó en el sitio utilizando una criba de acero inoxidable de malla 60 de la serie Tyler (250 μm) hasta obtener aproximadamente 500 g de sedimento que se colocaron en bolsas de polietileno que fueron selladas con cinta adhesiva y etiquetadas. La etiqueta incluyó la clave de identificación, lugar de muestreo, fecha y hora de muestreo. Se seleccionó analizar el sedimento de tamaño de partícula de 250 μm considerando que los EPT generalmente se asocian a partículas finas.

Después de la recolección de cada muestra, se registraron las coordenadas UTM del punto de muestreo utilizando un GPS marca Garmin modelo eTrex, y se registró en una bitácora de campo las características del sitio del muestreo, así como de las condiciones meteorológicas al momento del muestreo.



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

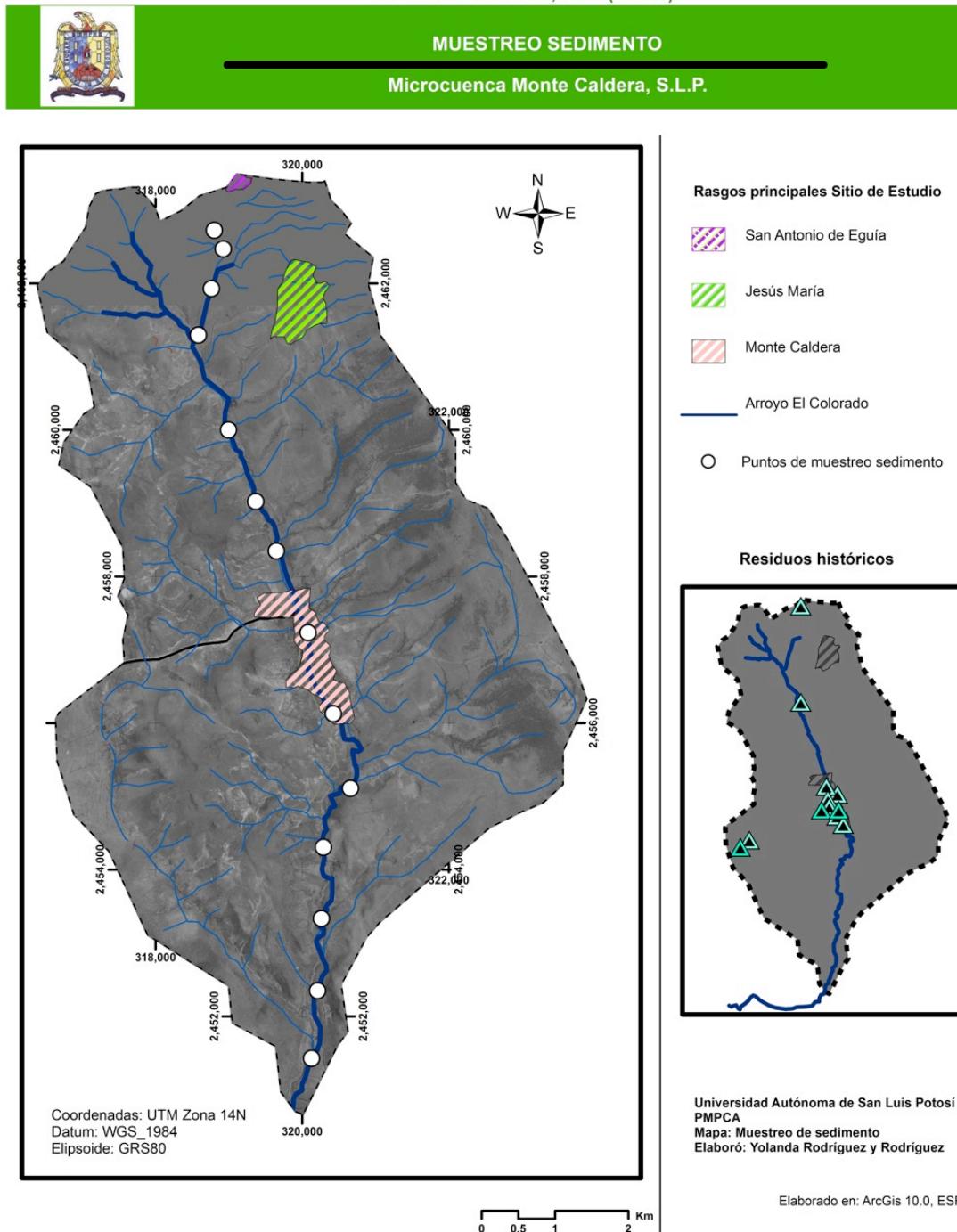


Figura 18. Localización de puntos de muestreo sedimento en el área de estudio, Microcuenca “Monte Caldera”.



Figura 19. Aspecto de la zona activa del cauce de donde se obtuvieron las muestras de sedimento.

V.1.3 Agua superficial

Para determinar la dispersión de contaminantes a cuerpos de agua superficial, se recolectaron muestras de agua superficial en bordos construidos para almacenar agua de escorrentía durante la temporada de lluvias (**Figura 20**). Durante el periodo de secas (abril de 2009) se recolectaron 15 muestras de agua superficial de bordos distribuidos a lo largo de la microcuenca, localizados tanto aguas arriba como aguas abajo de las áreas potencialmente impactadas por la operación de las haciendas de beneficio y por depósitos abandonados de residuos (**Figura 21**). Posteriormente, durante la temporada de lluvias (noviembre de 2009) se recolectaron 18 muestras de bordos (**Figura 22**). La diferencia de número de muestras entre la temporada seca y la de lluvia, se debe a que algunos se encontraron secos en la primera campaña de muestreo.

Las muestras de agua superficial se recolectaron en botes de polietileno de 500 mL evitando resuspender el sedimento. Posteriormente se determinó el pH de campo con un medidor de pH portátil marca OAKTON modelo RS323 que fue calibrado con soluciones buffer de pH 7 y 10 previo a cada medición. Las muestras se sellaron y etiquetaron y se colocaron en hielo durante su transporte al laboratorio y una vez ahí se almacenaron bajo refrigeración a 4 °C hasta su análisis. Es importante mencionar que las muestras de agua



superficial no fueron filtradas con la intención de determinar la concentración total de EPT en solución y en suspensión.



Figura 20. Aspecto de los bordos de almacenamiento donde se obtuvieron las muestras de agua superficial).



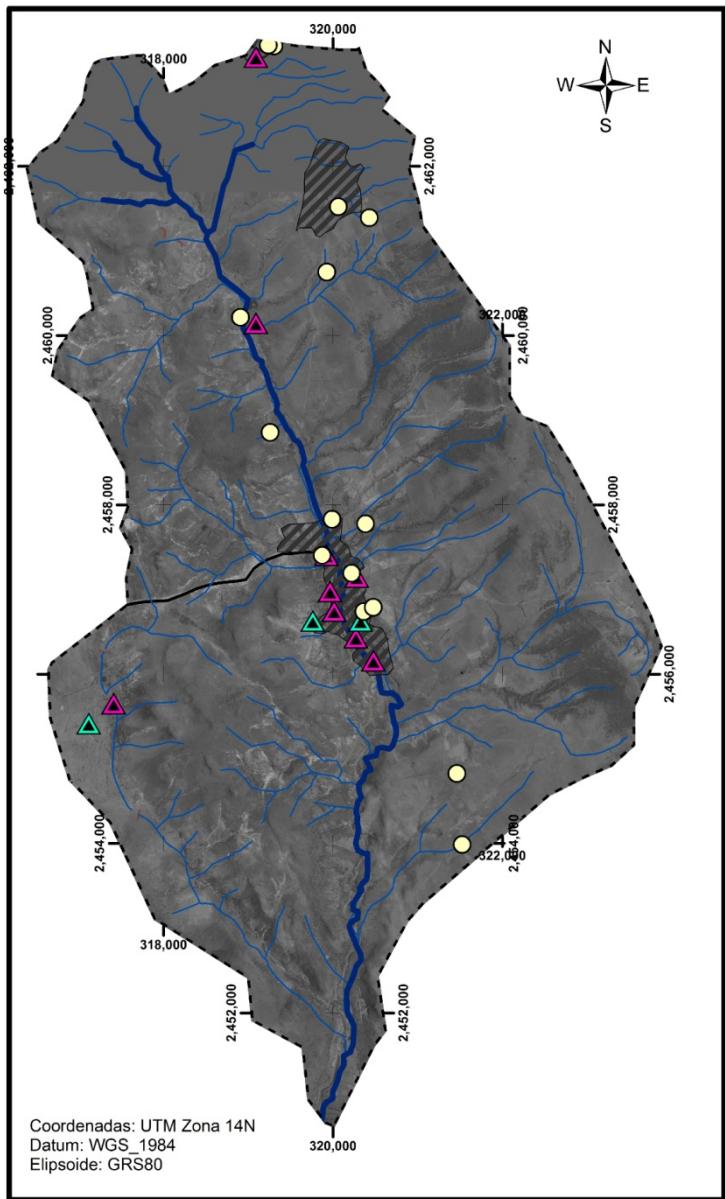
Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)



MUESTREO AGUA SUPERFICIAL

Microcuenca Monte Caldera

TEMPORADA SECA



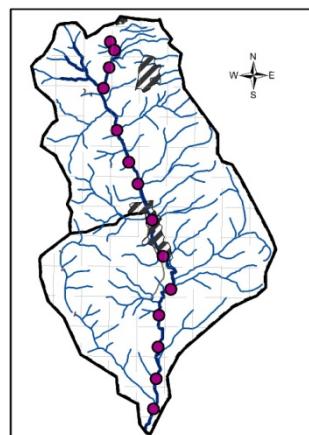
Rasgos principales Sitio de Estudio

- Area de estudio
- Arroyo El Colorado
- ▨ Localidad
- ▲ Jales
- ▲ Escorias
- Punto de muestreo

Rasgos topográficos

- Arroyo El Colorado
- Corriente intermitente
- Carretera

Muestreo de sedimento



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
PMPCA
Mapa: Muestreo de agua superficial
Elaboró: Yolanda Rodríguez y Rdz

Elaborado en: ArcGis 10.0, ESRI

Figura 21. Localización de puntos de muestreo de agua superficial en temporada seca en el área de estudio, Microcuenca “Monte Caldera”.



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

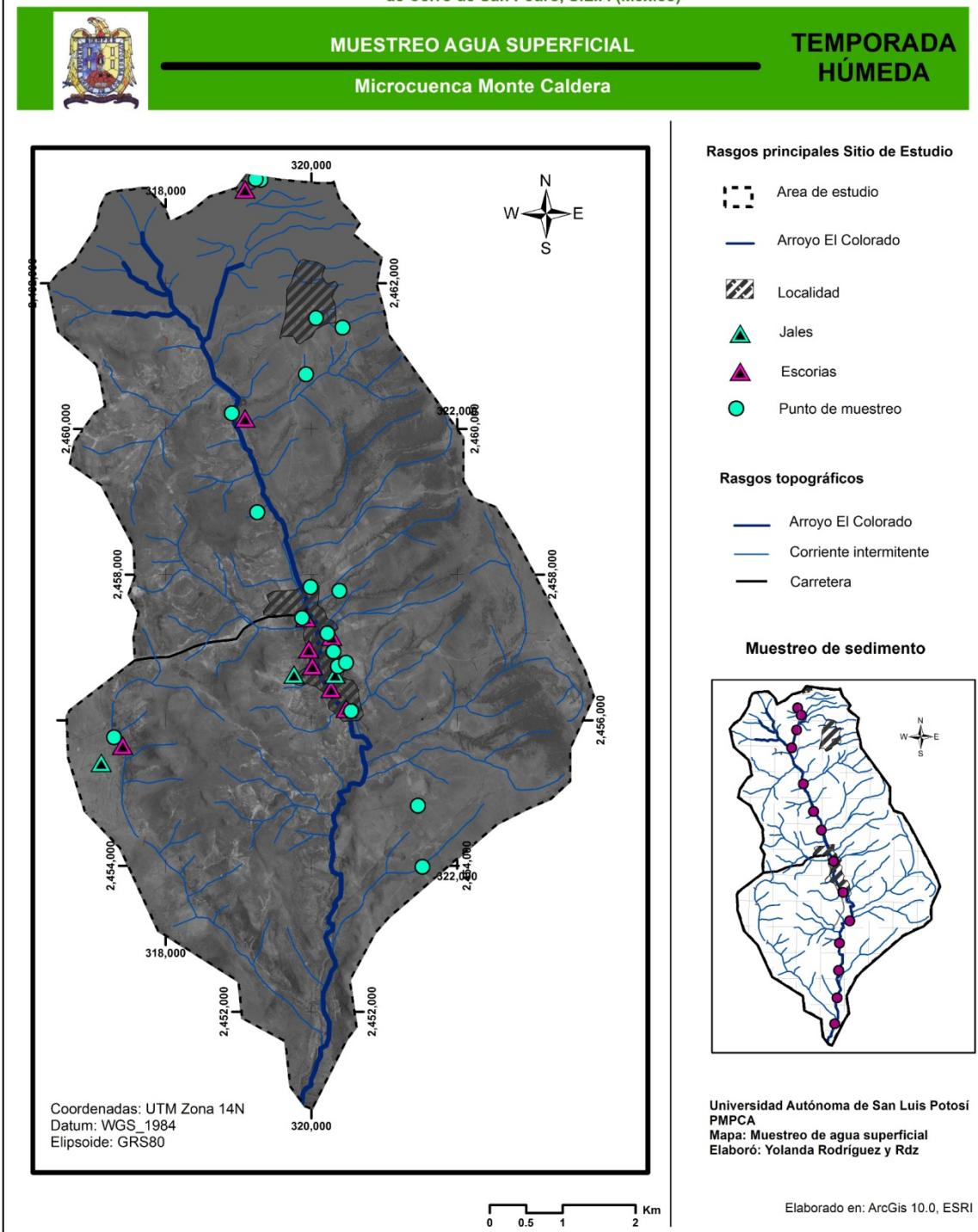


Figura 22. Localización de puntos de muestreo de agua superficial en temporada húmeda en el área de estudio, Microcuenca “Monte Caldera”.



V.2 Preparación de muestras

V.2.1 Suelo y sedimento

Cuando fue necesario, las muestras de suelo y sedimento se secaron en una estufa eléctrica a 30 ± 2 °C durante 24 a 36 horas. Posteriormente, las muestras fueron homogeneizadas y cuarteadas para reducir la cantidad de muestra hasta aproximadamente 100 g para facilitar su manejo en el laboratorio.

Después se llevó a cabo una digestión ácida en un horno de microondas marca CEM modelo MDS-2000. La digestión se realizó a partir de una cantidad de muestra que varío de 0.2 a 0.5 g, a la que se le adicionó 15 mL de una solución de HNO₃ al 25%. La digestión se llevó a cabo durante 30 minutos manteniendo una presión constante de 550 kPa en el interior de los vasos de digestión. Finalmente, el extracto se filtró utilizando papel filtro Whatman 1, con apertura de poro de 11 µm y fue aforado a un volumen conocido. La digestión aplicada a las muestras de suelo, sedimento y polvo es equivalente al método de digestión EPA 3051 para la determinación de las concentraciones totales recuperables de EPT a partir de matrices sólidas (EPA, 2007). Todas las soluciones de los digeridos se mantuvieron 4 °C hasta su determinación analítica.

V.2.2 Agua superficial

Las muestras de agua superficial (no filtradas) fueron preparadas para su análisis químico siguiendo una modificación del método EPA 3015 para la digestión ácida de muestras acuosas (EPA, 1994). Tomando una alícuota de muestra de 20 mL y adicionando 5 mL de HNO₃ concentrado, se empleo un horno de microondas marca CEM modelo MARSX. La digestión se realizó mediante una rampa de calentamiento durante 20 minutos, de los cuales en los primeros 10 min se alcanzó una temperatura de 160° C y en el tiempo restante se alcanzó y mantuvo la temperatura a 170° C. El extracto se dejó enfriar hasta



lograr su segura manipulación y transvasarlo cuantitativamente y aforar con agua desionizada. Todas las soluciones de los digeridos se mantuvieron 4 °C hasta su determinación analítica.

V.3 Determinación de la concentración total de metales (Pb, As, Hg, Cu, Cd, Zn y Mn).

Previo al análisis químico de las muestras de suelo, sedimento y agua superficial, se realizó la validación de las técnicas a utilizar. Tal validación consistió en establecer el rango de linealidad, reproducibilidad, límite de detección y límite de cuantificación, para cada uno de los analítos (Pb, As, Hg, Cu, Cd, Zn y Mn).

La determinación de Pb, Hg, Cd, Cu, Mn, Zn y As en muestras de suelo y sedimento mediante se realizó por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) utilizando un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Aanalyst 200. La medición de Pb, Cd, Cu, Zn y Mn se realizó en el modo de Flama (EAA-F). Cuando las concentraciones de alguno de los analítos se encontraron por debajo del límite de detección de EAA-F, se realizó su determinación mediante Espectrometría de Absorción Atómica en el modo de Horno de Grafito (EAA-HG) utilizando un equipo marca Perkin Elmer modelo 3110. Los análisis de As y Hg se realizaron en el modo de Generador de Hidruros (EAA-GH) y el modo Vapor Frío (EAA-VF), respectivamente, utilizando en ambos casos un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Aanalyst 200 acoplado a un sistema de inyección de flujo (FIAS) marca Perkin Elmer modelo FIAS-100.

V.3.1 Control de calidad.

Todos los materiales utilizados para la preparación de muestras, reactivos y la determinación de metales, fueron lavados con Dextran y enjuagados con agua corriente,



para después ser sumergidos por al menos 18 h en HNO_3 al 10% y enjuagados nuevamente y varias veces con agua desionizada y escurridos en su totalidad antes de usarse.

Se analizaron Materiales Estándares de Referencia (SRM por sus siglas en inglés) certificados por el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología de los Estados Unidos, (NIST por sus siglas en inglés). Los SRM empleados para suelo y sedimento fue SRM 2710a “Montana Soil” y para agua fue SRM 1643e “Trace elements in water”. Un análisis de cada SRM se realizó siguiendo el mismo procedimiento que para las muestras desde su digestión ácida por cada lote de 25 muestras. Los porcentajes promedio de recuperación para los elementos analizados en cada SRM fueron siempre superiores a 80% y se presentan en el **Anexo 1**. Asimismo, es importante mencionar que se consideraron blancos de reactivo en cada lote de muestras preparadas y analizadas, así como la preparación y el análisis por duplicado del 10% del total de las muestras.

V.4 pH y conductividad de suelo superficial

Para determinar el pH y conductividad del suelo del área de estudio, se seleccionaron 26 muestras de suelo superficial, considerando tener representatividad de los diferentes tipos de suelo del sitio. El pH y conductividad en muestras de suelo se determinaron en el sobrenadante de una suspensión de 20 g de muestra de suelo en 20 mL de agua desionizada de acuerdo al método ASTM D 4972-95a (ASTM, 2000). El pH se midió con equipo portátil marca OAKTON modelo RS323 mientras que la conductividad se determinó utilizando conductímetro marca Thermo Electron modelo Orion Star 5.

V.5 Evaluación de movilidad y bioaccesibilidad.

V.5.1 Bioaccesibilidad

La evaluación de la bioaccesibilidad de EPT en suelo superficial se realizó como una estimación de su biodisponibilidad por vía de exposición oral. Para ello, se determina la



fracción de EPT que es soluble en las condiciones del tracto gastrointestinal mediante una extracción *in vitro* que simula el ambiente ácido del tracto gástrico. Así, a la porción de EPT disueltos en estas condiciones se denomina fracción bioaccesible, la cual estaría disponible para ser absorbida si el medio contaminado es ingerido.

La evaluación de la bioaccesibilidad de Pb, As, Cd, Cu, Zn y Mn, se realizó en 19 muestras de suelo seleccionadas de acuerdo a la concentración total recuperable de EPT que presentaron (concentraciones bajas, medias y altas) y a su ubicación con respecto a las diferentes fuentes identificadas. Debido a que se evalúa la bioaccesibilidad para la vía de exposición oral, el método seleccionado establece utilizar la fracción menor a 0.25 mm del suelo, por ser considerada la fracción del suelo o polvo que se adhiere con facilidad en las manos y que tiene una mayor probabilidad de ser ingerida. Por ello, todas las muestras seleccionadas para determinar la fracción bioaccesible de EPT fueron tamizadas utilizando una criba de acero inoxidable de malla 60 de la serie Tyler para obtener la fracción menor a 0.25 mm. Esta fracción fue digerida en medio ácido y analizadas de acuerdo a lo explicado previamente en los apartados V.2.1. y V.3., y aplicando los controles de calidad mencionados en V.3.1. para cuantificar la concentración total recuperable de EPT.

El método utilizado para determinar la fracción bioaccesible de EPT en suelo superficial fue el desarrollado por el Consorcio de Investigación de Solubilidad/Biodisponibilidad (SBRC, por sus siglas en inglés) y que la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA-2004 establece como método de referencia para determinar la bioaccesibilidad de Pb en suelos contaminados.

La solución de extracción se preparó disolviendo 60.06 g de glicina en 1.5 L de agua desionizada cuyo pH se ajusta a 1.5 ± 0.5 con HCl concentrado manteniendo la solución a una temperatura de 37 °C y posteriormente se afora a un volumen de 2 L para obtener una solución aproximada de 0.4 M de glicina.

La extracción se realizó colocando 1.00 ± 0.05 g de muestra en 100 ± 0.5 mL de la solución de extracción y manteniendo en agitación a 150 rpm durante 60 minutos con control de temperatura a 37 ± 2 °C y verificando continuamente el pH ajustándolo a 1.5 ± 0.5 con HCl concentrado cuando fuera necesario. Una vez concluida la agitación, el extracto final se



filtró a través de un filtro de acetato de celulosa de poro de 0.45 μm y se colocó en un tubo de polipropileno y se mantuvo en refrigeración a 4° C hasta el momento de su análisis mediante las técnicas previamente descritas. Finalmente, la fracción bioaccesible de cada EPT considerado para este estudio, se calculó la fracción bioaccesible con la Ecuación 1.

Ecuación 1:

$$\text{Fracción Bioaccesible} = \frac{\text{concentración en extracto (mg/L) (0.1 L)}}{\text{concentración en suelo (mg/kg) (0.001 kg)}}$$

Por no existir materiales estándares de referencia para la bioaccesibilidad de EPT en suelo, se utilizó como control de calidad el Material Estándar de Referencia SRM 2711 “Montana Soil” del NIST, ya que el método de bioaccesibilidad emplea establece que cuando el procedimiento de extracción es ejecutado correctamente, las concentraciones de Pb y As en los extractos finales son $9.22 \pm 1.5 \text{ mg/L}$ y $0.59 \pm 0.09 \text{ mg/L}$, respectivamente. En el caso específico de las determinaciones de bioaccesibilidad realizadas para este estudio, las concentraciones en el extracto de las muestras del SRM 2711 fueron $10.44 \pm 0.1 \text{ mg/L}$ para Pb y $0.59 \pm 0.01 \text{ mg/L}$ para As, por lo que en ambos casos, se cumplió con la especificación del método. Aunado a lo anterior se analizó por duplicado 10% del total de las muestras, incluyendo además blancos de reactivo.

V.5.2 Movilidad

La evaluación de la movilidad de EPT se realizó en 9 muestras de suelo que fueron seleccionadas en función de sus concentraciones y ubicación. El método empleado fue el establecido en la NOM-147- SEMARNAT-SS1-2004 y que corresponde al método ASTM D3987, el cual establece la extracción de EPT con una solución que simula al agua meteórica (pH 5.5 ajustado con $\text{CO}_{2\text{g}}$). Esta prueba se realizó utilizando 25 g de muestra con 500 mL de solución de extracción en recipientes de polietileno cerrados que se



mantuvieron en agitación durante 18 horas. Se registró el pH de la solución al inicio y al final de la prueba. Al término del periodo de agitación, el extracto final se filtró a través de un filtro de acetato de celulosa de poro de 0.45 μm y se colocó en un tubo de polipropileno y se mantuvo en refrigeración a 4 °C hasta el momento de su análisis mediante las técnicas descritas previamente.

V.6 Análisis Estadístico.

La información generada fue integrada en bases de datos digitales y hojas de cálculo, en las que se incluyen, hojas de campo, controles de calidad y resultados analíticos.

Posteriormente, se elaboraron tablas con las estadísticas descriptivas (media, mediana, desviación estándar, máximo, mínimo y percentiles 25 y 75) que muestran la distribución de los elementos en cada matriz. Es común en los estudios geoquímicos reportar parámetros como la media y la desviación estándar, sin embargo éstos son fuertemente afectados por la presencia de valores extremos (Bounessah y Atkin, 2003). Dado que en los datos a manejar se incluyeron todos los valores extremos, la confiabilidad de la media y la desviación estándar como indicadores de valor central y variabilidad se ve disminuida. Por tal razón se recomienda el uso de la mediana y la MAD (median absolute deviation), ya que son indicadores robustos contra valores extremos, proporcionando valores más realistas de tendencia central y dispersión (Salmainen and Tarvainen, 1997; Reimann and Filzmoser 2000; Navas y Machin, 2002).

Asimismo, se aplicó un análisis de correlación como prueba estadística, la cual es usualmente empleada en geoquímica ambiental para identificar asociaciones e influencias. Esta prueba requiere comúnmente de una distribución normal de los datos, sin embargo como se verá más adelante, la mayoría de los elementos analizados no presentan simetría en su distribución.



V.7 Análisis geoestadístico

Para facilitar la interpretación de resultados, se generó un sistema de información geográfica (SIG) del área de estudio a partir de ortofotos digitales y datos vectoriales obtenidos de INEGI y utilizado el programa ArcView 10. En este SIG se ubicaron las características relevantes para el estudio como haciendas de beneficio, depósitos de residuos, comunidades y red de drenaje, y sobre el cual se representaron los resultados del análisis de suelo, sedimento y agua superficial mediante mapas de puntos y mapas de iso-concentración para representar la distribución espacial de los EPT analizados para identificar fuentes de contaminación y patrones de dispersión.

Los resultados de concentración de EPT en suelo del muestreo dirigido, en sedimento y en agua superficial, así como los resultados de bioaccesibilidad de EPT, fueron reportados mediante mapas de puntos. Estos mapas se generaron para cada EPT analizado, mediante la representación de la ubicación de la muestras con puntos cuyos colores dependen de la concentración que registraron del EPT correspondiente.

Por otra parte, los resultados de concentraciones de EPT en suelo del muestreo sistemático aleatorio, se representaron mediante mapas de iso-concentración que se generaron con la herramienta de análisis geoestadístico del programa ArcView 10. La creación de un mapa de iso-concentración implica la interpolación de concentraciones de EPT en puntos donde no se obtuvieron muestras a partir de los resultados de los sitios que si fueron muestreados. La interpolación se basa en el principio de autocorrelación espacial, el cual establece que pares de sitios de muestreo cercanos en distancia deben de tener valores muy similares, y conforme la distancia aumenta entre los sitios de muestreo, la similitud disminuye. Más allá de cierta distancia la relación se pierde, indicando que los valores entre pares de sitios ya no están espacialmente correlacionados. Así, la aplicación de este principio permitiría predecir valores para sitios no muestreados que se encontrarán entre un conjunto de sitios conocidos (aleatorios y del mismo tipo y atributo), llevando a la interpolación de puntos (ESRI, 2003). Los métodos disponibles para predecir la concentración por interpolación geoestadística emplean fórmulas matemáticas (métodos



determinísticos) o modelos de correlación (métodos estocásticos) con la principal diferencia que éstos últimos permiten obtener un estimado de la confiabilidad del resultado de la interpolación.

El método empleado para la interpolación geoestadística fue el kriging ordinario, el cual asume que los datos tienen una media constante (sin tendencia) y desconocida, donde los valores conocidos fluctúan alrededor de ella y están correlacionados, encontrándose por encima o por debajo de la media de una forma similar a la de sus vecinos (ESRI, 2003). Para iniciar el proceso de interpolación, se crea un semivariograma experimental que representara la estructura espacial de los datos recabados, lo cual permite observar la autocorrelación espacial entre los puntos.

Cabe mencionar que el kriging es un método estocástico sensible a la distribución no normal de los datos, por lo que fue necesario determinar el tipo de distribución de las concentraciones de cada EPT. De acuerdo a Myers y Thorbjornsen (2004) los datos geoquímicos que estén fuertemente sesgados hacia la derecha (sesgo positivo) se asemejan a una distribución log-normal. Por lo tanto, se esperaría que la transformación logarítmica normalizara la distribución de los datos, aunque por la dependencia espacial que existe entre ellos esto no siempre da resultado (Reimann and Filzmoser, 2000). Para evaluar la necesidad y utilidad de la transformación logarítmica, se determinó el sesgo de los datos. En caso de que la distribución no se normalizara después de la transformación logarítmica, se decidió manejar aquellos datos (transformados o naturales) cuyo sesgo fuera más cercano a cero. Aplicando este criterio la mayoría de los elementos presentaron una mejor simetría en su distribución después de ser transformados mediante la aplicación de logaritmos. Cabe mencionar en este momento que la decisión de representar los resultados de EPT de suelo del muestreo dirigido por mapas de puntos se debió a la alta variabilidad de concentraciones que influyó en la ausencia de normalidad de los datos aún después de transformarse logarítmicamente.

Una vez generado el semivariograma, se seleccionó un modelo matemático que mejor se ajustara a él (esférico, circular o exponencial), verificando la anisotropía para todos los casos (dependencia espacial en función de la dirección y la distancia) (Warrick et



al., 1996). Posteriormente se establece un vecindario de predicción, donde queda definido el número de puntos que serán usados para la interpolación y su área máxima de búsqueda, para finalmente crear la superficie interpolada.



VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1 SUELO SUPERFICIAL

VI.1.1 Concentración total recuperable de EPT.

En la **Tabla 4** se presentan la estadística descriptiva de Pb, As, Cd, Cu, Zn y Mn del total de las muestras de suelo superficial (muestreos sistemático y dirigido). Los resultados de Hg no son incluidos debido a que las concentraciones totales recuperables de este elemento en todas las muestras fueron menores a los límites de detección de las técnicas analíticas empleadas. También es necesario señalar que para el caso del Cd, se realizó el análisis estadístico sólo con los resultados de 81 muestras, ya que el resto de muestras analizadas presentaron concentraciones por debajo de los límites de detección de las técnicas de análisis químico utilizadas.

Tabla 4 Estadísticas descriptivas de EPT en suelo superficial.

N	Mínimo	Máximo	Media	Mediana	Desviación Estándar	Desviación Media Absoluta	CR _T ¹	%>CR _T
	mg/kg							
Pb	108	31	37364	2504	136	6707	3613	400 ²
As	108	1	43228	949	46	4796	1473	22 ²
Cd	81	0.2	54	8	6	7	4	37 ²
Cu	108	6	603	41	19	73	37	1000 ³
Zn	108	32	5053	294	91	644	327	7000 ³
Mn	108	75	1261	376	350	191	135	1500 ³

*CRT=Concentración de Referencia Total para suelo de uso residencial/agrícola

¹Concentraciones totales de referencia establecidas por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

²Valores de referencia de niveles de contaminantes en suelo para investigación basados en salud establecidos en Australia (Imray y Langley, 2001)



La amplitud que existe para los EPT es bastante grande, encontrando un valor máximo de As de hasta 29 veces mayor que la desviación media absoluta (DAM) reconocida para el sitio de estudio y para el Pb es de 10 veces mayor que la concentración DAM, para el caso de Cd, Cu, Zn y Mn, la diferencia se encuentra en un rango de 9 a 16 veces mayor con respecto a la DAM. Las áreas que presentan mayor concentración son aquellas consideradas de mayor impacto por los diferentes EPT determinados, estas áreas se ubican para el caso del As dentro de la localidad de Monte Caldera justo en el centro de la comunidad, donde aún se encuentran presentes vestigios de la construcción de una de las haciendas de beneficio de metales instaladas hace más de 400 años. Para el caso del Pb la zona de mayor impacto se encuentra a un costado de los bordos naturales de almacenamiento de agua pluvial de la localidad de San Antonio de Eguía. En cuanto el resto de los EPT estudiados, éstos presentaron sus más altas concentraciones en la misma muestra de suelo superficial, la cual fue obtenida al SW del sitio de estudio. La importancia de estos resultados radica en el hecho de que todas aquellas muestras que presentan altas concentraciones de cualquiera de los seis EPT analizados, se ubican en las áreas próximas a los residuos históricos de fundición localizados dentro de la microcuenca. No habiendo un impacto considerable fuera de un diámetro aproximado mayor a 500 metros con respecto a dichos residuos. Por otro lado, los niveles de concentración más bajos de Pb y As se distribuyen a lo largo y ancho de la microcuenca, teniendo para Pb que el 75% del total de las muestras analizadas se ubican en concentraciones menores a 835 mg/kg y para As en 250 mg/kg estando aún muy por arriba de los valores de referencia permitidos en la legislación.

Para el caso específico del Mn se observó un patrón muy diferente al resto de los EPT ya que la ubicación de las muestras que presentaron mayores y menores concentraciones, se encuentran dispersas en la microcuenca no habiendo muestras que presenten alguna asociación con respecto a la distancia en que se ubican los residuos históricos.

Las concentraciones de As, Pb y Cd fueron comparados con las concentraciones de Referencia Total que se establece en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para suelo



de uso residencial. Para este caso, la DAM del Pb supera nueve veces los valores de referencia de la Norma y presentando un 33% de las muestras por encima del CRT. En el caso del As, el 67% de las muestras determinan concentraciones por encima del CRT y hasta de 66 veces mayor el DAM. Es importante señalar que los puntos de muestreo que arrojaron concentraciones por encima de los de referencia representan sitios de potencial exposición pues se ubican dentro del poblado en la mayoría de los casos.

Por el hecho que para Cu, Zn y Mn no existen concentraciones de referencia en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 se utilizaron niveles de contaminantes en suelo para investigación basados en salud establecidos en Australia como concentraciones de referencia (Imray y Langley, 2001). Lo anterior con el objetivo de poder determinar si las concentraciones obtenidas representan una preocupación ambiental por sus potenciales efectos a la salud, aunque es importante mencionar que esta última tendrá que estar determinada por otros factores importantes de abordar en estudios posteriores.

Para el caso de Zn, Cu y Mn, no se registraron concentraciones por encima de los valores de referencia Australianos. Sin embargo, cabe mencionar que los valores más altos de sus concentraciones se tuvieron en las mismas muestras y en la mayoría en las que también se encontraron niveles de concentración altos tanto para Pb como As.

En la **Tabla 5** se presentan las concentraciones naturales promedio reportadas en suelo para los EPT analizado en este trabajo. Considerando los valores de elementos traza y haciendo la comparación con los valores de referencia del sitio de estudio se puede ver que las concentraciones mínimas todos los elementos analizados para este sitio están incluso por debajo de los reportados para otras partes del mundo.



Tabla 5 Contenidos promedio de Valores de fondo (Background), comunmente reportados de Elementos Traza en la corteza continental y superficie de los suelos (mg/kg).

Elemento	Corteza	Suelos en el mundo	A	B	C	D	E	F
			mg/kg					
Arsénico	1.8	6.83	4.7	3.8	—	—	7.2	11.6
Cadmio	0.1	0.41	1.1	0.17	0.33	0.18	<0.01-0.41	0.28
Cobre	55	38.9	14	17	48	109	25	17.3
Plomo	15	27	25	18	24	22	19	32
Manganese	900	488	418	411	—	535	550	524
Zinc	70	70	62	65	89	73	60	68.1

Nota: Los datos son referidos a los valores medios de los distintos suelos de diferentes países

A-en todo el mundo los datos después de Kabata-Pendias y Pendias, 1357

B-Suelos agrícola de Suecia, después de Eriksson (2001),

C-Suelos agrícola de Japón, después de Takeda et al.(2004)

D-mediana para los suelos del Estado de Paraná, Brasil, después de Licht (2005),

E-datos de los suelos de EE.UU., después de Burt et al.(2003), y Shacklette y Boerngen, 706

F-Media para los suelos superficiales de Europa, después de FOREGS (2005).

a Los valores que son compilados a partir Mason y Moore (vide Hedrick, 1995) y Reimann y de Caritat (1998).

b Valores de la mediana.

c carretera muestras de suelo superficial de aproximadamente 10 m de distancia de las carreteras de Austria (Fritsche y Meisel, 2004).

d Los valores de B a partir de diversas fuentes de los países, de la siguiente manera: A China,, B, Israel, C, Nueva Zelanda, y D, Rusia.

(Kabata-Pendias, 2001)

VI.1.2 Distribución espacial de la contaminación por EPT.

Un problema común en las cartas geoquímicas (originado por la heterogeneidad del área de estudio y la densidad de muestreo) surge por la interpolación de los puntos. Se dan casos en que pequeñas variaciones (altas o bajas, en algunas ocasiones puntuales) son enmascaradas por el resto de las muestras y no son representadas en la superficie interpolada, por lo que muchas veces es imposible crear un mapa que represente completamente y sin error, los datos de campo. Por tal motivo, se consideró anexar el mapa interpolado con un mapa que incluya las concentraciones puntuales originales del muestreo dirigido (mapa de puntos), por ser este muestreo el que arrojó concentraciones más altas en



la mayoría de los EPT. Los mapas de puntos son creados mediante símbolos de colores en función de las clases obtenidas de los cuartiles. Este mapa representa de manera directa los resultados obtenidos por sitio de muestreo, la densidad del muestreo y la concordancia con el mapa interpolado.

Como se puede apreciar en las **Figuras 23 a la 28**, no existe una gran diferencia en la distribución de los diferentes EPT, permitiendo distinguir el hecho de que los niveles más altos de contaminación se concentran de manera puntual y próxima a los residuos históricos encontrados en las diferentes áreas del sitio de estudio. Es importante mencionar que para el As se destaca una zona de mayor concentración que oscila entre 260 y 949 mg/kg y se ubica preferentemente en la parte norte extendiéndose hacia el sur-oeste de la microcuenca, esto sugiere que sea debido a dos factores físicos principalmente, una dispersión eólica debido a la dirección de los vientos predominantes (E y NW), así como al relieve del sitio ya que en la zona sur-oeste se presenta una disminución del mismo evitando con esto la presencia de barreras naturales, además de la ubicación de por sí de montículos de residuos históricos. El transporte eólico es representa la mayor contribución a la dispersión del suelo impactado, ya que la dirección de las corrientes intermitentes en ésta área es contraria a la dispersión observada de los EPT. En cuanto a los suelos al SE del arroyo principal, al encontrarse aguas arriba, la única forma de que los EPT se dispersen a esta parte sería a través del viento que sopla en esa dirección. En caso de los suelos que se ubican en la parte sur del sitio de estudio, el sedimento del Arroyo Principal (El Colorado) sería la principal fuente de dispersión de los EPT mediante mecanismos hídricos y eólicos.



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

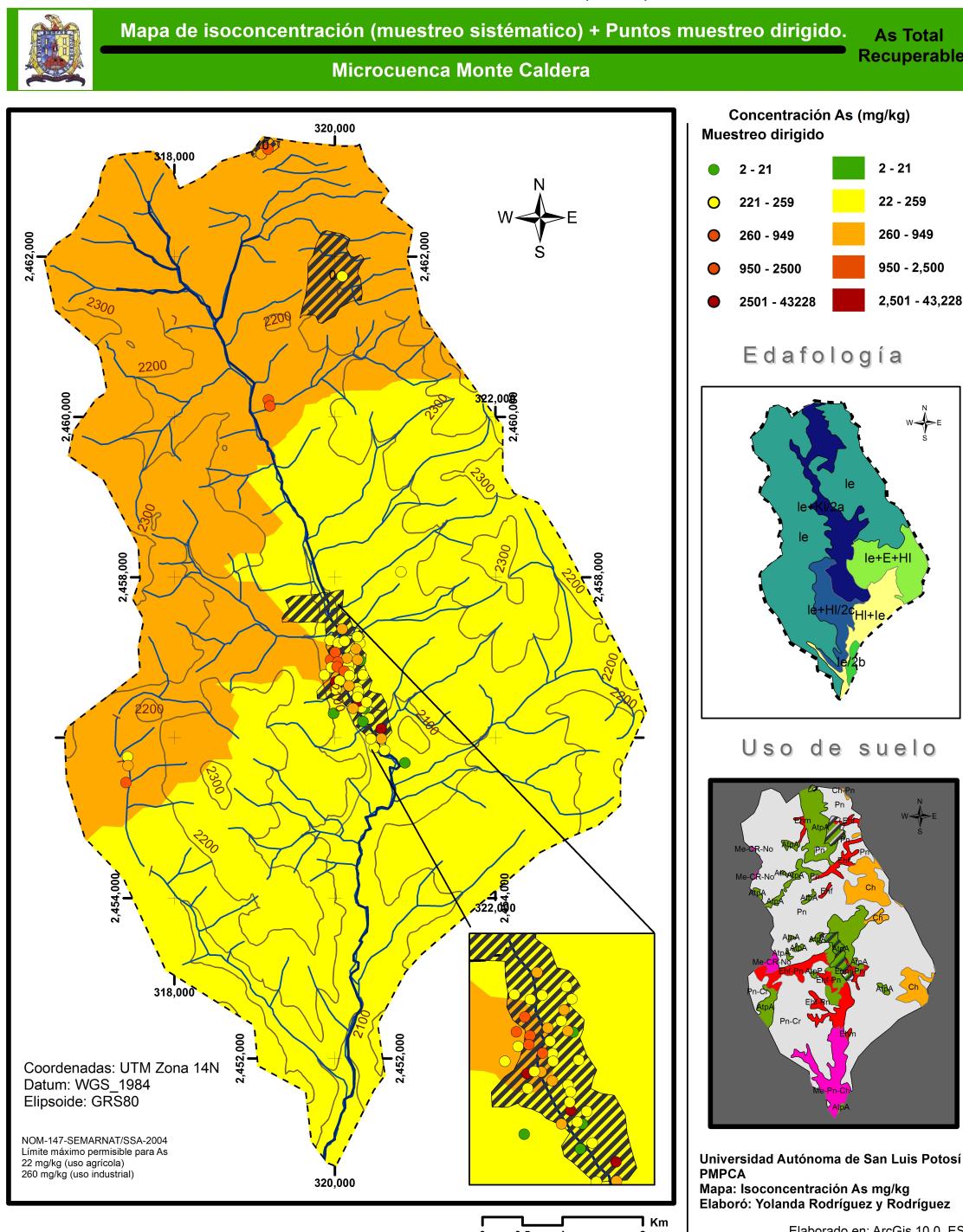


Figura 23. Mapa de iso-concentración de As (mg/kg)



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

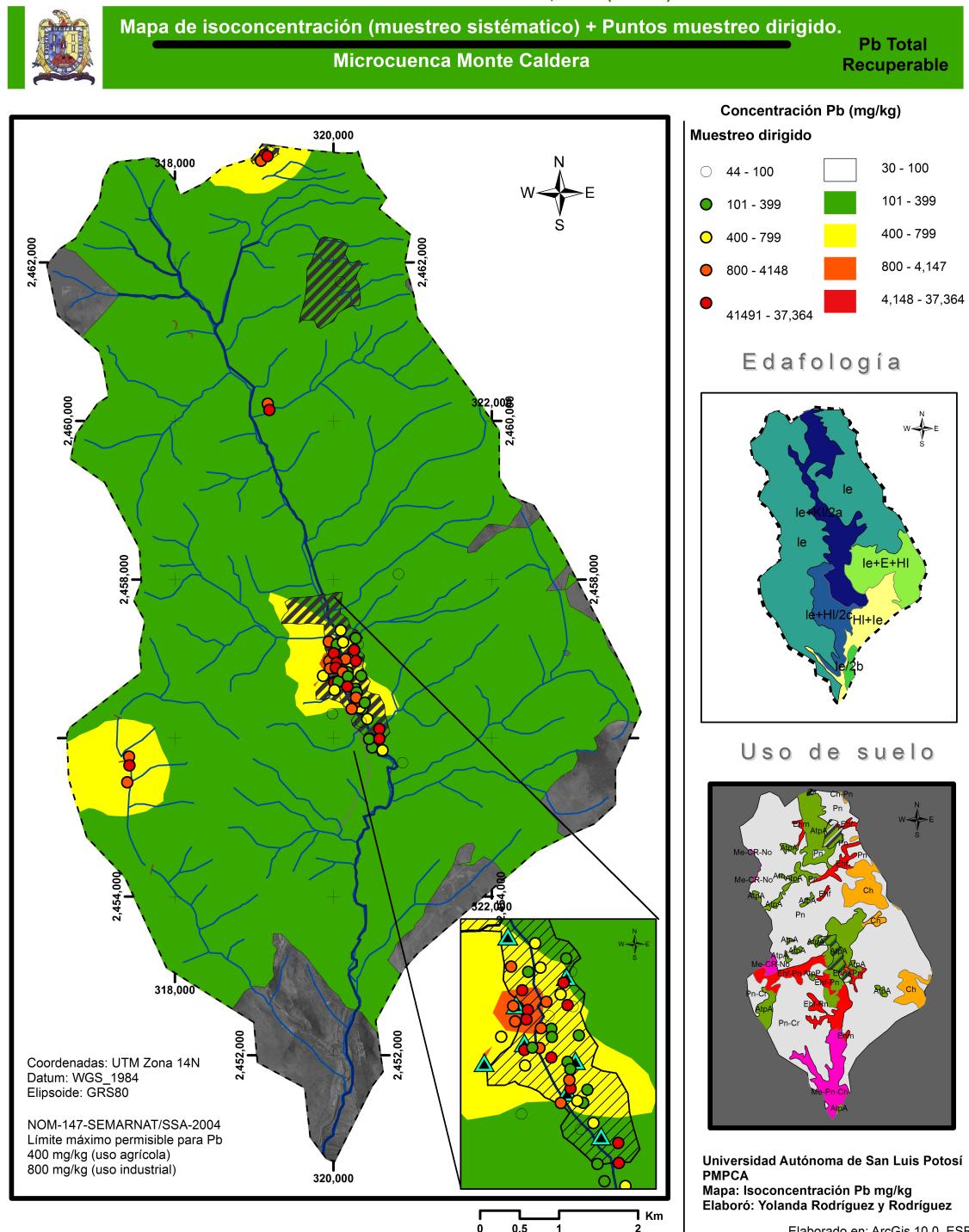


Figura 24. Mapa de iso-concentración de Pb (mg/kg)



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

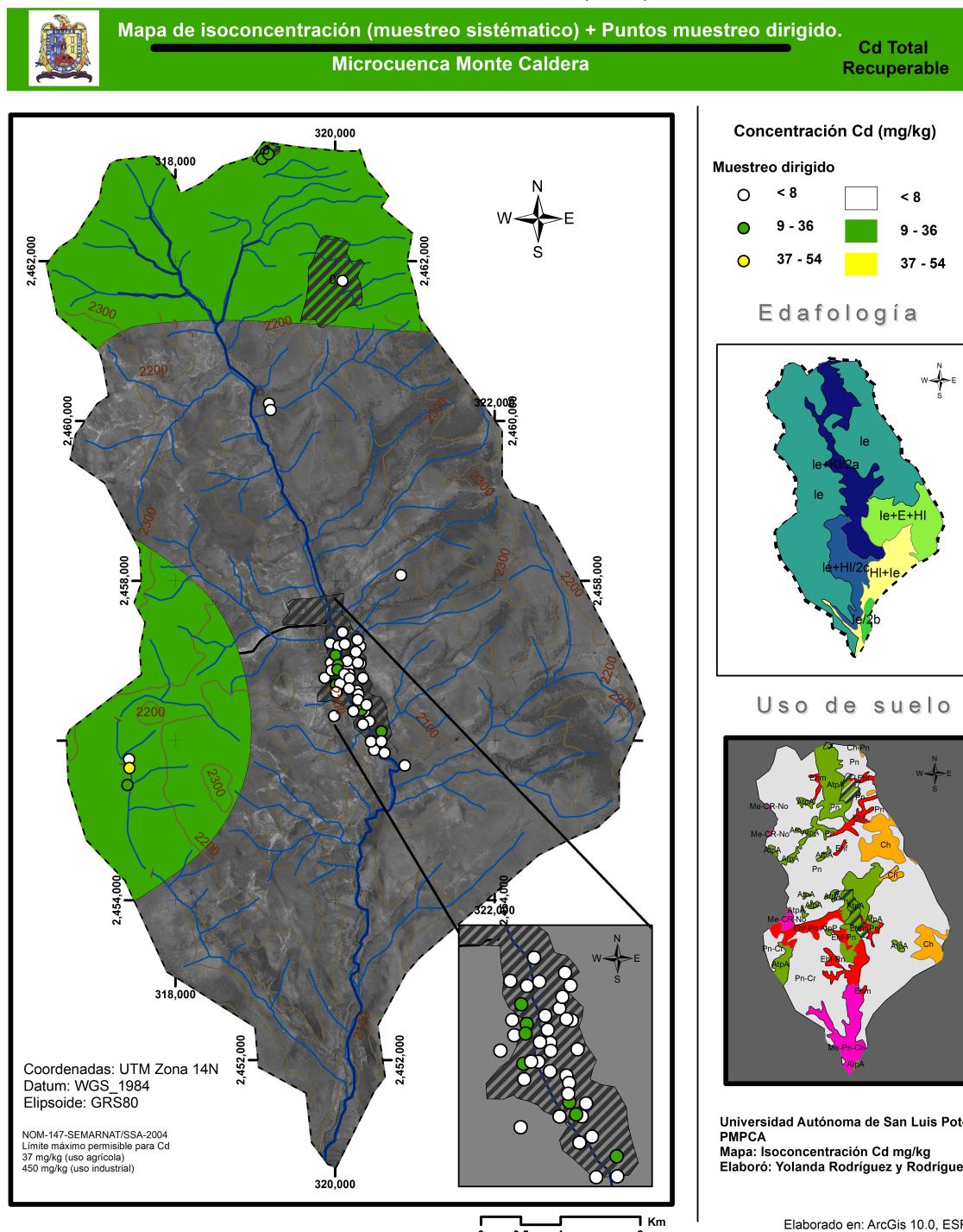


Figura 25. Mapa de iso-concentración de Cd (mg/kg)



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

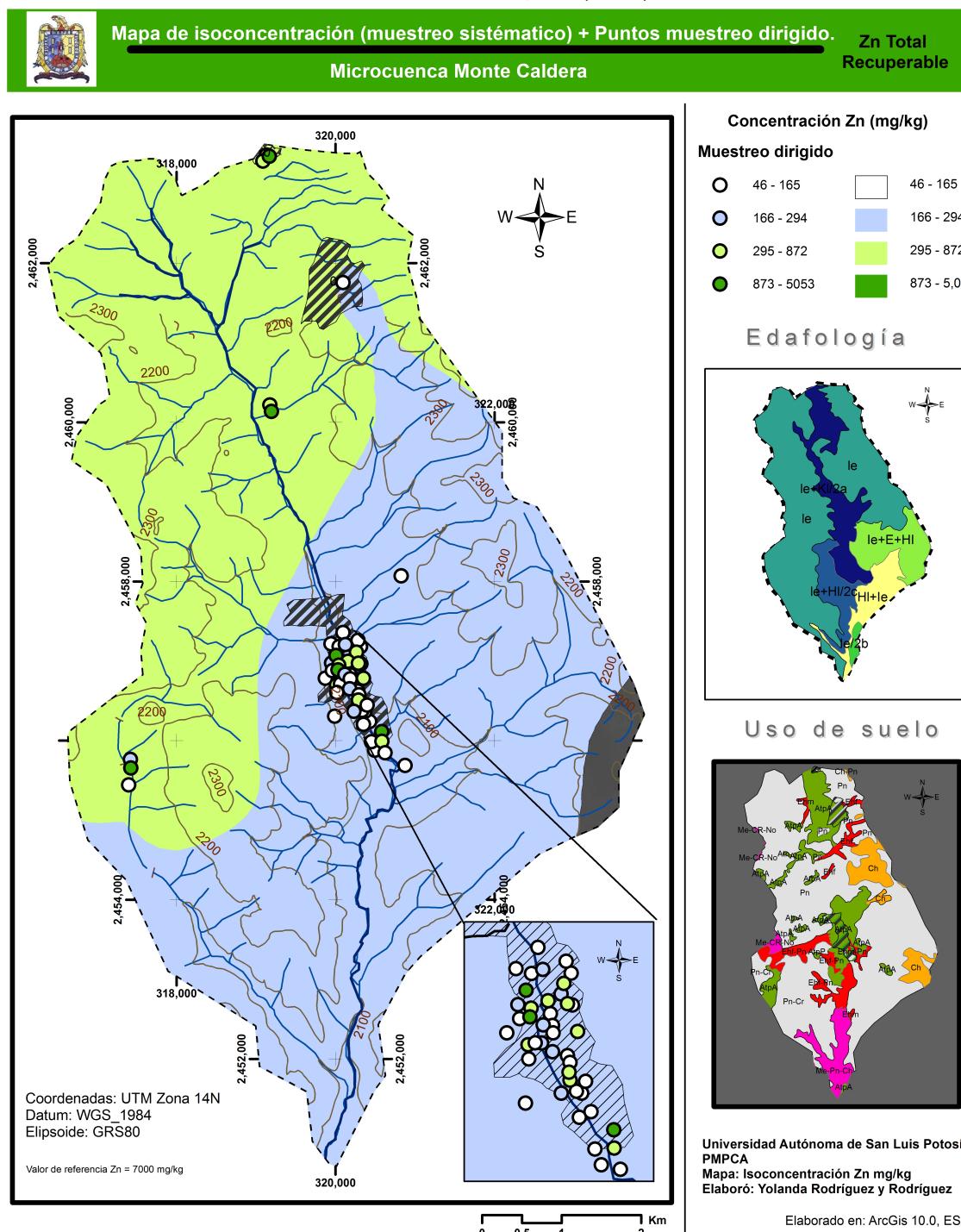


Figura 26. Mapa de iso-concentración de Zn (mg/kg)



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

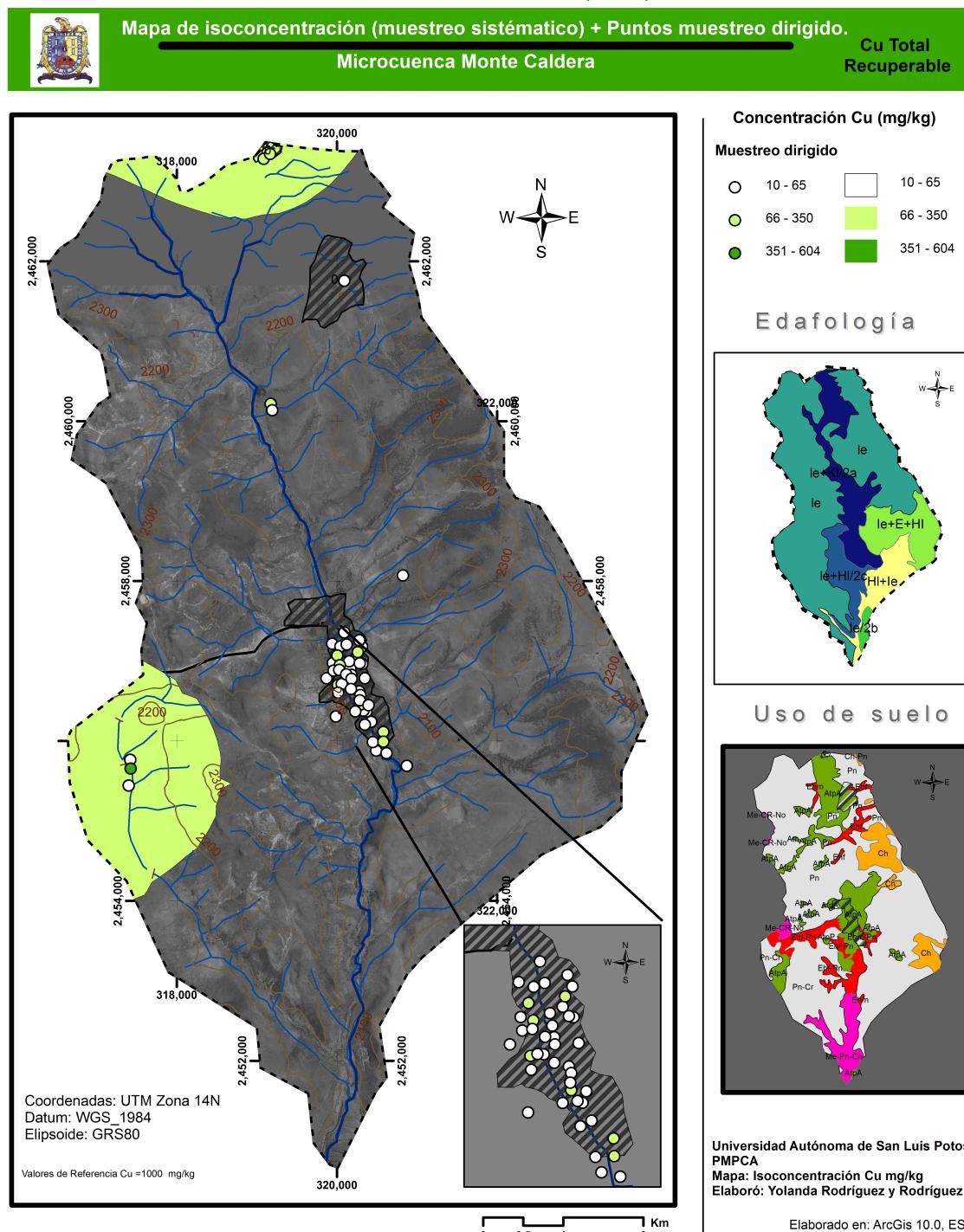


Figura 27. Mapa de iso-concentración de Cu (mg/kg)



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

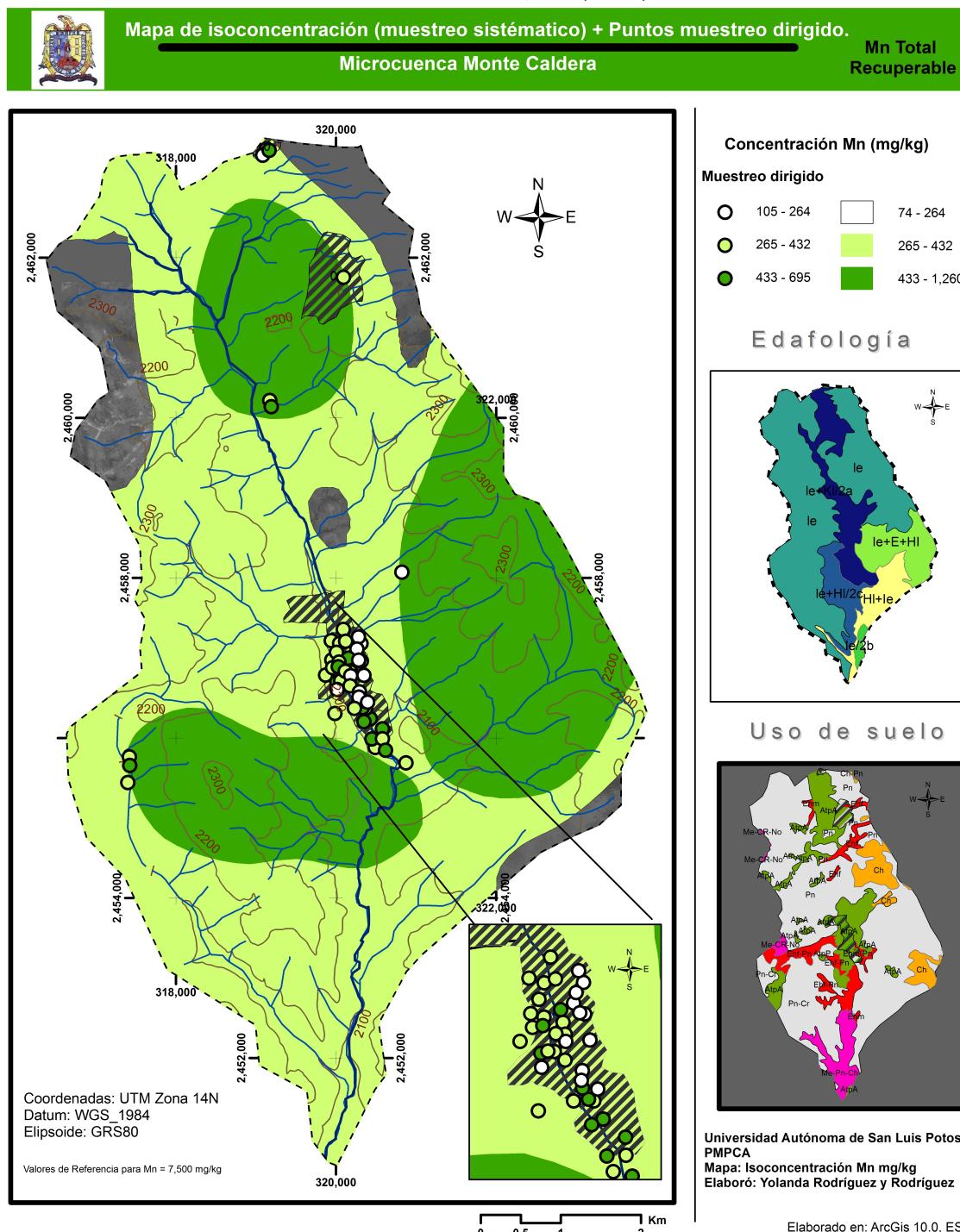


Figura 28. Mapa de iso-concentración de Mn (mg/kg)



Otra situación de interés son las concentraciones de Pb presentes que van de 800 a 4147 mg/kg concentrándose en la parte central del Poblado de Monte Caldera. Asimismo, el mapa de puntos distingue que las mayores concentraciones de Pb se encuentran estrictamente en las zonas circundantes a las escorias de fundición, de tal manera que insinúa que estas concentraciones se deben a los lixiviados de dichos residuos probablemente a consecuencia del lavado pluvial de los residuos.

Se puede apreciar en los mapas de isoconcentración (figuras 23-28) un comportamiento similar en la distribución, Cd y Cu ubicando su mayor impacto en áreas radiales a los residuos históricos ubicados en las tres localidades que comprenden el sitio de estudio.

Se han observado evidencias adicionales, de que el Pb puede estar presente en forma específicamente adsorbida o precipitada como carbonatos en suelos contaminados (Maskal, 1998). Se ha sugerido que esta precipitación de carbonatos de plomo, principalmente como cerusita está relacionada con la liberación de compuestos de calcio y carbonato de lodos residuales, y la consecuente elevación del pH en suelos contaminados (Gee, 1997). Por ejemplo, se ha observado que el precipitado de PbSO_4 es común en suelos contaminados y la solubilidad del PbSO_4 , es poco independiente del H^+ entre pH 2 a 5 (Van Benschoten, 1998).

Los mapas de isoconcentración presentaron similitudes en los patrones de dispersión para As y Zn, sugiriendo que comparten fuentes y mecanismos de dispersión, de tal manera que se seleccionó el análisis de correlación de Pearson entre los EPT para validar esta hipótesis. En las **Tablas 6 y 7** se presentan los resultados de éste análisis, el cual se realizó considerando el tipo de muestreo (sistemático y dirigido), esto por el hecho de que las concentraciones más altas registradas para Pb y As particularmente se encontraron en las muestras correspondientes al muestreo dirigido. Para el caso de la **Tabla 6** se observa una correlación estadísticamente significativa, alta y positiva, existente entre Pb-As-Zn-Cd-Cu, pudiendo asumir con esto que para el caso de las muestras obtenidas a través del muestreo sistemático tienen un mismo origen de tipo natural, pudiendo asumir esto por las concentraciones registradas para estas muestras ya que no se tienen marcados outliers como ocurre para las muestras obtenidas a través del



muestreo dirigido, cuyas concentraciones son altamente extremas. Aunque es necesario recordar que los valores obtenidos para las muestras de referencia son consideradas “altas” en comparación con los reportados por Kabata Pendias (4ta edición) para el resto del mundo.

Tabla 6 Análisis de correlación de concentraciones totales de EPT en suelo superficial del muestreo SISTEMÁTICO.

	Pb	As	Cd	Cu	Zn
Pb					
As	0.945*				
Cd	0.745*	0.716*			
Cu	0.616*	0.521*	0.345		
Zn	0.989*	0.940*	0.771*	0.567*	
Mn	0.028	-0.025	0.106	-0.057	0.052

N= 54 muestras a excepción de Cd que fueron 48 muestras

*Nivel de significancia: p< 0.01

La única correlación que no fue significativa es la de Mn con el resto de los elementos, lo cual confirma el hecho de que se trate de una distribución natural en el sitio de estudio para el Mn.

Tabla 7 Análisis de correlación de concentraciones totales de EPT en suelo superficial del muestreo DIRIGIDO.

Elemento	Pb	As	Cd	Cu	Zn
Pb					
As	0.253				
Cd	0.630*	0.277			
Cu	0.684*	0.202	0.889*		
Zn	0.814*	0.292	0.847*	0.834*	
Mn	0.449	0.186	0.411	0.352	0.452

N= 54 muestras a excepción de Cd que fueron 32 muestras

*Nivel de significancia: p< 0.01



La **Tabla 7** resalta una correlación estadísticamente significativa, alta y positiva, existente entre Pb-Zn-Cd-Cu, lo cual podría explicarse por el hecho de que estas muestras corresponden a puntos próximos a los residuos históricos sugiriendo con esto un origen antropogénico, ya que los yacimientos que se explotan y han sido minados históricamente en Cerro de San Pedro, son polimetálicos de tipo skarn con valores de cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), oro (Au) y plata (Ag), a los que se asocian desde el origen de la mineralización algunos elementos potencialmente tóxicos (EPT) y que se tienen presentes en el sitio de estudio “Microcuenca Monte Caldera”. Es importante señalar las correlaciones presentes para este apartado son significativamente estadísticas, pero no registran correlaciones tan marcadas como para el caso del muestreo sistemático pero si concentraciones para Pb y As de hasta 92 veces y 2000 veces mayor a los valores de referencia establecidos.

En cuanto al Mn, se observó una misma tendencia con relación a los demás EPT tanto para el muestreo sistemático como para el dirigido.

Aunado a los mapas de isoconcentración se ubicaron los mapas de tipo y uso de suelo, con el objetivo de evaluar alguna posible relación con respecto a las concentraciones obtenidas para los diferentes EPT, de tal manera que la información no presentó ninguna relación directa con los resultados registrados de las concentraciones totales de los ETP evaluados.

VI.1.3 pH y conductividad eléctrica en suelo.

Como parte de la caracterización química de los suelos, se midió el pH y la conductividad de muestras representativas de los diferentes tipos de suelos y/o por las altas concentraciones de plomo y/o As presentes en el sitio de estudio.

En la **Tabla 8** se presenta un resumen de los resultados obtenidos para los dos parámetros mencionados en párrafo anterior.

Tabla 8 Resultados de pH y conductividad de suelo superficial.



	N	Mínimo	Máximo	Media	Mediana	Desviación Estándar	Percentil 75
pH	26	4.5	8.1	6.6	6.7	1.0	7.4
Conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	26	116	1003	415	381	262	542

Se puede observar que el rango de pH en la zona de estudio varía desde 4.5 a 8.1, el valor más bajo de pH se ubica en la parte más altas al W de la microcuenca, mientras que en el resto de la zona predomina la litología calcárea (calizas y caliche), con valores de pH alcalinos ($\text{pH} > 7.5$). En términos generales el rango de los valores de pH indican que los suelos del sitio de estudio son neutros a ligeramente alcalinos. Cabe mencionarse que las muestras con valores de pH más altos se ubicaron en zonas con tipo de suelo diferente pero con la presencia de sembradíos de maíz muy próximos a los puntos de muestreo (aprox. 2 metros), siendo esto un posible factor de influencia en los resultados por el uso de fertilizantes.

En la **Figura 29** Se representan las muestras a las cuales se les analizó tanto pH como conductividad y su ubicación en relación al tipo de suelo presente.

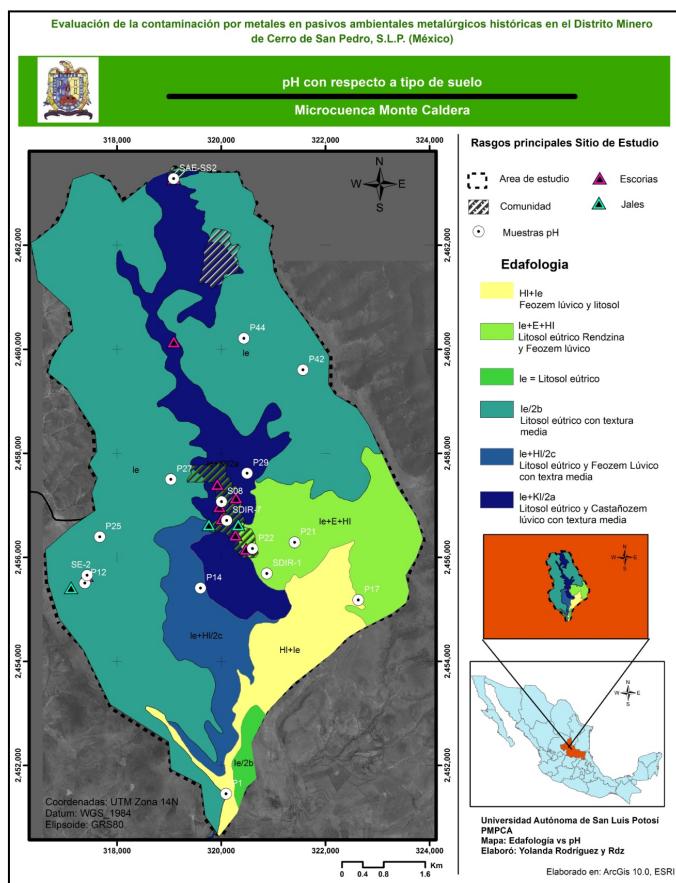


Figura 29. Ubicación de muestras analizadas para pH y conductividad con respecto a tipo de suelo.

En cuanto el análisis de conductividad, el 25% de las muestras se ubica dentro del rango de suelos no salinos según Richards (1972). Aunque un 12.5% representa suelos ligeramente salinos. También se encontró que un 50% de los suelos se pueden clasificar como medianamente salinos (4 – 8 dS/m). Y un 12.5% son suelos que representan grandes cantidades de sales que podrían favorecer la complejación de los metales, incrementando a su vez la movilización de los metales (Han, 2007).

Es importante mencionar que no existieron muestras que representaran relación directa entre pH y salinidad. Asimismo, no fue posible encontrar correlaciones significativas entre la mayoría de los elementos analizados y los parámetros fisicoquímicos.



VI.2 Comparación entre la concentración de Elementos Potencialmente Tóxicos en diferentes fracciones.

Se realizó en un total de 19 muestras un análisis cuantitativo y comparativo de los EPT en fracción < 2 mm como en $<250 \mu\text{m}$ con el objetivo de verificar a que fracción se asocia preferentemente los elementos en los suelos del sitio de estudio, esto debido a que se conoce de manera documental que los EPT en suelo se asocian principalmente a la fracción fina (Razo y cols., 2004; Kabata-Pendías y Mukherjee, 2007), siendo por lo tanto más disponibles puesto que existe una mayor facilidad de ingresar al organismo a través de la ingestión y/o inhalación.

Las muestras se seleccionaron preferentemente por las altas concentraciones que presentaron para dos de los elementos analizados, Pb y As en muestras de fracción < 2 mm.

En la **Figura 30** se presentan las correlaciones de los EPT en las diferentes fracciones analizadas. Se puede observar en los resultados que la concentración entre una y otra fracción presentan correlación estadísticamente significativa ($p < 0.001$), con $r^2 > 0.9$ para Mn y de $r^2 \approx 0.8$ para As, Cd y Cu. Este hecho indica una que la concentración de la fracción $<250 \mu\text{m}$ es directamente proporcional a la concentración de la fracción $< 2\text{mm}$. En cuanto a Pb y al Zn no se registran correlaciones estadísticamente significativas ($p < 0.001$) y las pendientes de Pb, As y Cu establecen una afinidad por la fracción <2 mm en comparación con el resto de los EPT que presentan una ligera afinidad por las partículas finas, esto se puede deber principalmente al tipo de residuos históricos presentes en el sitio, a la meteorización física y química de los residuos, capaz de dejar en libertad elementos en concentración anómala. Dichos resultados no se presentan de acuerdo a lo esperado, conociendo que los EPT se asocian principalmente a la fracción fina (Razo y col., 2004, Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

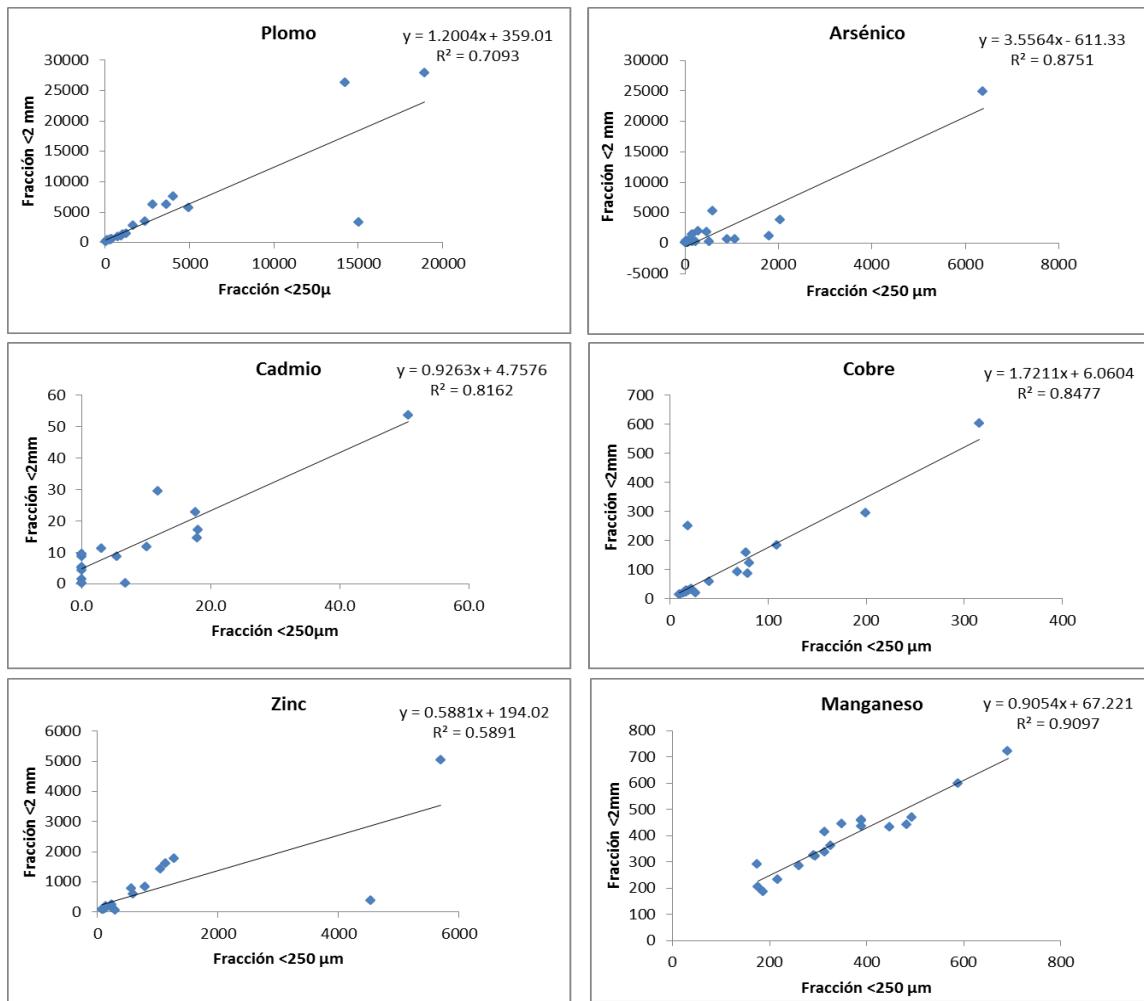


Figura 30. Correlaciones de la concentración de EPT (mg/kg) en las fracciones < 250 μm y < 2mm.

VI.3 SEDIMENTO.

El muestreo de sedimento se realizó a mediados de enero de 2010, recolectándose un total de 14 muestras de sedimento a lo largo del arroyo principal “El Colorado”, de la microcuenca, sitio de estudio.

En la **Tabla 9** se presenta un resumen estadístico de los resultados de sedimentos.



Tabla 9 Concentraciones de EPT en muestras de sedimento (< 250 μm).

	N	Mínimo	Máximo	Media	Mediana	Desviación Estándar	Desviación Media Absoluta	Curtosis	Percentil 25	Percentil 75	* CR_T (mg/kg)	%> CR_T
Pb ¹	14	54	296	108	76	65	48	5	66	140	400	0
As ¹	14	13	60	25	22	12	8	6	17	29	22	57
Cd ¹	14	8	10	9	9	1	0	1	9	9	37	0
Cu ²	14	18	43	29	30	8	7	-1	22	33	1000	0
Zn ²	14	61	145	98	97	25	21	-1	78	108	7000	0
Mn ²	14	1645	3335	2725	2874	507	405	0	2394	3098	1500	100

* CRT = Concentración de Referencia total (residencial/agrícola)

¹Concentraciones totales de referencia establecidas por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

²Valores de referencia de niveles de contaminantes en suelo para investigación basados en salud establecidos en Australia (Imray y Langley, 2001)

Como se puede observar los mínimos y máximos de los EPT evaluados no presentan una amplitud tan grande como lo fue para los valores en suelo superficial teniendo resultados de la desviación media absoluta y desviación estándar muy próximos uno con respecto al otro por lo cual nos indica a su vez que no existen datos robustos para esta matriz ambiental estudiada.

La media y la mediana de las concentraciones de los EPT indican que la distribución de las muestras está ligeramente sesgada hacia la derecha para Cd, Cu, Zn y Mn, cuya amplitud de mínimos y máximos es entre 1 a 2 veces mayor y para Pb y As de hasta 5 veces mayor la concentración máxima con respecto a la mínima, lo anterior, justo debido al efecto de las concentraciones máximas.

La muestra Sed-2 fue aquella que presento los valores mínimos para todos los EPT evaluados que se ubica en la parte norte del sitio de estudio, en San Antonio de Eguía que es donde comienza a generarse el arroyo principal.

Las concentraciones máximas de As se ubicaron en el Centro de la Microcuenca, correspondiente a muestras recolectadas de la parte del Arroyo que pasa por la Localidad de Monte Caldera. Caso contrario para Pb ya que las muestras con mayor concentración fueron aquellas que se sitúan en la parte sur de la microcuenca.

En México no existe normativa que haga referencia a los valores permisibles de EPT presentes en sedimentos por lo cual y en base a los resultados de suelo que



manifestaron una mayor afinidad de los EPT hacia las partículas finas y el gran arrastre de finos de suelos que se tiene en este sitio por la acción de las corrientes de agua pluvial se decidió considerar a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-1994 y a los valores de referencia registrados en Australia para investigación en salud, de tal manera y una vez haciendo esta comparación se tienen que el As y el Mn superaron los valores máximos permisibles en un 57 y 100% de las muestras, respectivamente.

Se debe acentuar el hecho de que los sedimentos parecen reflejar que los residuos en el área de la Localidad de Monte Caldera son fuentes de contaminación de EPT pues se noto un incremento en las concentraciones de los EPT en sedimento del arroyo principal al pasar por la zona en que se ubican las mayores concentraciones de EPT en suelos y lugar en que se tienen la mayor parte de los residuos de fundición históricos para el caso de As y en cuanto al Mn estos resultados pueden confirmar el hecho de que por razón de la topografía del sitio de estudio existe una gran escorrentía arrastrando cantidad de suelo considerable, situación que se refleja por los contenidos de Mn en sedimento ya que este se encuentran de manera natural en los suelos del sitio de estudio.

En la **Tabla 10** se presenta el análisis de correlación realizado entre los EPT con el objeto de evidenciar si los contaminantes comparten un mismo origen o asociación para el caso del sedimento. Derivado de lo anterior se observa que hay una correlación positiva significativa ($p<0.01$) entre Pb-As y Cu-Zn, sugiriendo que los estos EPT pueden tener una misma fuente y origen. Es importante mencionar que la correlación de Pb-As presente en sedimento no fue encontrada en el análisis de suelo superficial.

Tabla 10 Análisis de correlación de concentraciones de EPT en sedimento.

Elemento	Pb	As	Cd	Cu	Zn	Mn
Pb						
As	0.970*					
Cd	-0.171	-0.084				
Cu	-0.311	-0.174	0.295			
Zn	-0.397	-0.256	0.316	0.965*		



Elemento	Pb	As	Cd	Cu	Zn	Mn
Mn	0.477	0.471	0.210	-0.268	-0.305	

N= 14 muestras

* p< 0.01

Para tener una mayor apreciación de la distribución de los EPT en sedimentos se elaboraron los mapas que se presentan en las **Figuras 31-35**. Las clases de las concentraciones de los EPT se realizaron en base a los percentiles 24 y 75 por lo que se podrá apreciar muestras con concentraciones por debajo y por encima de la mediana.

En la **Figura 31**, se aprecia que las concentraciones más bajas de As se encontraron en el curso superior del arroyo principal, las cuales se incrementaron al pasar por la zona en que se ubican la mayor cantidad de residuos históricos y por supuesto las mayores concentraciones de As en suelo. El incremento se observó justo después de pasar por donde se encuentran los vestigios de una de las haciendas de beneficio que operaban hace más de 400 años. Lo cual señala una importante contribución de As. Forme como se iba bajando por el Arroyo se fue disminuyendo la concentración de As, más sin embargo aún teniéndose presentes concentraciones por encima de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-1994. Cabe señalar que en esta zona se ubican concentraciones menores a la que se tuvo al pasar por Monte Caldera, lo cual sugiere que fue a consecuencia del lavado del arroyo, diluyéndose un poco la concentración encontrada.

Respecto al Pb (**Figura 32**), las concentraciones a las corrientes aguas arriba (San Antonio de Eguía). Una concentración anómala se presentó en la muestra colectada en el Arroyo Principal a un costado de los residuos históricos. Se observó un incremento en las concentraciones de Pb en los sedimentos del Arroyo Principal a la altura de los residuos históricos ubicados al sur de Jesús María. Las concentraciones más elevadas se encontraron aguas abajo del Arroyo Principal, lo cual pueda deberse a la afinidad que existe del Pb por las partículas gruesas las cuales son fácilmente arrastradas por el agua y concentrándolas al final del cauce del arroyo.



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

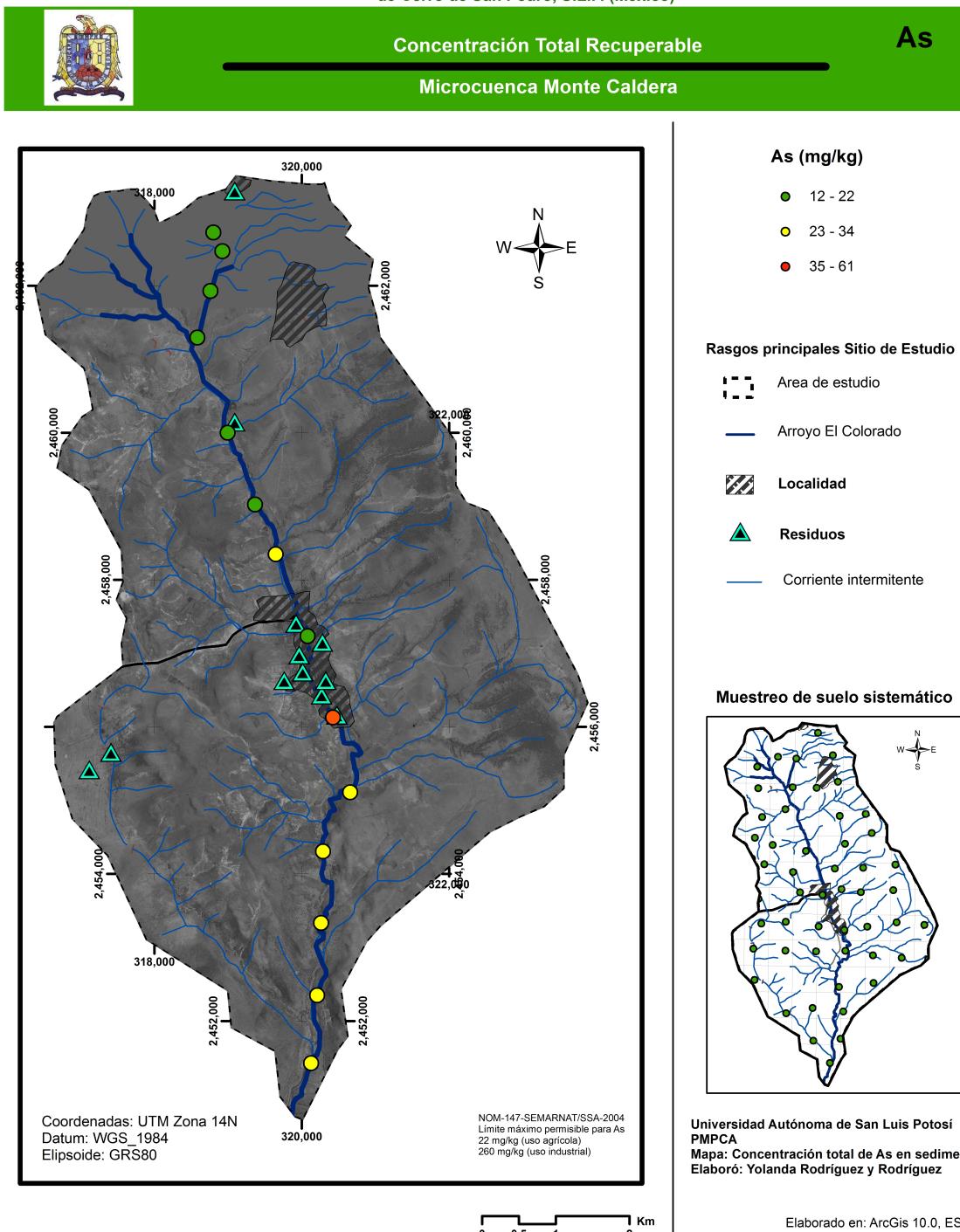


Figura 31. Distribución espacial de As en sedimento.



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

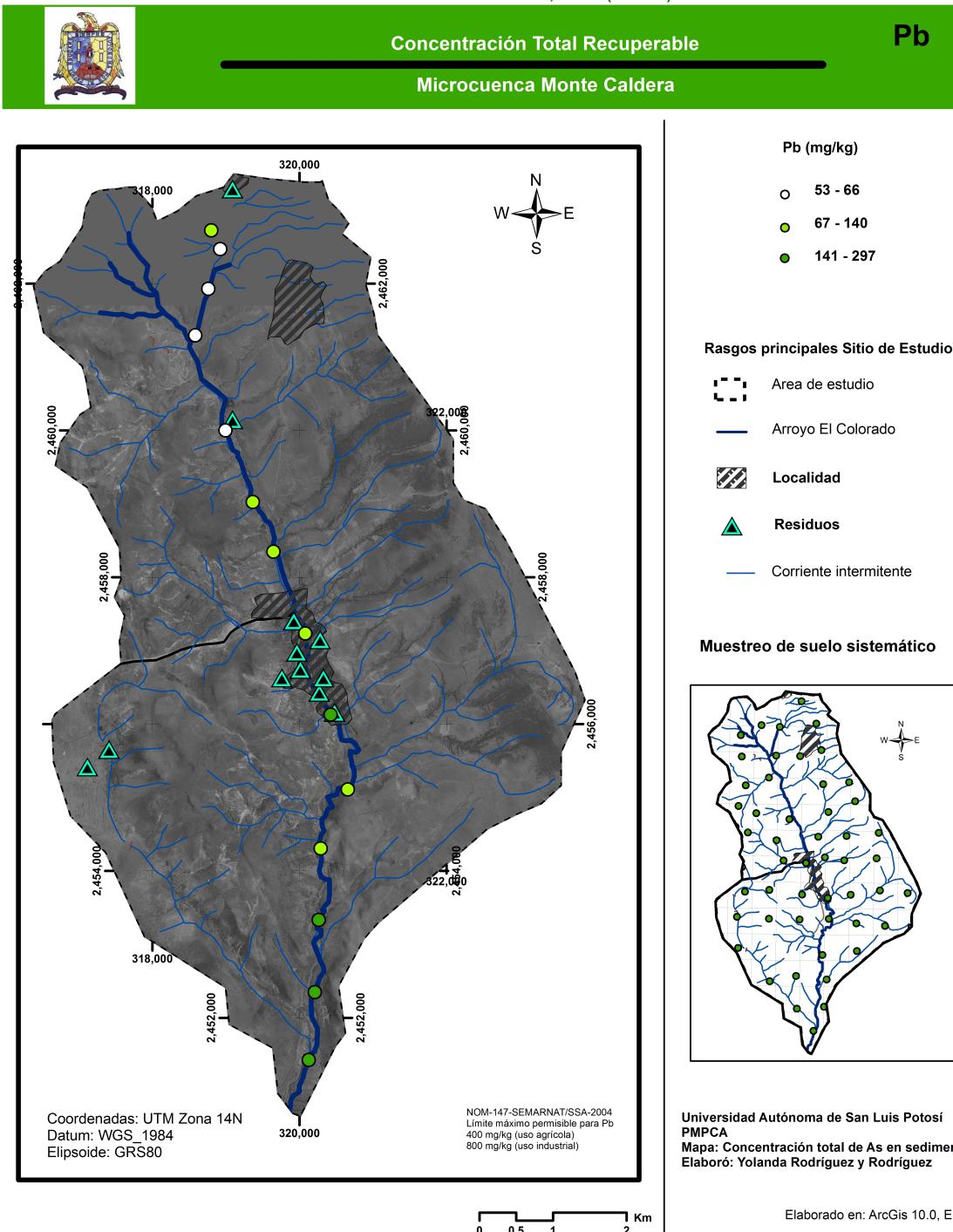


Figura 32. Distribución espacial de Pb en sedimento.



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

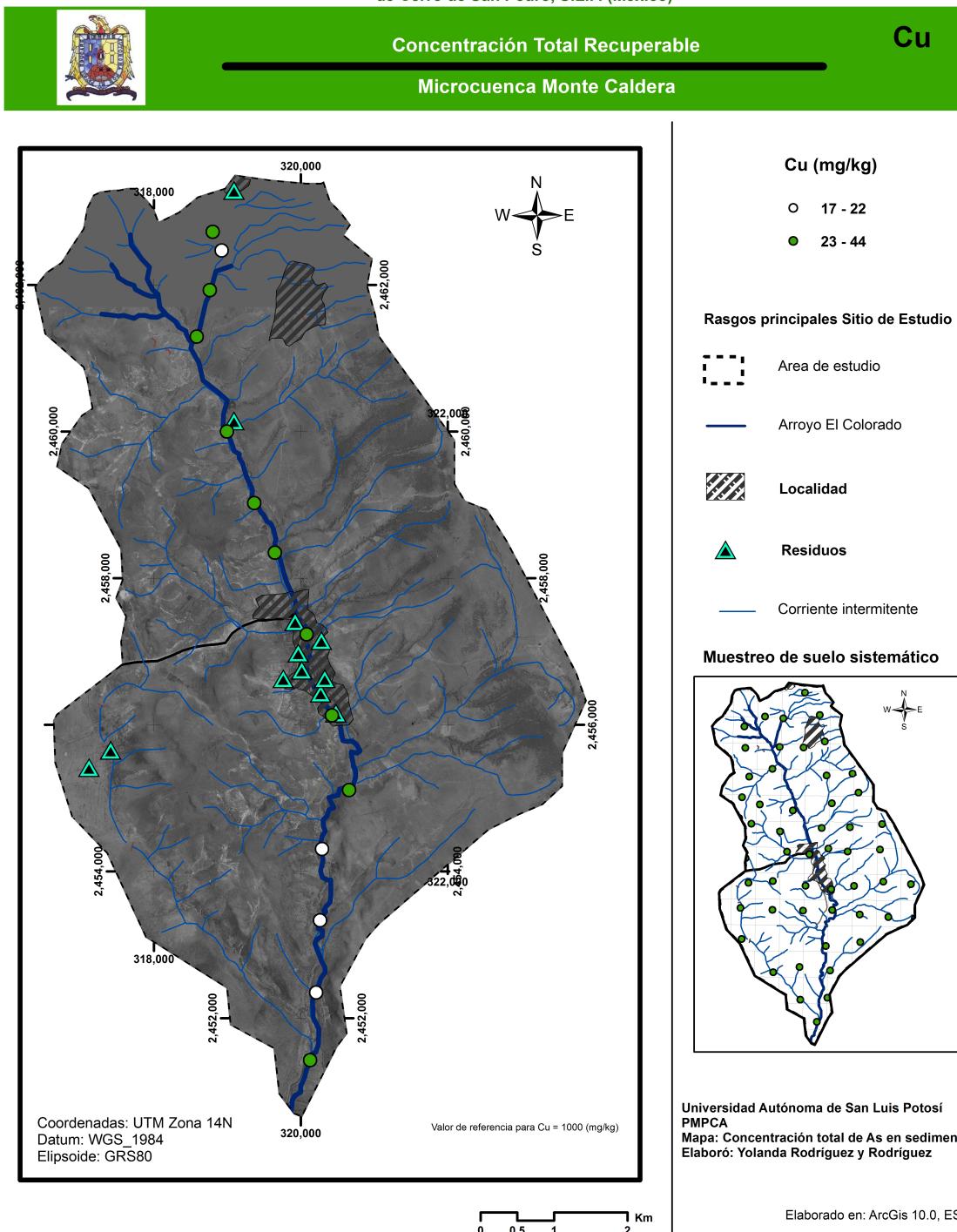


Figura 33. Distribución espacial de Cu en sedimento.



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

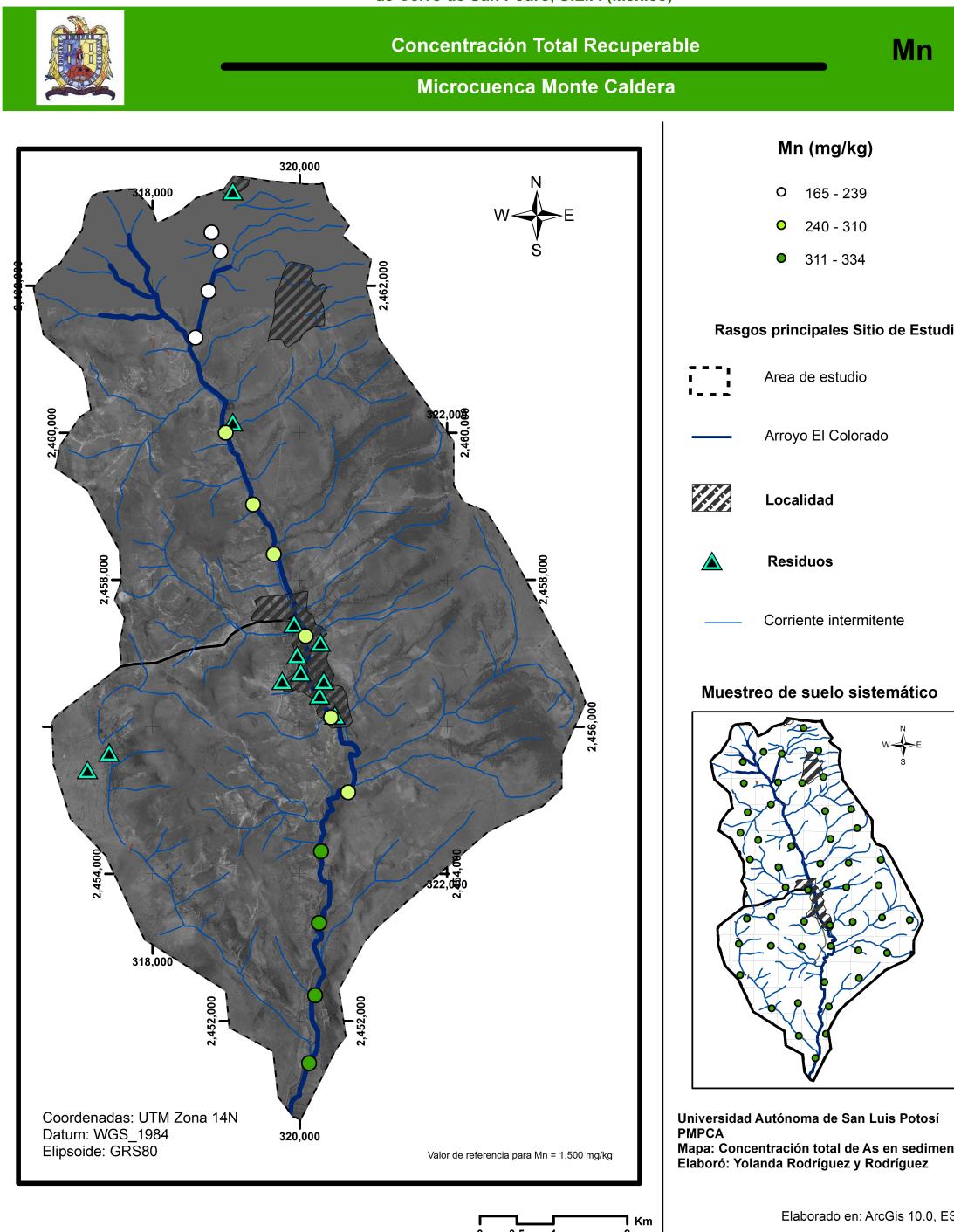


Figura 34. Distribución espacial de Mn en sedimento.



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

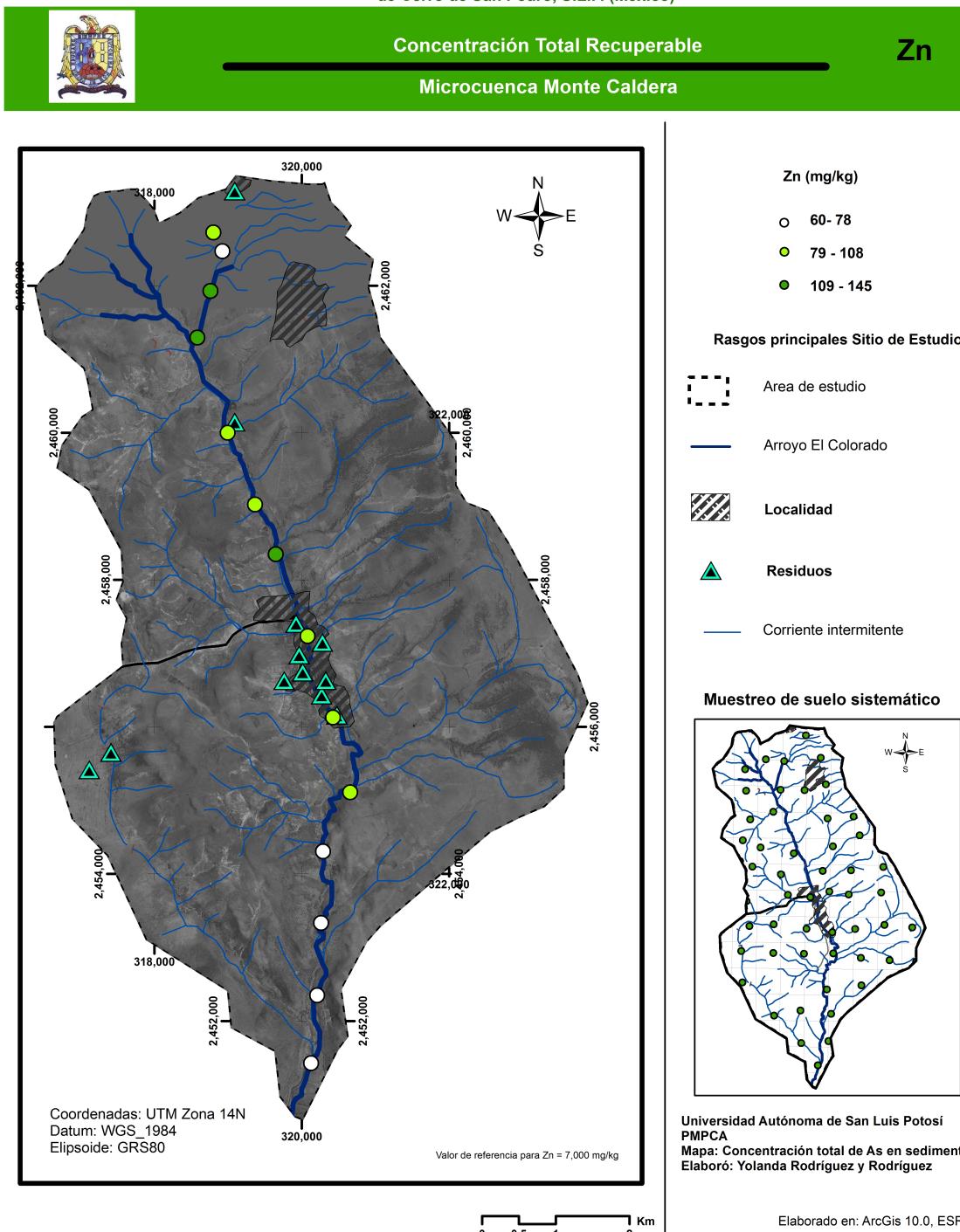


Figura 35. Distribución espacial de Zn en sedimento.



Para el Cd, no se observó una gran variabilidad entre las concentraciones registradas. Se tiene el mismo patrón a lo largo de todo el cauce del Arroyo Principal, razón por la cual no se presenta el mapa correspondiente.

El Zn y el Cu tienen un comportamiento similar al del As, las concentraciones altas se presentaron en Monte Caldera y fueron disminuyendo aguas abajo.

Las concentraciones bajas de Mn se registraron en el curso inferior del arroyo. Observándose un incremento en las concentraciones de Mn después de pasar los residuos históricos ubicados en la Localidad de Jesús María. Su patrón es similar al encontrado para Pb.

Las concentraciones altas de EPT en el norte y al centro del sitio de estudio se puede explicar por la erosión de los residuos y el consecuente transporte de partículas de residuos que son depositadas principalmente en el área centro y de menor cauce con respecto al norte del arroyo apoyando una mayor sedimentación de las partículas en este sitio.

VI.4 AGUA SUPERFICIAL.

Es necesario mencionar que el muestreo de agua superficial se realizó en temporada de lluvias y seca, en algunos casos los bordos muestreados para temporada húmeda no fueron muestreados en el caso de la temporada seca por no haber contenido agua que muestrear.

En la **Tabla 11** se presentan las concentraciones de EPT en agua superficial de las muestras recolectadas durante la temporada seca. Es importante mencionar que únicamente se presentan los valores registrados para As y Pb debido a que el resto de los EPT analizados estuvieron por debajo de límite de detección tanto para la temporada de lluvias como para la seca y teniendo por lo tanto concentraciones de Cd, Zn, Cu, y Mn muy por debajo de los límites permisibles por la norma de referencia NOM-127-SSA1-1994, para agua potable.



Cabe señalar que se optó por utilizar los valores de referencia de la NOM-127 debido principalmente a que el agua que contienen los bordos de almacenamiento de agua muestreados, en muchas de las ocasiones la población la utiliza para consumo humano y/o animal, aunado al hecho de que en México no existe legislación regulatoria para este tipo de agua.

Tabla 11 Resumen de análisis estadístico para concentraciones de EPT en agua superficial para ambas temporadas de muestreo.

	Plomo (mg/L)		Arsénico (mg/L)	
	TH	TS	TH	TS
N	18	15	18	15
Mínimo	0.0003	0.0006	0.0040	0.0030
Máximo	0.117	0.206	0.148	0.243
Media	0.031	0.056	0.023	0.049
Mediana	0.021	0.026	0.011	0.019
Desviación Estándar	0.034	0.065	0.033	0.071
Desviación Media Absoluta	0.025	0.046	0.019	0.047
*CRT	0.010		0.025	
%>CRT	72	87	27	47

*CRT = Concentración de Referencia Total establecido en la NOM-127-SSA1-1994

El agua contenida en los tanques de almacenamiento en la temporada seca presentó concentraciones de As tan altas como 0.243 mg/L, excediendo más de 10 veces la concentración de referencia, en tanto se observó que el 47% de las muestras analizadas superaron el valor de referencia.

Asimismo, para la misma temporada, los valores de Pb indicaron que el 87% de las muestras superaron el valor de referencia, teniendo una concentración máxima de hasta 20 veces mayor.

En el caso de la temporada de lluvias, se observó que en general las concentraciones de Pb y As en agua de los bordos de almacenamiento disminuyeron, seguramente por un efecto de dilución, no obstante se siguieron observando concentraciones que superaron los respectivos valores de referencia.



En las **Figuras 36 y 37**, se presenta la distribución de la contaminación de Pb y As en el sitio de estudio en temporada de sequía.

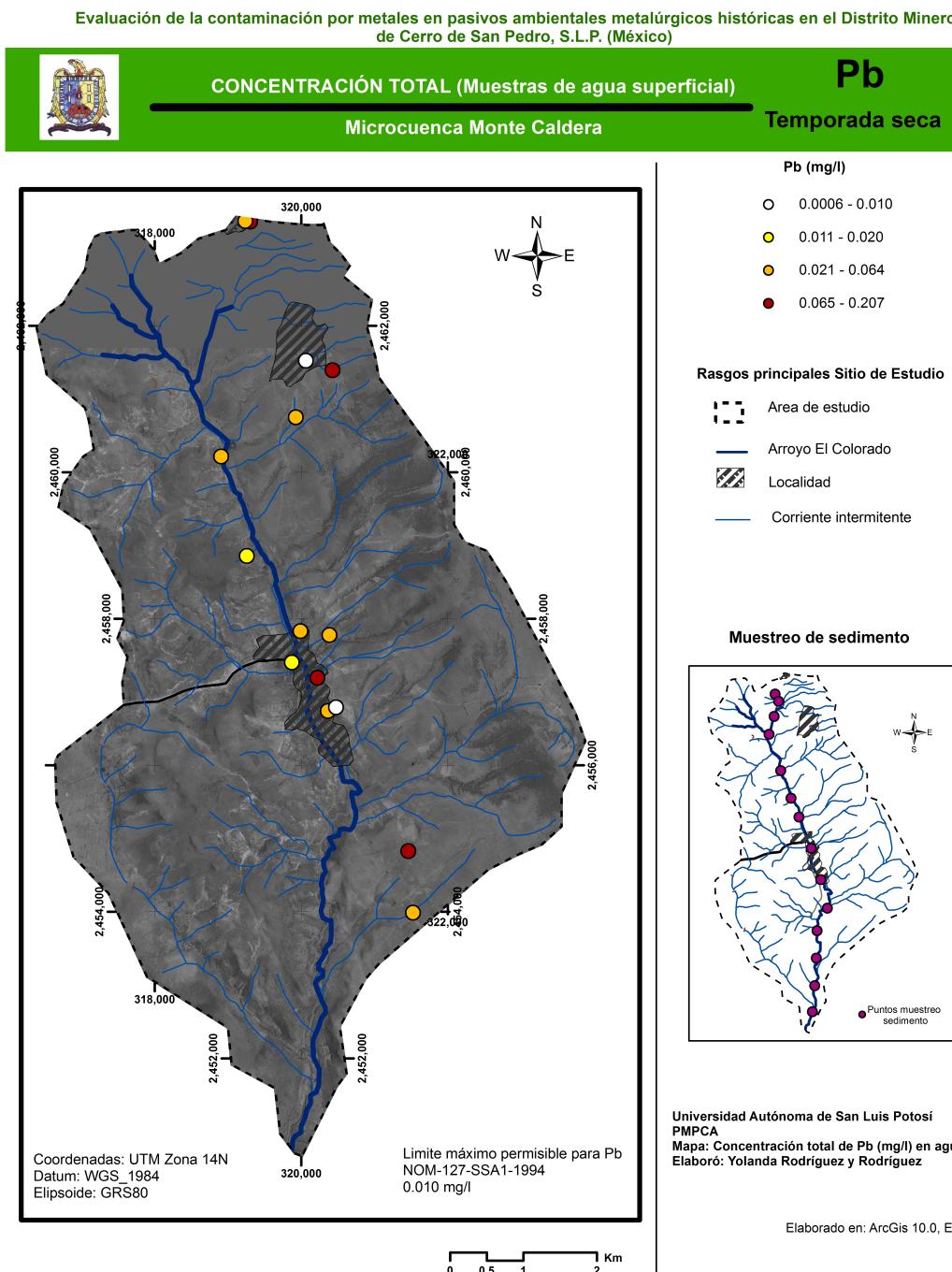


Figura 36. Distribución de la contaminación de Pb en bordos de agua superficial (temporada seca).



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

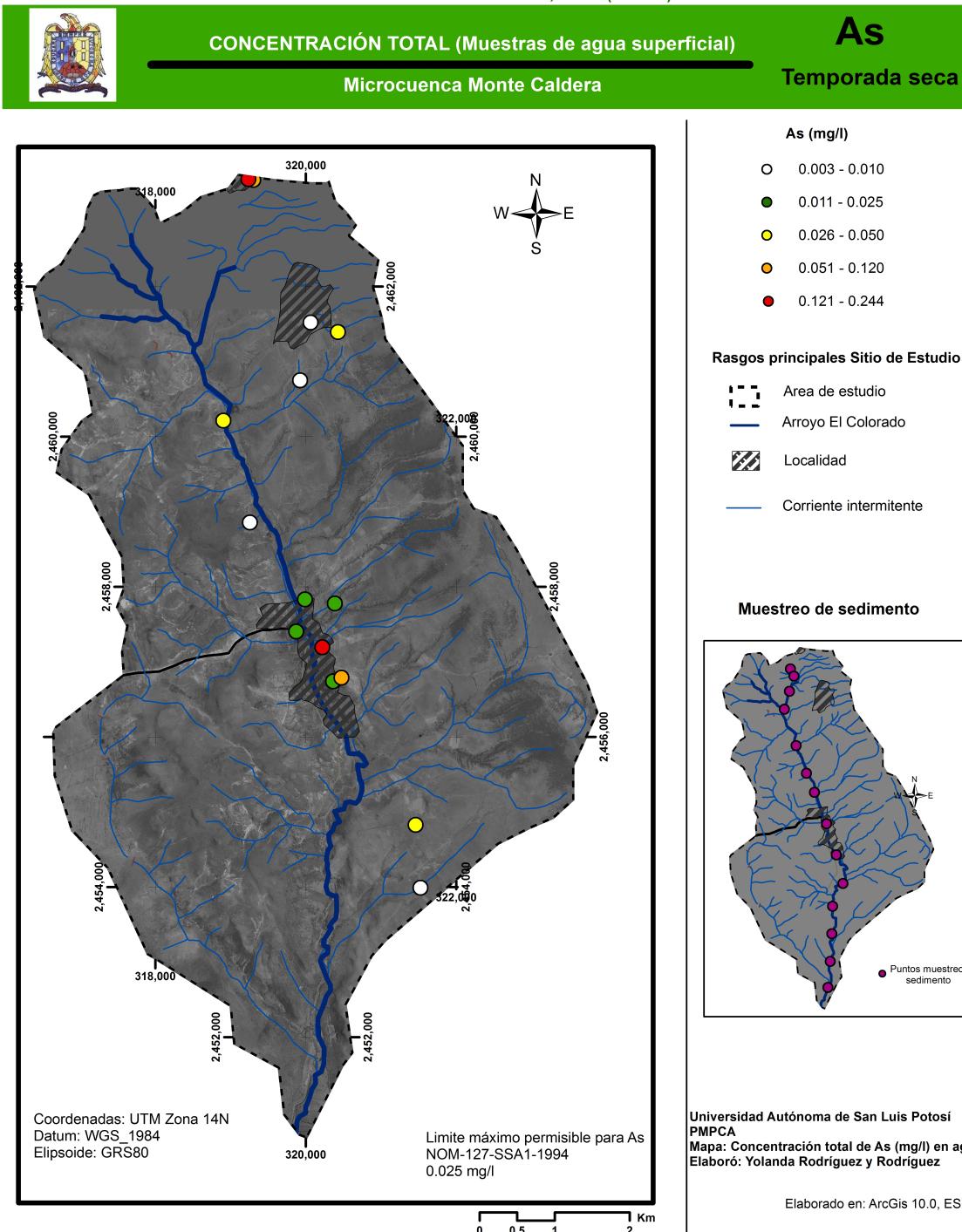


Figura 37. Distribución de la contaminación de As en bordos de agua superficial (temporada seca).



Del total de los 15 bordos muestreados en la temporada seca, seis coinciden con altas concentraciones tanto para Pb como para As de los cuales 4 son tanques próximos a los residuos históricos y 2 se encuentran lejos del curso del arroyo principal o de los residuos de fundición, por lo que no reciben aportaciones de la zona impactada del sitio de estudio, lo cual no explica las concentraciones altas a comparación de los 4 bordos ya mencionados. A pesar de no existir una proximidad con las principales fuentes de contaminación, deben considerarse las características de la microcuenca y las concentraciones de Pb y As presentes en suelo, los cuales fueron elevadas en las zonas en que se ubican ambos bordos de almacenamiento.

Para ambos metales (As y Pb) se aprecia una disminución en sus concentraciones máximas respecto a la temporada de lluvias, al igual que del porcentaje de muestras que superan los niveles máximos permisibles según la NOM-127-SSA1-1994. Lo cual era de esperarse por la dilución que existe en el momento del llenado de los tanques por acción de las lluvias. Lo anterior, se puede apreciar en la **Figuras 38 y 39**.



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

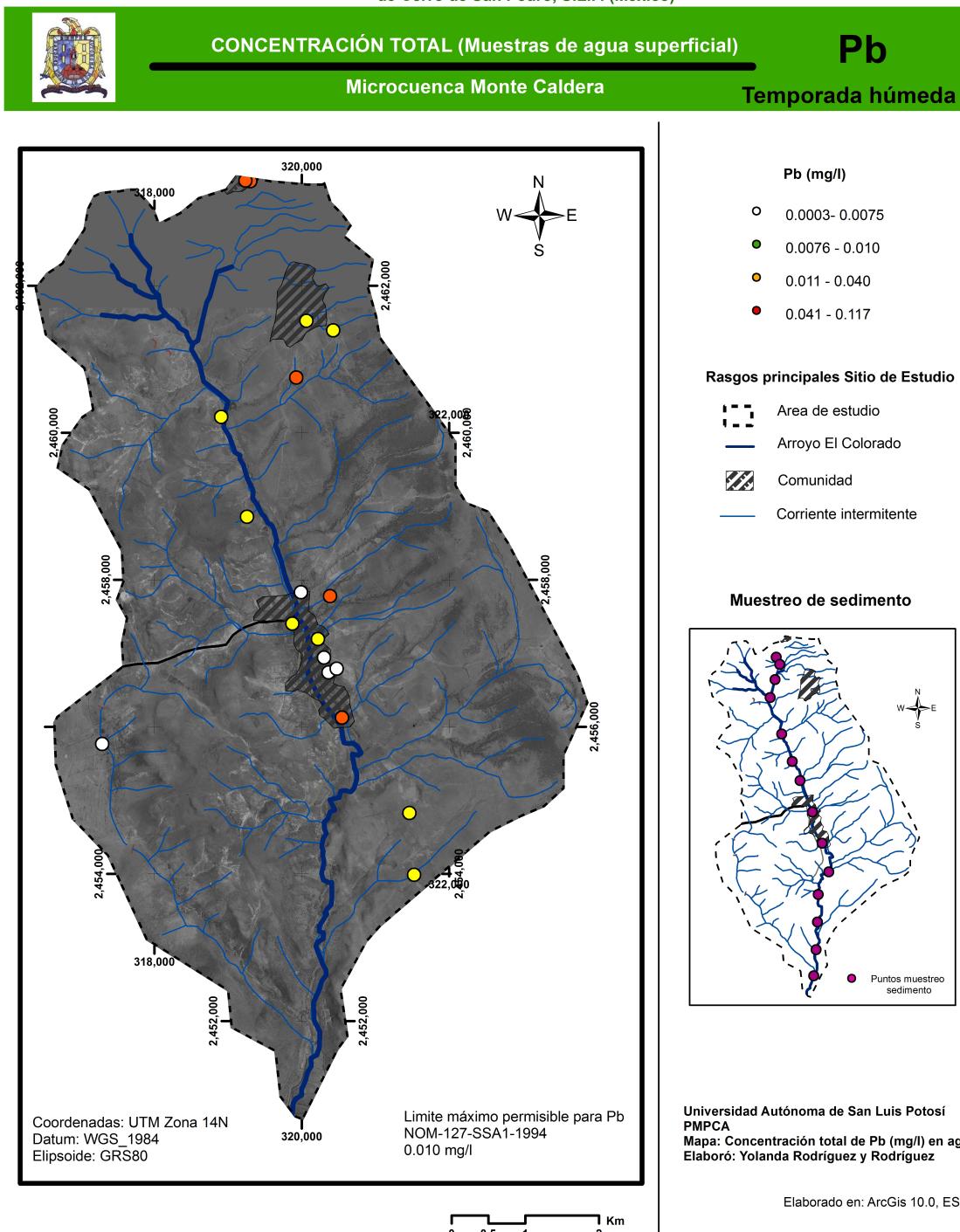


Figura 38. Distribución de la contaminación de Pb en bordos de agua superficial (temporada húmeda).



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

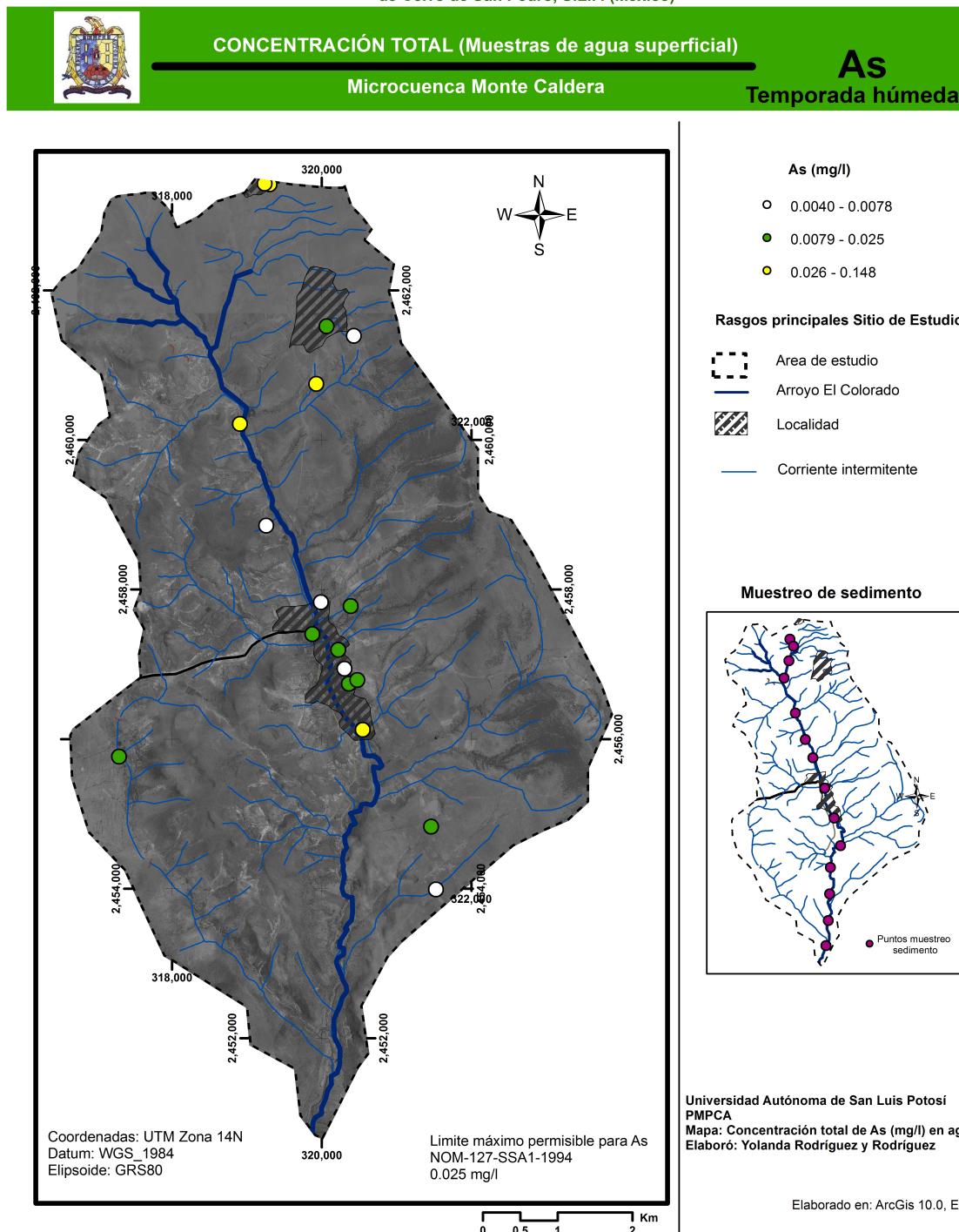


Figura 39. Distribución de la contaminación de As en bordos de agua superficial (temporada húmeda).

Son 3 los bordos que presentan altas concentraciones para As y Pb en las dos temporadas de muestreo, dos de ellos se ubican al norte de la microcuenca, en San Antonio de Eguía, y un tercero hacia el Sur del sitio de estudio, entre Jesús María y Monte Caldera.

En la **Figura 40**, se presenta el análisis de correlación que se efectuó para las concentraciones de Pb y As muestras de agua realizadas en temporada húmeda y temporada seca, no habiendo correlación de una con respecto de a otra, es decir, no existe proporcionalidad directa del total de los bordos con respecto a las temporadas. Asimismo, y de acuerdo a como lo marca la pendiente de la recta se puede apreciar que existe una tendencia al incremento de la concentración de EPT o afinidad por la fracción fina de aquellas muestras recolectadas durante la temporada seca.

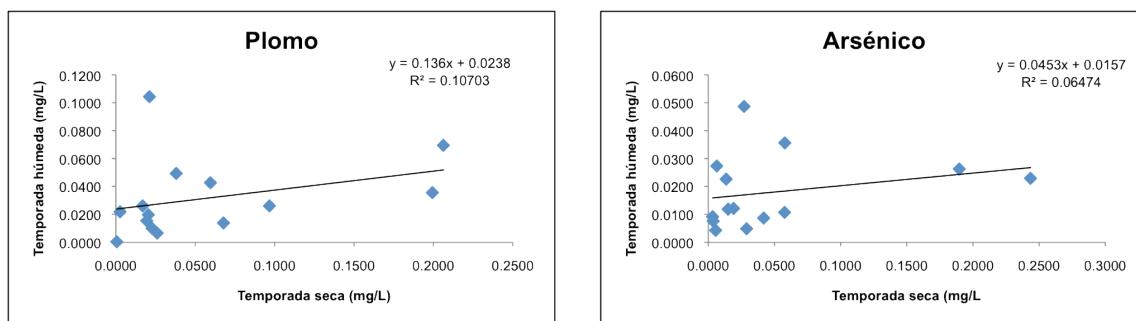


Figura 40. Análisis de correlación entre concentraciones de Pb y As en las diferentes temporadas de muestreo.

Las concentraciones altas de los EPT en el agua pueden ser explicadas por la erosión de los residuos, y el consecuente transporte de partículas de residuos que son depositadas, pudiéndose sedimentar las partículas finas y gruesas sobre todo estas últimas en temporada seca, donde la cantidad de agua contenida es muy poca. Además, de ocurrir fenómenos de co-precipitación que concentren las cantidades de EPT en el sedimento, o de evaporación que concentren los EPT en el agua de escorrentía ya que los resultados de movilidad en suelo señalan que es posible encontrar a los EPT en los cuerpos de agua.



VI.5 Evaluación de la movilidad química de EPT.

Para estimar la movilidad química de los EPT a partir de matrices sólidas, se realizaron elusiones de nueve muestras de suelo en base a que presentaran concentraciones de Pb y As superiores a los criterios de referencia de la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 y que a su vez fueran representativos a los tipos de suelo presentes en el área de estudio.

En la **Tabla 12** se presentan las concentraciones solubles en el extracto de los EPT, las cuales registran valores No detectables para Cd, Cu y Mn y valores que oscilan entre 0.01 – 0.03 mg/L para Zn. Los resultados de mayor interés muestran que una fracción del 100% de As y Pb en suelo tiene la propiedad de transferirse a la fase acuosa pero no superando los niveles de referencia (0.5 mg/L para As y Pb) que establece la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 para concentraciones solubles.

Tabla 12 Concentraciones solubles de EPT en el lixiviado de muestras de suelo superficial.

ID	Pb (mg/L)	As (mg/L)	Zn (mg/L)
S26	0.06	0.03	0.01
P22	0.03	0.04	0.01
SDIR-4	0.02	0.03	ND
SDIR-16	0.06	0.02	ND
SDIR-5	0.16	0.11	0.02
SDIR-15	0.10	0.03	0.02
P12	0.11	0.05	0.03
P25	0.01	0.01	0.02
SAE-SS2	0.11	0.11	0.03

ND = No detectable. Cd y Cu no se presenta por registrarse resultados como ND.

Si consideramos sólo este criterio, podemos mencionar que no existe un inquietud ambiental, sin embargo es necesario hacer una comparación de estos valor con los criterios de referencia que cita la NOM-127-SSA-1-1994 que establece “La Salud Ambiental agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”. En donde se establece



que para Pb y As se deben tener valores por debajo de 0.010 y 0.025 mg/L, respectivamente. Considerando lo anterior, es factible la contaminación de agua por estos metales, tal y como se vio con los resultados obtenidos para agua superficial.

Tornándose de esta manera las concentraciones solubles de Pb y As presentes, en una preocupación ambiental y de salud puesto que se sugiere una posible afectación de la calidad de los cuerpos de agua superficiales y subterráneos como consecuencia del contacto de agua de lluvia con los suelos contaminados por estos metales. De tal manera que una vez que los EPT se encuentran en la fase acuosa del suelo, quedan disponibles para ser absorbidos por plantas, asimismo, quedando a disposición de los pobladores a través de los bordos de almacenamiento de agua superficial que se ubican en las diferentes zonas del sitios de estudio.

En la **Tabla 13**, se presentan las concentraciones totales de los EPT así como las concentraciones en mg/kg en el lixiviado final de la prueba de movilidad. Es importante destacar que los resultados para Cd, registraron valores por debajo del Límite de Detección, así como para Cu y Mn los cuales se reportó un 89% como No Detectable. Por tanto, entre los elementos que presentaron mayor movilidad se encuentran el Pb y el As.

Tabla 13 Concentraciones totales y móviles de EPT en muestras de suelo superficial.

ID	Concentración total (mg/kg)						Concentración Móvil (mg/kg)					
	Pb	As	Cd	Zn	Cu	Mn	Pb	As	Cd	Zn	Cu	Mn
S26	740	209	ND	120	29	490	2.4	1.3	ND	0.5	ND	2.6
P22	905	141	5	159	251	233	1.2	1.8	ND	0.5	ND	ND
SDIR-4	666	64	18	129	21	469	0.7	1.2	ND	ND	ND	ND
SDIR-16	2064	151	3	118	25	356	2.4	0.9	ND	ND	ND	ND
SDIR-5	5663	5215	9	586	93	460	6.3	4.5	ND	0.6	ND	ND
SDIR-15	7411	24754	23	833	124	437	4.1	1.4	ND	0.6	ND	ND
P12	6132	1724	29	1423	161	459	4.3	1.9	ND	1.3	ND	ND
P25	382	88	9	133	28	471	0.5	0.4	ND	0.9	ND	ND
SAE-SS2	3206	501	12	394	88	205	4.6	4.3	ND	1.0	1.0	ND

ND = No detectable, < a Límites de Detección.



En el del Pb, la muestra que mayor movilidad presentó es la que se ubica dentro del Poblado de Monte Caldera, la cual establece que por cada kilogramo de muestra se movilizan 6.3 mg de plomo. Es importante señalar que la misma muestra que presentó mayor movilidad para Pb es también el máximo registro para As, de tal manera que por cada kilogramo de muestra se moviliza un total de 4.5 mg de As.

Existe una serie de factores que determinan este proceso, como lo es la fuente, la concentración total, el tipo de suelo (donde se considera el contenido de arcillas), el potencial redox, pH, así como el contenido de óxidos de Fe y Al principalmente. La movilidad de metales en suelos alcalinos bajo climas áridos es bastante limitada (Plant y col., 2001). Pero, esta movilidad podría incrementarse debido a la formación de complejos metálicos estables con sustancias orgánicas solubles bajo pH alcalino (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Aunado a esto se encuentra el hecho de la posible alteración de las especies presentes en los residuos históricos y todo debido al intemperismo prolongado que han sufrido.

Por otra parte, es reconocido que la movilidad de metales en suelos puede ocurrir en un amplio rango de pH (Smedley y Kinniburgh, 2002). Sin embargo, esta movilidad está fuertemente controlada por procesos de adsorción en arcillas, óxidos de Fe-Mn y materia orgánica (Kabata Pendias y Pendias, 2001).

Existen diversos factores que pueden influir un ejemplo, son las interacciones del agua-roca (en este caso escorias) que afectan los procesos geológicos, desde la alteración química a la degradación y movilidad de especies químicas peligrosas, hasta la disponibilidad de nutrientes o la formación de depósitos minerales (Koretsky, 2000). Estas interacciones entre soluciones acuosas y superficies minerales, dependen de las características de las especies químicas en solución y por supuesto de la complejidad de éstas. Siendo por lo tanto cada sitio de estudio diferente con respecto a otro.

VI.6 Bioaccesibilidad de EPT en suelo.

Esta evaluación se realiza con el objetivo de estimar la biodisponibilidad por vía de exposición oral y disminuir la incertidumbre de estimación del riesgo para la



salud. Este parámetro se analizó en 19 muestras de suelo superficial aplicando el método establecido por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Los criterios de selección de muestras se basaron en las altas concentraciones presentes de As y Pb, la ubicación, es decir se consideraron aquellas que fueran en su defecto puntos potenciales de exposición para la población.

El hecho de que considere la bioaccesibilidad como un parámetro de estimación de la biodisponibilidad es debido a que una vez ingeridos los EPT pueden ser liberados durante la digestión, y la fracción que logra una movilización a consecuencia de los jugos digestivos a partir de la matriz ambiental como suelo y/o polvo es considerada como “fracción bioaccesible” la cual es considerada como la máxima concentración disponible para la absorción intestinal teniendo como punto final el torrente sanguíneo y distribución del contaminante. Es importante señalar que no toda esta “fracción bioaccesible” llega al flujo sanguíneo puesto que se tienen que considerar los procesos de biotransformación y excreción.

Derivado de lo anteriormente expreso se realizaron pruebas de extracción de la fracción bioaccesible que sólo simularon las condiciones gástricas del proceso de digestión humano mediante el método SBRC, el cual es el método aplicativo por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. El método utilizado para el análisis de la bioaccesibilidad es utilizado en la NOM únicamente para la determinación de Pb, más sin embargo se optó por considerarlo para el resto de los EPT en estudio.

En la **Tabla 14** se presenta un resumen de las concentraciones totales y bioaccesibles de las muestras de suelo superficial analizadas.

Se observa que en cuanto a las concentraciones bioaccesibles, la media registrada para Pb y As sobrepasan por mucho las concentraciones de referencia totales que enumera la NOM-147. Cabe recordar que dicha Norma Oficial no reconoce el método para el resto de los elementos por lo cual estrictamente no podríamos considerar dictaminar la remediación del sitio si consideramos el resto de los EPT, en este caso al As. Aunque con las concentraciones registradas para Pb son de suficiente importancia no tanto como para retomar la recomendación de remediar el sitio pero si de realizar un muestreo a detalle.



Tabla 14 Resumen de concentraciones totales y bioaccesibles de EPT en suelo superficial (fracción < 250 µm).

Parámetro	Concentración Total (mg/kg)						Concentración Bioaccesible (mg/kg)					
	Pb	As	Cd	Zn	Cu	Mn	Pb	As	Cd	Zn	Cu	Mn
N	19	19	9	19	19	19	18	19	8	19	8	19
MIN	21	18	3	79	9	175	33	0.5	2	3	11	74
MAX	18956	2054	51	5698	316	692	12118	888	47	2955	188	517
MEDIA	3839	490	16	911	60	358	2803	118	11	324	60	215

* La N para Cd, Pb y Cu concentración bioaccesible fue menor con respecto a los demás EPT analizados por presentar muestras con valores No detectables.

Respecto al Cd, la media de las concentraciones bioaccesibles no supera el valor de referencia de la Norma Oficial (37mg/kg), pero destacando solo una muestra y presentando un valor por encima de la CRT.

Para el caso de Zn, Cu y Mn las concentraciones bioaccesibles fueron inferiores a los valores de referencia de las Guías de Medios Ambientales que se usaron para la concentración total de los EPT.

En la **Tabla 15** se presenta un resumen de los valores de bioaccesibilidad expresados en porcentaje para una mayor comprensión y apreciación del orden decreciente de bioaccesibilidad, comparando los valores registrados de cada EPT. Los valores máximas de bioaccesibilidad se dieron en el siguiente orden: Pb, Zn, Cu, As, Cd y Mn. Como se puede apreciar existen variaciones muy considerables entre los valores mínimos y máximos de cada elemento, lo cual puede deberse a factores como el tamaño de partícula y la especie principalmente para este caso.

Tabla 15 Resumen estadístico de la bioaccesibilidad de ETP (%) en muestras de suelo superficial.

	Fracción Bioaccesible					
	%Pb	%As	%Cu	%Zn	%Mn	%Cd
N	22	23	10	23	23	13
Mínimo	25	0.5	18	3	23	13
Máximo	82	46	47	58	22	26
Media	52	12	28	29	95	91
Desviación Estándar	17	12	9	13	54	61



A continuación se presentan los mapas de puntos realizados para cada elemento potencialmente tóxico analizado como herramienta útil para la identificar de forma espacial los porcentajes de bioaccesibilidad obtenidos. En las **Figuras 41-46** se consideró el valor (30%) del modelo biocinético de exposición integral al plomo (IEUBK), útil para estimar la biodisponibilidad de Pb en suelo. El valor que proporciona el IEUBK fue de utilidad para clasificar los resultados obtenidos en tres clases principalmente: altas, medianas, y bajas.

Como se puede apreciar no existe una relación entre los elementos, tipos de suelo y ubicación para las concentraciones máximas bioaccesibles a excepción de una muestra ubicada al suroeste del sitio de estudio, la cual registra porcentajes de bioaccesibilidad altos para todos los EPT a excepción del Cu, siendo probablemente la existencia de alguna asociación con las especies químicas presentes.

Cabe la probabilidad de que en cada una de las muestras que presentan altas bioaccesibilidades de plomo se encuentren proporciones de especies consideradas por la bibliografía como bioaccesibles, tales como la anglesita ($PbSO_4$), cerusita ($PbCO_3$) así como óxidos de plomo. En cuanto al As, y considerando el sitio una zona de fundición, se puede tener al óxido de As (As_2O_3), al cual se le considera un subproducto de la fundición de metales.

Las diferencias de bioaccesibilidad de entre las muestras estudiadas pueden explicarse por la presencia de fases portadoras de EPT de diferentes composiciones químicas y tamaños de partícula que se asocian a las fuentes de contaminación, presentes en el sitio de estudio (residuos y emisiones de fundición históricos).



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

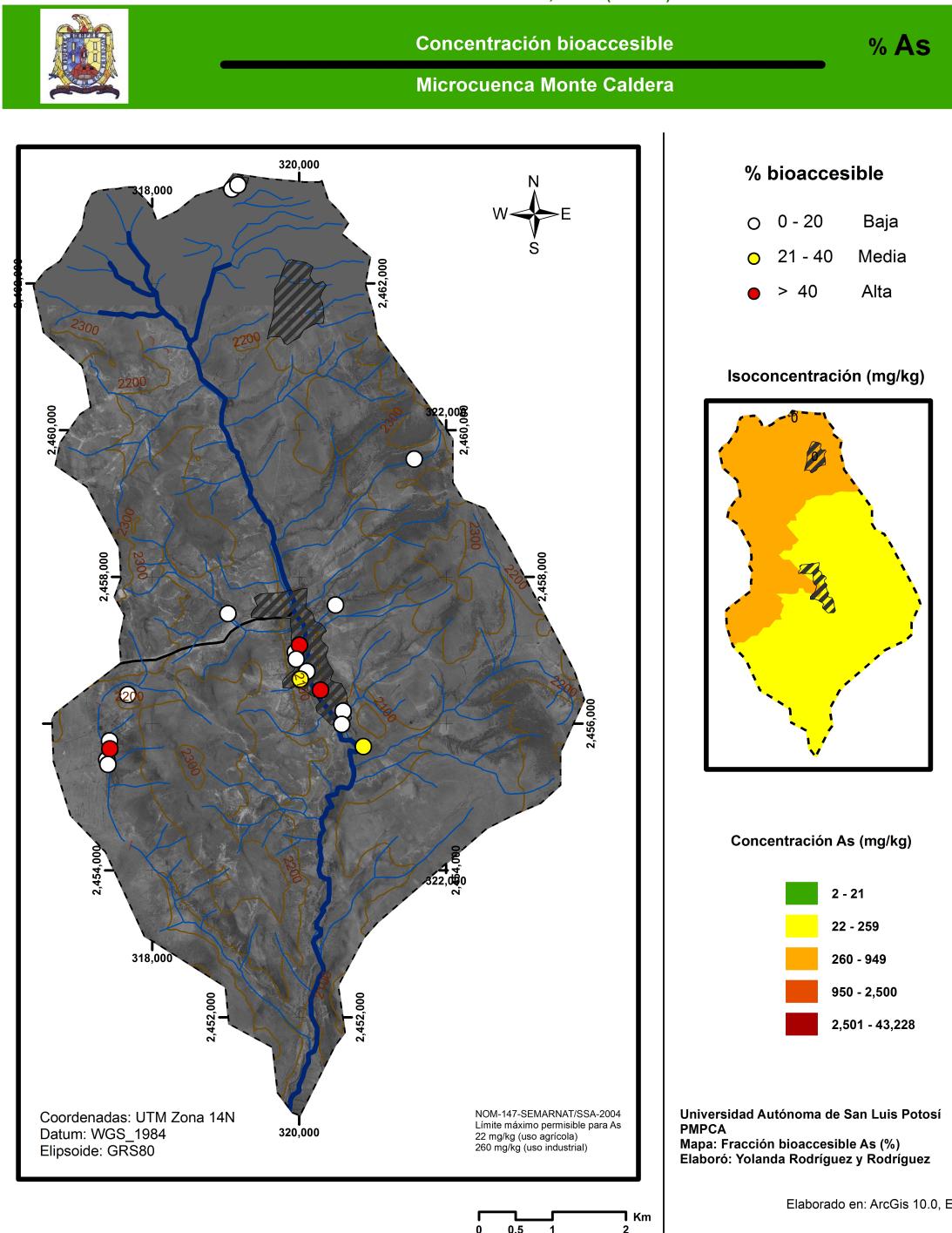


Figura 41.

Fracción bioaccesible de As (%).



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

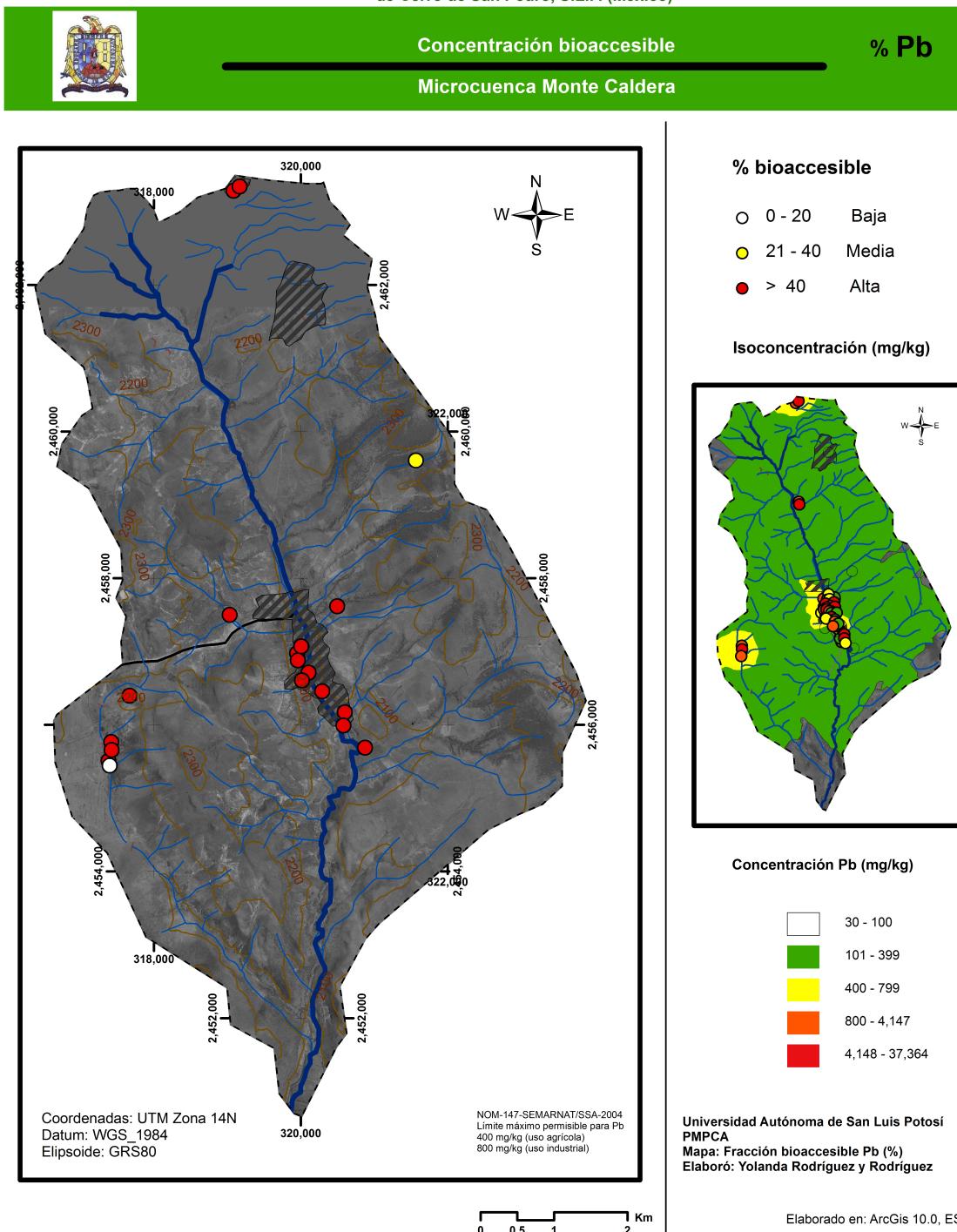


Figura 42.

Fracción bioaccesible de Pb (%).



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

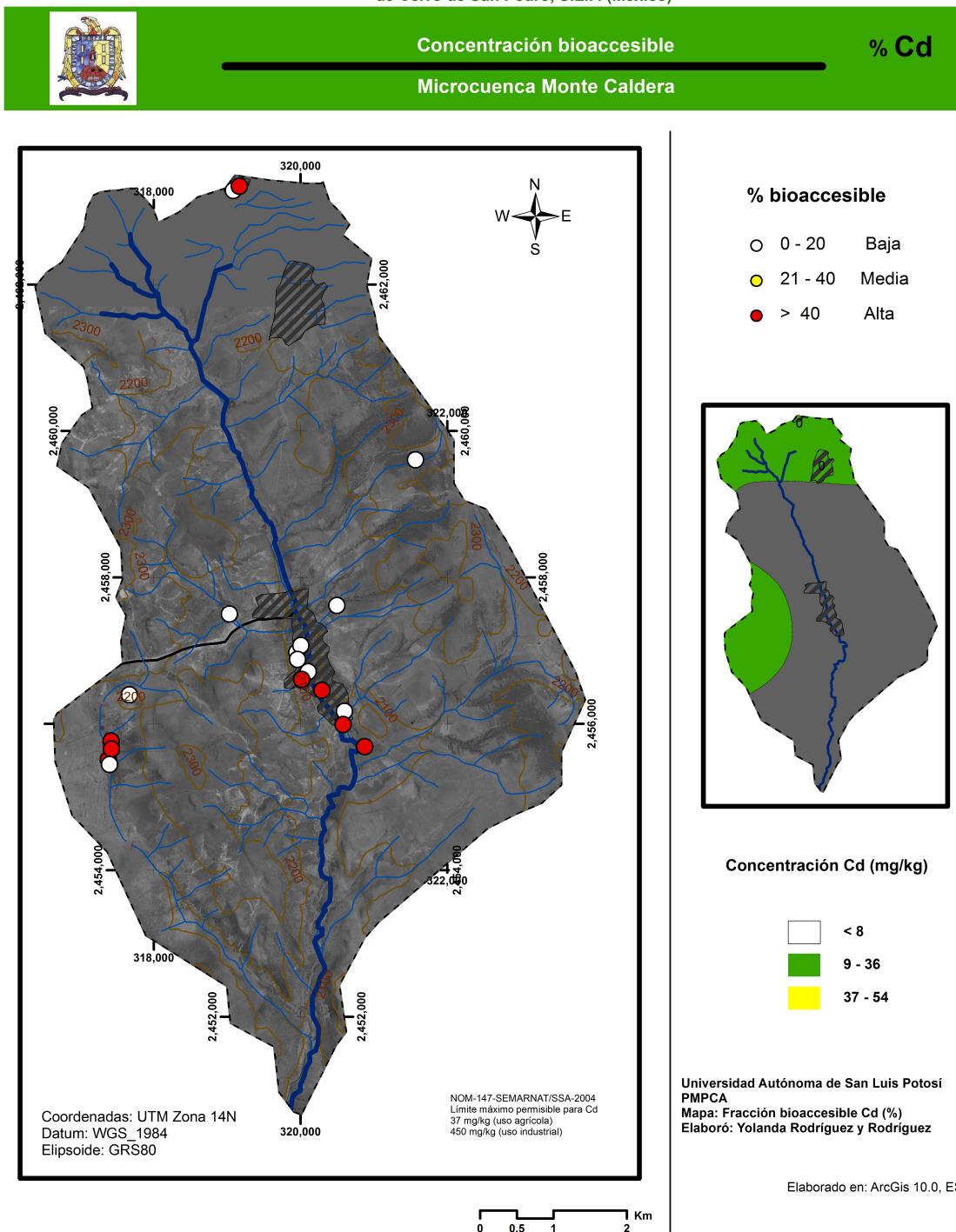
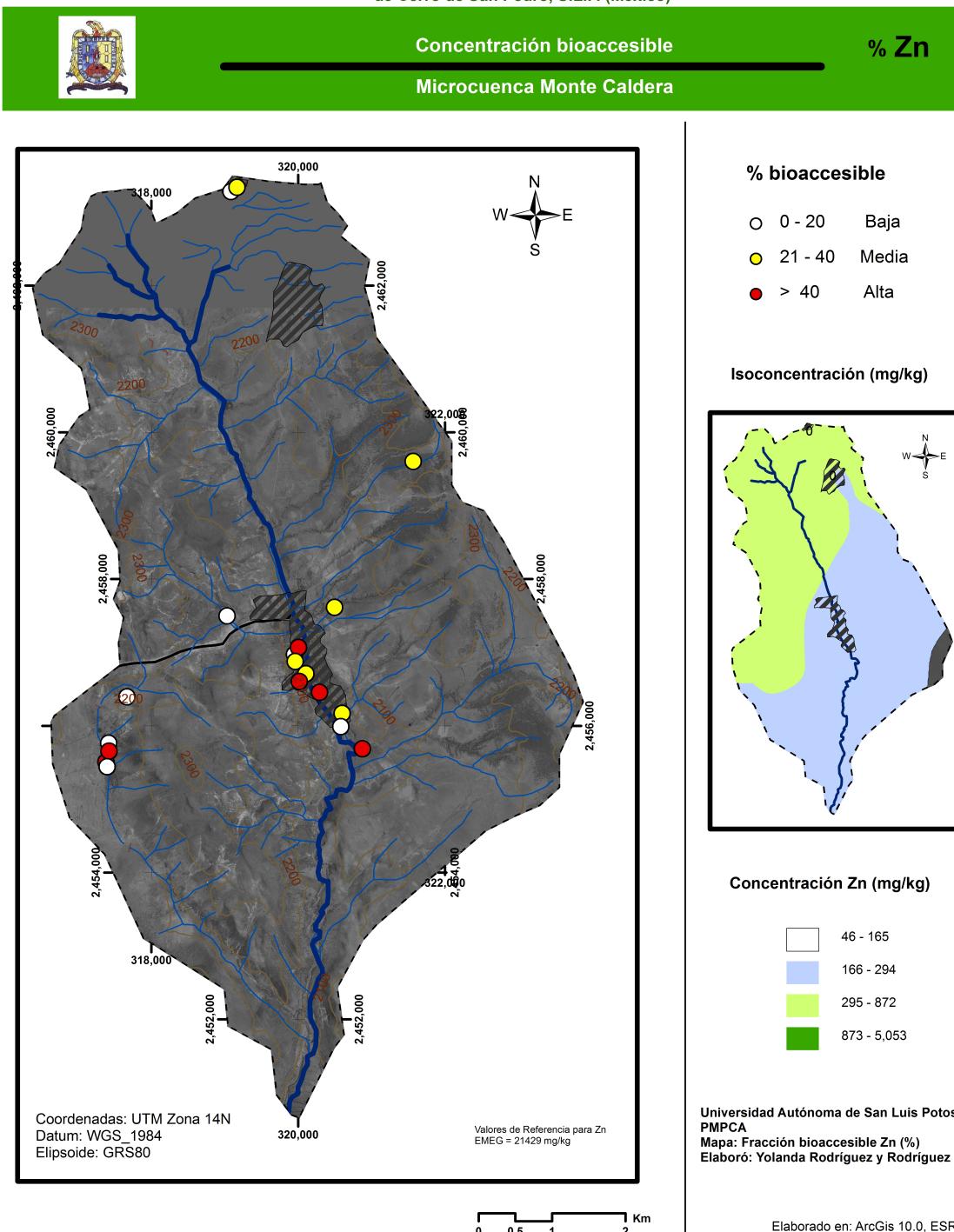


Figura 43.

Fracción bioaccesible de Cd (%).



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricos en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
PMPCA
Mapa: Fracción bioaccesible Zn (%)
Elaboró: Yolanda Rodríguez y Rodríguez

Elaborado en: ArcGis 10.0, ESRI

Figura 44.

Fracción bioaccesible de Zn (%).



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

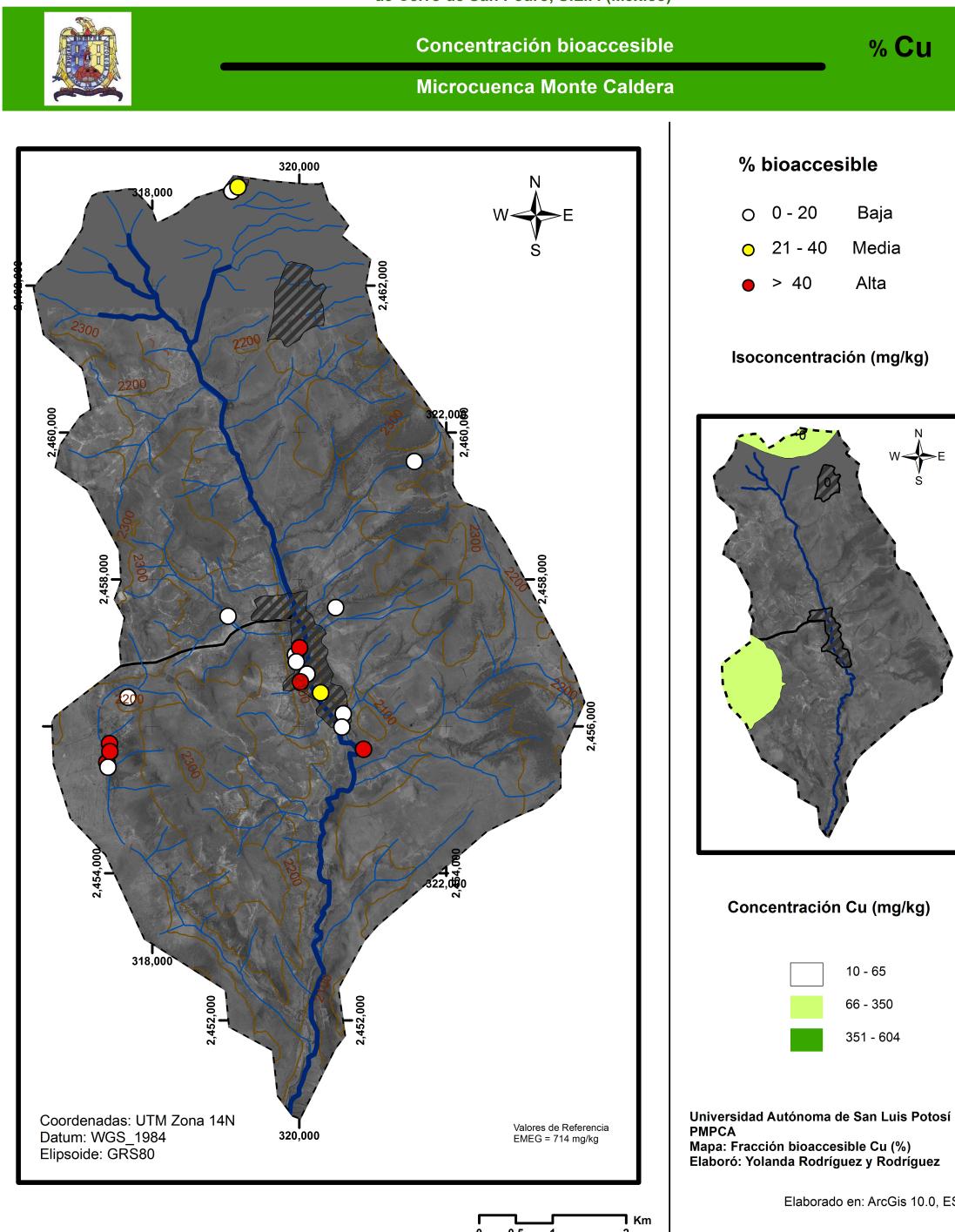


Figura 45.

Fracción bioaccesible de Cu (%).



Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales metalúrgicos históricas en el Distrito Minero de Cerro de San Pedro, S.L.P. (Méjico)

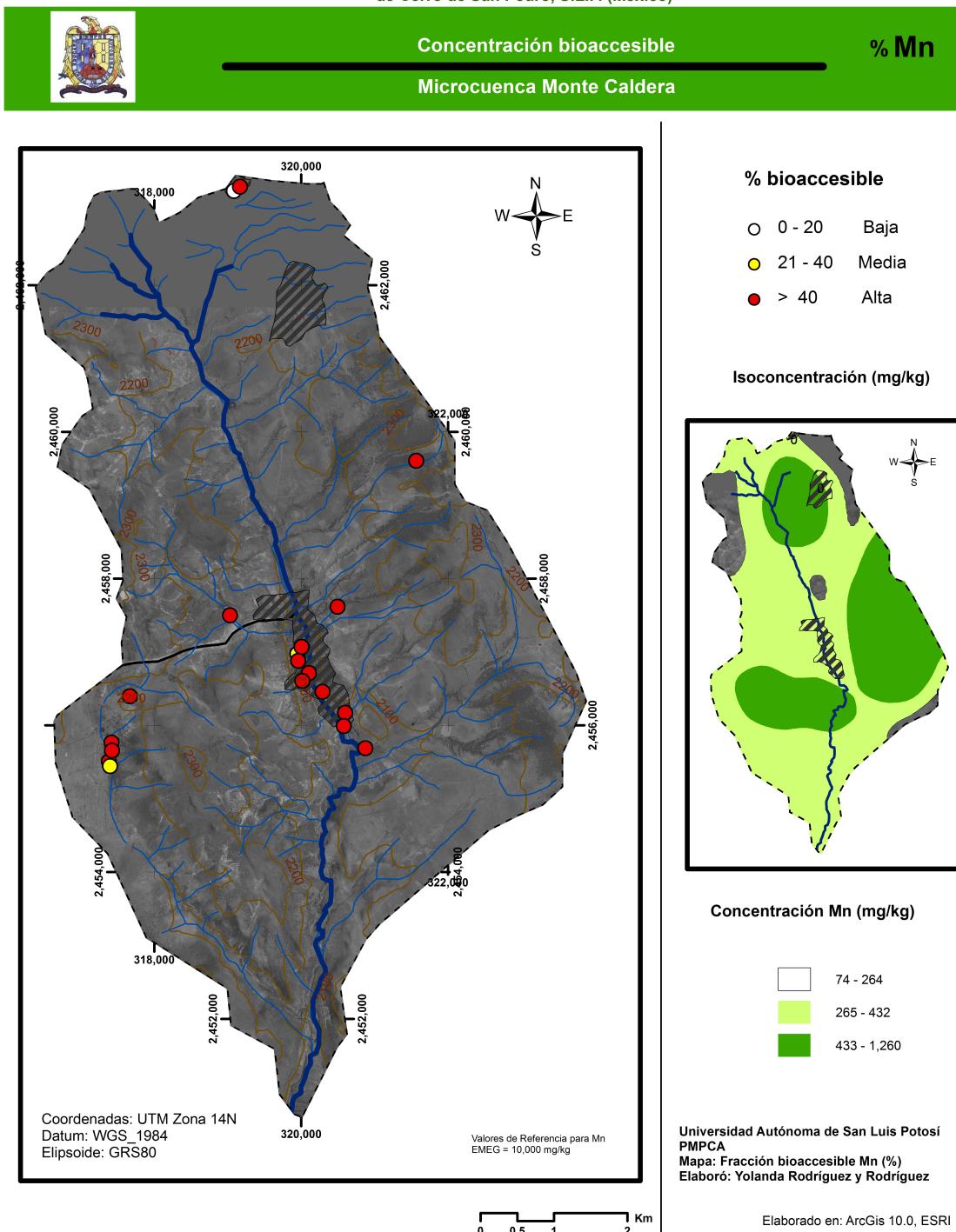


Figura 46.

Fracción bioaccesible de Mn (%).



VII CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Esta investigación tenía por objeto la caracterización ambiental de un sitio minero-metalúrgicos histórico que por el tiempo, características y condiciones de sus residuos sea considerado por tanto un pasivo ambiental importante que pueda reflejar un riesgo a la salud de la población aún existente en el sitio y asimismo abordar la complejidad que representa su estudio.

Es importante señalar que la metodología expuesta consistió en establecer protocolos de muestreo ambiental, determinar niveles de EPT en diferentes matrices ambientales, evaluar la bioaccesibilidad y movilidad de EPT, así como la descripción física e histórica del sitio.

Otro de los objetivos que se logró cumplir fue realizar una evaluación de la contaminación existente de otros metales así como confirmar y ampliar un estudio previo sobre la contaminación de Monte Caldera por Plomo (Razo y cols., 2010).

La metodología aplicada, permitió señalar fuentes principales de contaminación para suelo y agua superficial, caracterizándose una de las principales fuentes de EPT para suelos. Aunque cabe señalar que sería conveniente ampliar la metodología aplicada para agua superficial y considerar analizar los EPT en aguas filtradas y no filtradas para así determinar si los contaminantes se encuentran como sólidos disueltos o partículas suspendidas.

Permitiendo identificar mecanismos de dispersión de los EPT, tanto físicos como químicos, en gran parte gracias a la caracterización de los sedimentos, y movilidad química. Al mismo tiempo, evaluar la movilidad de los EPT en suelo aporta información sobre la disponibilidad de los contaminantes para la biota vegetal.

Los resultados obtenidos de la realización de este trabajo evidencian el claro del impacto ambiental por EPT en una parte importante del Distrito Minero Cerro de San Pedro, debida en gran parte a las actividades históricas de fundición. En el suelo, los



contaminantes identificados son el Pb y el As primordialmente, para los cuales las fuentes principales de contaminación son los depósitos de fundición (escorias). Otras fuentes de EPT para el suelo son, emisiones pasadas de la fundición. Las áreas con mayor impacto por EPT son las cercanas a los residuos de fundición. La zona de menor impacto es el área sur de la microcuenca. Considerando los criterios de la normativa aplicable, el suelo de Monte Caldera necesita remediación por la contaminación de Pb y As.

Asimismo, en el sedimento se registró la presencia de Pb y As y se identificó a este medio ambiental como medio de dispersión de los EPT hacia la parte baja del arroyo. La evaluación de sedimentos y el agua superficial, permitió señalar al transporte hídrico como un mecanismo de dispersión.

La contaminación del suelo tiene una especial importancia por ser el principal receptor de metales (por su persistencia en este medio del ambiente) y actuar como un regulador natural del transporte de elementos y sustancias químicas hacia la atmósfera, hidrosfera y biota. La mayoría de estos elementos tóxicos permanecen en el suelo, sobre todos los metales, y aún varios años después de haber sido liberados y aún cuando la fuente de contaminación que los generó haya desaparecido (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Por lo que la concentración alta de contaminantes no necesariamente implica riesgos para la salud de los habitantes de estos sitios, de tal manera que es necesario se realice en estudios posteriores una estimación de la exposición, ya que la representación espacial de los EPT en suelo superficial presentados en este estudio permite ubicar e identificar a la población potencialmente expuesta a EPT por esta ruta de exposición.

Estudios sobre suelos contaminados, han mostrado que la partición de metales depende fuertemente de diversos factores, entre ellos de forma particularmente importante, de la mineralogía y forma química en la cual esté presente el metal, lo cual en su momento es influenciada por la fuente de contaminación (Maskall, 1998).

Trabajos previos en otros sitios también han indicado que en sitios geológicamente compuestos por suelos y arcillas, la movilidad de Pb tendió a incrementarse a valores bajos de pH en el suelo (Maskall, 1995). Por lo cual, es importante identificar qué componente o componentes de los suelos ó sedimentos, es responsable del control de las concentraciones



del Pb en la fase acuosa y las condiciones bajo las cuales la solubilidad y la especiación química son óptimas para minimizar la movilidad del Pb (Sauvé, 2000). Asimismo, es importante identificar las variables de estado que rigen el sistema, ya que la movilidad, reactividad y biodisponibilidad de contaminantes dentro del ciclo hidrogeológico, depende fuertemente de la especiación acuosa que controla su solubilidad y comportamiento de adsorción (Banwart, 1997). En suelos y acuíferos, el medio geológico está íntimamente en contacto con el agua del subsuelo y provee un patrón de reacciones dominantes, para la transformación química e inmovilización de solutos en el sistema (Banwart, 1997).

En suelos, sedimentos y acuíferos, los óxidos de hierro son un constituyente común, los cuales tienen grandes áreas superficiales y son adsorbentes dominantes en muchos sistemas ambientales, debido a su capacidad de ser finamente dispersados y actuar como ligandos sobre otras partículas (Abdel-Samad, 1998), siendo importante hacer con esto un análisis de los suelos y conocer los niveles de óxidos de hierro presentes fundamentando así los valores de movilidad y bioaccesibilidad registrados en el sitio de estudio.

La región de pH puede usarse para determinar si se observa un efecto de competición catiónica (Azizian, 1998). Se ha citado que el Ca y el Na compiten con el Pb, pero sólo a un pH menor de 5 sobre Fe(OH)_3 (Azizian, 1998). Algunos autores, han asumido que la alta afinidad específica del Pb en relación con el Ca, puede deberse en parte a las diferencias en el potencial iónico y energías de hidratación entre el Pb y el Ca (Saha, 2001). Esto puede apoyar el hecho de que en algunos sitios se concentren las altas concentraciones de Pb y no se tenga migración hacia otros tipos de suelo. Los estudios en la literatura, indican que la adsorción puede facilitar un control más importante ó significativo que la Solubilidad, sobre la movilidad de los iones de metales de transición en óxidos de hierro (Rose, 1993). Sin embargo, bajo ciertas condiciones se ha observado que la rápida y significante migración del metales facilitada por la alta solubilidad del metal en suelos, lo cual en algunos casos es debido al pH relativamente bajo del suelo (Maskall, 1998).

Se ha observado que en suelos contaminados, la movilidad del metal es acrecentada bajo condiciones de bajo pH, aparentemente a través de la disolución de



especies metálicas presentes en el suelo contaminado (Maskall, 1998). La química del fluido en poros, en conjunción con la solubilidad y adsorción de las especies traza, parece ser un control más atractivo en la razón de concentración de metales en diferentes depósitos minerales (Eary, 1999).

Si bien tener valores de referencia tiene la ventaja de que se pueden aplicar a diferentes sitios presumiblemente contaminados evitando con esto estudios más complejos y costosos, los resultados obtenidos en este trabajo permiten asumir que el establecimiento de valores generalizados de referencia no siempre es la opción más adecuada ya que en definitiva se tiene que considerar las especies químicas presentes, que tanto en su movilidad y por supuesto la biodisponibilidad que presentan.

La especiación es el principal factor que controla la movilidad y toxicidad de un contaminante en el suelo (Plant y col., 2001). Por esta razón, cuando se evalúan los riesgos asociados a la presencia de uno o más contaminantes en este medio, es importante obtener información acerca de su especiación para determinar cómo reacciona o transforma según los cambios en las condiciones físicas y químicas para así comprender mejor su interacción con los seres vivos (Link y col., 1994; O'Day, 1999). Además, la predicción de la reactividad química y el transporte de EPT en el suelo a través de la especiación, son de fundamental importancia por los altos costos y dificultades técnicas asociados al diseño de una estrategia de remediación (O'Day, 1999; Ahn y col., 2005).

Determinar la especiación de EPT en suelo puede presentar serias dificultades debido a la complejidad de este medio y de la variedad de factores involucrados. Dependiendo del tipo de suelo, de las características climáticas del sitio y de la fuente de contaminación, pudiéndose presentar como iones libres o compuestos complejos que se encuentran disueltos en la solución intersticial del suelo o adsorbidos en la superficie de los componentes sólidos; así como constituyendo la fracción sólida en forma de compuestos tales como óxidos, carbonatos, sulfatos, sulfuros o fosfatos (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

Así, la identificación de los procesos geoquímicos que determinan la especiación de EPT en los suelos del sitio de estudio, es una parte importante de la etapa de



caracterización de la contaminación que es necesario incluir en trabajos posteriores para comprender como los compuestos portadores de EPT presentes en los suelos estudiados influirían en el riesgo para la salud. Además, será fundamental conocer la especiación para la selección de una tecnología de remediación técnicamente apropiada.

Es importante considerar que la especiación de metales y metaloides en suelos depende en gran medida de las características del sitio y de las fuentes de contaminación. Las propiedades físicas y químicas de estos residuos dependen considerablemente de la mineralogía del yacimiento, del proceso de extracción, de las condiciones de disposición y del clima del sitio, así, estas propiedades son particulares de cada sitio. Durante la explotación de un yacimiento de sulfuros polimetálicos, los procesos de trituración y molienda provocan un incremento del área superficial del mineral que es expuesto a la intemperie (Brown y col., 1999). Cuando se exponen a las condiciones húmedas y aireadas de la superficie terrestre, estos minerales son termodinámicamente inestables y se alteran a especies más estables. Los suelos impactados por sulfuros metálicos, la movilidad y toxicidad de EPT tenderán a incrementarse con respecto al tiempo de exposición a las condiciones de intemperie (Clara y Magalhães, 2002; Kelley y col., 2002).

Considerando el prolongado tiempo que los residuos han estado expuestos a condiciones de intemperie generalmente se esperaría la presencia de minerales secundarios como producto del intemperismo siendo de interés conocerlos para una ampliación en la visión que se tienen hasta el momento de la contaminación presente.

Conociendo que los procesos de contaminación se ven influenciados por las características de la fuente contaminante y el tiempo de permanencia de los contaminantes en el medio, se esperaría que con el paso del tiempo la contaminación de los medios ambientales se incremente y abarque una zona más amplia. Esto debido a los procesos acumulativos y a las condiciones climáticas de la región que favorecen la dispersión de los EPT por transporte eólico y fluvial.



VIII REFERENCIAS

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1992. Public Health Assessment Guidance Manual. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Lewis Publishers, MI.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2005. Resumen de salud pública. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los E. U. A, Servicio de Salud Pública.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2007. Reseña Toxicológica del As (versión actualizada) (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
- Alessio L, Apostoli P. 1988. Proposta di protocollo per il monitoraggio e la sorveglianza sanitaria dei lavoratori esposti a piombo inorganico. *Med Lav*; 79(1): 78-81.
- Alessio L, Foa V. 1983. Human biological monitoring of industrial chemicals series. *Lead*.
- Aubert, H. y Pinta M. 1977. Trace Elements in Soils. Elsevier, Amsterdam.
- Awuah-Offei, K. y adekpedjou, A. 2011. Application of life cycle assessment in the mining industry. *International Journal of Life Cycle Assessment*. 16: 82-89.
- Carrillo, A. y Drever, L.I.: 1998b, 'Environmental assessment of the potential for arsenic leaching into groundwater from mine wastes in Baja California Sur, Mexico', *Geofísica Internacional*, 37, 35-39.
- Badillo, J. F. 1985. ECO; Instituto Nacional de Investigaciones sobre Recursos Bióticos. *Curso básico de toxicología ambiental*. Metepec. p.165-81 tab.
- Bargalló, M. 1955. La química en México, vol. 1, "La química inorgánica y el beneficio de los metales en México prehispánico y en la colonia", UNAM, México.
- Bridge, G. 2004. Contested Terrain: Mining and the environment. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 29: 205-259.
- Buol, S.W., Hole, F.D. y McCracken, R.J. 1990. Génesis y Clasificación de Suelos. 2a Edición. Trillas. 417 pp.
- Carrillo, B.J., 1971. La plataforma Valles – San Luis Potosí: Vol. de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, vol. 23, no. 1-6: 1-112.
- Carrillo-Chávez, A., González-Partida, E., Morton-Bermea, O., Hernández, E., Levresse, G., Soto, P., Tritlla, J. y Camprubi, A. 2006. Heavy metal distribution in rocks, sediments, mine tailings, leaching experiments, and groundwater from the Mineral de Pozos historical mining site, North-Central Mexico. *International Geology Review*. 48: 466-478.



-
- Castro, L.J. y cols. 2001. Dispersión de residuos mineros en Distritos históricos y recientes. AIMMGM, AC XXIV Convención Internacional Acapulco, Gro.
- Cisneros, G. 1998. Cambios en la frontera chichimeca en la región centro-norte de la Nueva España durante el siglo XVI. *Investigaciones Geográficas Boletín*, 36 pp.
- Chiprés J, Monroy M, Castro J, Díaz-Barriga F. 2008. Cartografía geoquímica multiescalar de valores de fondo y líneas base en el altiplano potosino, S.L.P., México. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. México. 168.
- Cookro, T.M., Hansley, P.L., 1998. Petrographic and X-ray analysis of selected limestone and porphyry samples, Cerro San Pedro property: Unpublished report to Cambior USA, Inc., by Petrographic Consultants International, Inc., Metallica company files, 160p.
- Dowdy, R. H., y V. V. Volk. 1983. Movements of heavy metals in soil. In: Chemistry mobility and reactivity in soil sysstems, Madison, Wis.: soil Science Society of America, p.i 229-239 p.
- Ellenhorn MJ, Barceloux DG. 1988. Medical Toxicology. Diagnosis and Treatement of human poisoning. Elsevier Science Publishing Company. New York.
- Espinosa, E. y Armienda, M.A. 2007. Mobility and fractionation of Fe, Pb and Zn in river sediments from silver and base-metals mining area: Taxco, Mexico. *Journal of Environmental Science and Health Part A*. 42: 1391-1401.
- EPA.2000. Abandoned Mine Site Characterization and Cleanup Handbook.
- Flores, E., Velasco, C. 2005. Los pasos de Alejandro Humboldt por la minería novohispana. *Jahrbuch für Geschichte Lateinamerikas = Anuario de Historia de América Latina (JbLA)* , ISSN 1438-4752, Nº. 42, 2005 , pags. 47-57.
- Foá V., Colombi A., Maroni M., Buratti M., 1987. Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial Chemicals. EUR 11135 EN.
- Galván, A.A. 2006. El desarrollo Urbano en la Ciudad de San Luis Potosí. San Luis Potosí, S.L.P. 286 pp.
- Gámez, M. 2001. De negro brillante a blanco plateado : la empresa minera mexicana a finales del siglo XIX. El Colegio de San Luis. San Luis Potosí (México) 166 pp.
- Gutiérrez-Ruiz, M., Romero, F.M. y González-Hernández, G. 2007. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 24: 170-184.
- Hilson, G. 2003. Defining “cleaner production” and “pollution prevention” in the mining context. *Minerals Engineering*. 16: 305-321.
- Hilson, G. y Nayee, V. 2002. Environmental management system implementation in the mining industry: a key to achieving cleaner production. *International Journal of Mineral Processing*. 64: 19-41.
- Humboldt, A. 2004. *Ensayo político sobre el Reino de la Nueva España* (7^a Edición). Editorial Porrúa.



-
- Ishinishi, N., Tsuchiya, K., Vahter, M., Fowler, B.A. 1986. Arsenic, Handbook on the toxicology of metals, 2^a Ed. Elsevier Science Publ. 8 V., p. 43-83.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 1972a, Carta edafológica Villa Hidalgo F14-A-74, escala 1:50,000: México. D.F., Secretaría de la Presidencia, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 1 mapa.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 1972b, Carta uso de suelo Villa Hidalgo F14-A-74, escala 1:50,000: México. D.F., Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 1 mapa.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 1974a, Carta de efectos climáticos regionales noviembre-abril F14-4, escala 1:250,000: México. D.F., Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 1 mapa.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 1974b, Carta de efectos climáticos regionales mayo-octubre F14-4, escala 1:250,000: México. D.F., Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 1 mapa.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 1977, Carta uso de suelo San Luis Potosí F14-A-84, escala 1:50,000: México. D.F., Secretaría de la presidencia, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 1 mapa.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 1978, Carta edafológica San Luis Potosí F14-A-84, escala 1:50,000: México. D.F., Secretaría de la presidencia, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 1 mapa.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 1979, Carta geológica Villa Hidalgo F14-A-74, escala 1:50,000: México. D.F., Secretaría de Programación y Presupuesto, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 1 mapa.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 2002, Carta geológica San Luis Potosí F14-A-84, escala 1:50,000: México. Aguascalientes, Ags., Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 1 mapa.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 2005, Carta topográfica Villa Hidalgo F14-A-74, escala 1:50,000: México. Aguascalientes Ags., Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 1 mapa.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 2006, Carta topográfica San Luis Potosí F14-A-84, escala 1:50,000: México. Aguascalientes Ags., Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 1 mapa.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 2009. Guía para la interpretación de cartografía uso del suelo y vegetación. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. México. 77 pp.
- Jasso-Pineda, Y., Espinosa-Reyes, G., González-Mille, D., Razo-Soto, I., Carrizales, L., Torres-Dosal, A., Mejía-Saavedra, J., Monroy, M., Ize, A.I., Yarto, M. y Díaz-Barriga, F. 2007. An



Integrated health risk Assessment approach to the study of mining sites contaminated with arsenic and lead. *Integrated Environmental Assessment and Management*. 3: 344-350.

Kabata-Pendias, A. y Pendias, H.: 2001, *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Florida, 331 pp.

Klaassen, C., Watkins III, J. 2001. *Manual de Toxicología*. McGraw-Hill. 5^a. Edición. 981 pp.

(Krauskopf, K.B. y Bird, D.K. 1995. *Introducción a la Geoquímica*. MacGraw-Hill, NY, 647 pp

Labathe, H.g., Tristan, G.m., Aranda, G.J., 1982. *Revisión estratigráfica del Cenozoico de la parte central del Estado de San Luis Potosí*: Univ. Aut. San Luis Potosí, Instituto de Geología y Metalurgia, Folleto Técnico no. 85, 208p.

Lauwerys RR. 1982 *Toxicologie Industrielle et Intoxications Professionnelles*. Ed Masson. Paris.

Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. y Elbaz-Poilichet, F. (2000) 4,500 year-old mining pollution in southwestern Spain: Long-Term Implications for Modern Mining Pollution. *Economical Geology*. 95, 655-662.

Lopez, R.E., 1981. *Paleogeografía y tectónica del Mesozoico de México*. Inst. Geología Univ. Nacion. Autónoma de México, vol. 5, no. 2: 158-177.

Lottermoser, B.G. 2007. *Mine Wastes. Characterization, Treatment, Environmental Impacts*. 2^a Edición. Springer-Verlag. New York. 304 pp.

Lyon, G.F. *Residencia en México, 1826. Diario de una gira con estancia en a República de México*, p 277.

Martínez, R. 2011. Descripción geologica-ambiental de una microcuenca impactada por actividades metalúrgicas históricas: Caso de Monte Caldera, Cerro de San Pedro, S.L.P.. Tesis para obtener el grado de Ingeniero Geólogo. UASLP.

Maskall, J.E., Whitehead, K. and Throrton, I. 1995. *Environ. geochem.* v. 17, p. 127.

Mejía-Saavedra, J., Sánchez-Armass, S., Santos-Medrano, G.E., González-Amaro, R., Razo-Soto, I., Rico-Martínez, R. y Díaz-Barriga, F. 2005. Effect of Co-Exposure to DDT and Manganese on Freshwater Invertebrates: Pore Water from Contaminated Rivers and Laboratory Studies. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 24: 2037-2044.

Montoya, R.A. 2009. *San Luis Potosí Novohispano. Origen y Evolución Sociodemográfica de un Real de Minas*. Coordinación de Ciencias Sociales y Humanidades de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. México. 285 pp.

Mora H. J., 2002. Tesis para obtener el grado del Doctorado: *Migración de Plomo a través de facies hidroquímicas*. Madrid.

Narváez, D. A., 2009. Tesis Que para obtener el grado académico de: *Maestro en Ciencias en Medio Ambiente y Desarrollo Integrado Evaluación de zeolitas sintetizadas a partir de residuos de carbón, en la remoción de arsénico en agua para consumo humano. Estudio de caso: Zimapán, Hidalgo*.



National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH), 1975. Occupational exposure to inorganic arsenic, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service Center for Disease Control. Washington D.C.

Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y/o vanadio.

Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Ptacek, C.J. y Blowes, D.W. 2000. Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California. *Environmental Sciences and Technology*. 34: 254-258.

Noyola, P.H., 2005, Caracterización de la microcuenca Portezuelo, Mpio. de Cerro de San Pedro, S.L.P., México: San Luis Potosí. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. 66 pp.

Núñez, J., Sandante, O., Hernández, G., Carrizales, L., Razo, I. Y Díaz-Barriga, F. 2008. Evaluación de riesgo para la salud en sitios minero-metalúrgicos históricos. XXVII Convención de la Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México. Veracruz, Ver.

Ogura, T., Ramírez-Ortiz, J., Arroyo-Villaseñor, M.Z., Hernández, M.S., Palafox-Hernández, P.J., García de Alba, H.L. y Quintus, F. (2003) Zacatecas (México) companies extract Hg from surface soil contaminated by ancient mining industries. *Water, Air and Soil Pollution*. 148: 167-177.

Ongley, L.K., Sherman, L., Armienta, A., Concilio, A. y Ferguson, S.C., 2007. Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico. *Environmental Pollution*. 145: 793-799.

Powell, P.W. 1977. La Guerra Chichimeca (1550-1600). Fondo de Cultura Económica, 308 pp.

Ramírez, H.V., Carrizales, Y.L., Castro, L.J., Díaz-Barriga, M.F. y Razo, S.I. 2010. Distribución espacial de As en suelo superficial de áreas urbanas y rurales de Concepción del Oro, Zacatecas. *Actas INAGEQ*. 16: 11-16.

Razo, I. 2002. Evaluación de la contaminación por metales y riesgo en salud en un sitio minero de sulfuros polimetálicos: Caso de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. (México). Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería de Minerales. UASLP.

Razo, I., Carrizales, L., Castro-Larragoitia, J., Díaz-Barriga, F. and Monroy, M. 2004. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution* 152: 129-152.

Razo, I., Núñez, J., Carrizales, L. y Díaz-Barriga, F. 2010. Contaminación de suelo por plomo en un sitio metalúrgico histórico en Cerro de San Pedro, San Luis Potosí (México). *Memorias del XIX Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*. Saltillo, Coahuila. (México): 190-201.

Razo, I., Muñoz, R., Cepeda, C. y Monroy, M. 2007. Caracterización ambiental de residuos mineros históricos del Distrito Minero Cerro de San Pedro, (San Luis Potosí, México). En: J.C. Salinas Prieto (Ed.). *Memoria de la XXVII Convención Internacional de Minería de la Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México*. Veracruz, Ver. (México): 352-357.



-
- Riojas H. 2004. Impacto en la salud del ecosistema por actividades antropogénicas en una cuenta manganesífera. Informe Final. Instituto de Salud, Ambiente y Trabajo.
- Reed, D. 2002. Resources Extraction Industries in Developing Countries. *Journal of Business Ethics*. 39: 199-226.
- Ruiz, M.C.R. 2009. Auge y Ocaso de la Minería en Cerro de San Pedro, Jurisdicción de San Luis Potosí y El Tajo de San Cristóbal (1592-1633). San Luis Potosí, S.L.P. 169 pp.
- Russi, D., Martínez, J 2002. Los Pasivos Ambientales. Iconos. *Revista de Ciencias Sociales*. 15:123-131.
- Salazar, G.G. 2000. Las Haciendas en el siglo XVII en la región minera de San Luis Potosí. Su espacio, forma, función, material, significado y la estructura regional. San Luis Potosí, S.L.P. 519 pp.
- Santa Fe, 1996. Whole rock age dating of two samples from San Pedro porphyry: unpublished data provided by Minera Santa Fe, S.A. to Minera San Xavier S.A., Metallica company files, 1p.
- Sauvé, S., C. E. Martínez, M. McBride y W. Hendershot. 2000. Adsorption of free lead (Pb+2) by pedogenic, ferrihydrite, and leaf compost, *Soil Sci. Soc. Am. J.* v. 64, p. 595-599.
- Sawyer C, McCarty P, Parkin G. 2000. Química para ingeniería. Mc Graw Hill. 624-626.
- Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal. 1992. Monografía Geológica Minera del Estado de San Luis Potosí. 219 pp.
- SEDESOL (Secretaría de Desarrollo Social). 2000. Plan de Desarrollo Urbano del Estado de San Luis Potosí (2000-2020). Gobierno del Estado y Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Sedlock, R.L., Ortega, G.F., Speed, R.C., 1993. Tectonostratigraphic terranes and tectonic evolution of Mexico: Geological Society of America Special Paper No. 278, 153p.
- Sempat, C. 2008. Zacatecas, conquista y transformación de la frontera en el siglo XVI, mina de plata, guerra y evangelización. México, D.F.141-146 pp.
- Stamatis, G, Voudouris, K. y Karefilakis, F.: 2001, 'Groundwater pollution by heavy metals in historical mining area of Lavrio, Attica, Greece', *Water, Air and Soil Pollution*, 128, 61-83.
- Stüben, D., Berner, Z., Kappes, B. y Puchelt, H. 2001. Environmental monitoring of heavy metals and arsenic from Ag-Pb-Zn mining. A Case Study over Two Millennia. *Water, Air and Soil Pollution*. 70: 181-200.
- Studnicki-Gizbert, D. y Schecter, D. 2010. The Environmental Dynamics of a Colonial Fuel-Rush: Silver Mining and Deforestation in New Spain, 1522 to 1810. *Environmental History* 15: 94-119.
- Talavera, M.O., Yta, M., Moreno, T.R., Dótor, A.A., Flores, M.N. y Duarte, G.C. 2005. Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in Taxco, Mexico area to evaluate their potential environmental impact. *Geofísica Internacional*. 44: 49-64.



-
- UNEP (United Nations Environment Programme), 2000, Mining and sustainable development II. Challenges and perspectives, Industry and Environment, 23, 95 p.
- Ubillus, J. 2003. Estudios sobre la presencia del plomo en el medio ambiente de Talara.
- Urquiola, P.J.I. 2004. Agua para los ingenios. San Luis Potosí y el valle de San Francisco a inicios de la época colonial. Estudio introductorio y documentos sobre ingenios de beneficio de metales. El Colegio de San Luis. San Luis Potosí (México). 63 pp.
- Van Berkel, R. 2007. Eco-efficiency in primary metal production: Context, perspectives and methods. *Resources Conservation & Recycling*. 51: 511-540.
- Van Loon G, Duffy S. 2002. Environmental chemistry a global perspective. Oxford. 206-210.
- Velázquez, P.F. 1982 y 2004. Historia de San Luis Potosí, 4 vols. Archivo Histórico del Estado de San Luis Potosí/Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Victoria, M.A., 1990. Investigación de la zonificación del oro en el yacimiento de Cerro San Pedro, S.L.P., Unpublished report to Cia. Fresnillo, S.A. de C.V., Metallica company files, 117p.
- Vinogradov A.P. 1959. The Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in Soils. New York: Consultants Bureau Inc.
- Yupari, A. CEPAL. Informe Pasivos Ambientales Mineros en Sudamérica.
- Ward, G.H. 1995. México en 1827. Primera reimpresión. Fondo de Cultura Económica. México (DF). 788 pp.
- Wayne, P.P. 1997. Capitán mestizo: Miguel Caldera y la frontera norteña. La pacificación de los chichimecas (1548-1597). 1997. México, .D.F. 382 pp.
- Winterbourne, D., 1997. Alteration and oxidation associated with the Cerro San Pedro gold-silver project, San Luis Potosí, S.L., Unpublished M.Sc. thesis, Colorado School of Mines Dept. of Earth Sciences.
- Winterbourne, D., 1998. Petrographic report – Cerro San Pedro project, San Luis Potosí, Mexico: Unpublished report to Metallica Resources, Metallica company files, 41p.

VIII.1 Páginas web

- Academia Mexicana de la Historia. Actualizada: 15 de junio de 2010. [Fecha de consulta: 16 Nov 2010]. Disponible en: http://www.acadmexhistoria.org.mx/miembrosANT/res_primo_feliciano.pdf
- Teoria y Realidad del Regimen Monetario Colonial Peruano (Siglo XVI): La moneda del Conquistador. 1995. [Fecha de consulta: 7 junio 2010]. Disponible en:



<http://www.scribd.com/doc/32213485/Teoria-y-Realidad-del-Regimen-Monetario-Colonial-Peruano-Siglo-XVI-por-Carlos-Lazo-Garcia>.

Tele Atlas Google Earth 2009. www.programas-gratis.net/b/google-earth-mexico

Portal del Ingeniero Ambiental (PIA), 1999. Análisis Arsénico en Aguas de Consumo y su Remoción [Fecha de consulta: 6 de Nov 2011] Disponible en: <http://www.ingenieroambiental.com/informes/arsenicoestudio.htm>.



IX ANEXOS

ANEXO 1. Validación del método de digestión utilizado en muestras de suelo y sedimento.

DETERMINACIÓN POR EAA CON FLAMA						
PARÁMETRO		Pb	Cd	Cu	Zn	Mn
Curva de Calibración	m	0.008	0.104	0.042	0.178	0.079
	b	0.002	0.002	0.0003	0.006	0.002
	R ²	0.9996	0.999	0.994	0.998	0.998
Sensibilidad	IC 95%	0.008 ± 0.002	0.104 ± 0.004	0.042 ± 0.004	0.178 ± 0.011	0.079 ± 0.004
Repetibilidad	%RDS	7.6	10.9	10.5	15.5	13.5
Exactitud	%	97 - 104	92 - 101	96 - 104	87 - 98	80 - 90
LDD	mg/L	0.15	0.02	0.18	0.03	0.1
LDC	mg/L	0.67	0.11	0.26	0.15	0.33

LDD = Límite de Detección
LDC = Límite de Cuantificación

DETERMINACIÓN POR EAA CON GENERACIÓN DE HIDRUROS		
Parámetro	Unidades	As
Linealidad	m	0.04
	b	0.0327
	R ²	0.988
Sensibilidad	IC 95%	0.40 ± 0.006
Repetibilidad	%RDS	17.6
Exactitud	%	89 - 105
LDD	mg/L	0.1
LDC	mg/L	1.69

Material Estándar de Referencia empleado NIST 2710a



ANEXO 2. Ubicación geográfica y concentración de EPT en la muestras de suelo superficial <2mm.

No	Muestra suelo	Este (UTM)	Norte (UTM)	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)
1	1	320060	2451656	175	44	ND	14	69	303
2	2	320433	2452518	80	10	ND	10	52	299
3	3	319470	2452444	82	29	ND	21	73	387
4	4	318508	2453420	51	19	ND	11	85	306
5	5	319446	2453604	45	12	ND	13	73	214
6	6	320525	2453482	123	30	0.21	22	83	389
7	7	321598	2454494	45	14	ND	10	52	242
8	8	320373	2454350	164	34	0.28	15	63	345
9	11	317389	2454598	52	7	1.47	11	69	369
10	12	317350	2455707	6132	1724	29	161	1423	459
11	13	318484	2455640	144	46	4	12	67	611
12	14	319569	2455609	73	11	5	15	51	573
13	15	320607	2455628	111	13	6	13	57	668
14	16	321579	2455469	62	5	6	10	57	509
15	17	322597	2455381	65	6	7	10	61	231
16	18	323533	2455332	66	35	8	39	112	75
17	19	323397	2456549	159	23	8	16	121	392
18	20	322412	2456638	125	24	7	18	123	1261
19	21	321376	2456489	80	9	4	15	95	501
20	22	320567	2456370	905	141	5	251	159	233
21	23	319656	2456494	31	6	4	14	55	212
22	24	318498	2456659	44	4	5	16	77	405
23	25	317636	2456595	382	88	9	28	133	471
24	26	317532	2457477	80	4	11	13	117	190
25	27	319000	2457700	332	211	11	21	90	323
26	28	319798	2457614	124	1	9	22	111	320
27	29	320464	2457817	243	32	9	15	92	338
28	30	321151	2457713	143	17	9	12	70	1049
29	31	322299	2457780	151	23	8	21	95	604
30	32	322373	2458686	56	6	5	11	67	861
31	33	321230	2458574	52	13	6	26	124	452



No	Muestra suelo	Este (UTM)	Norte (UTM)	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)
32	34	320233	2458549	47	264	6	14	71	369
33	35	318755	2458424	73	16	7	9	55	572
34	36	317740	2458701	122	19	9	24	90	363
35	37	317305	2458896	109	22	6	14	55	319
36	38	317404	2459636	101	18	6	11	63	203
37	39	318031	2459382	93	256	7	15	80	295
38	40	319208	2459170	50	278	6	9	68	161
39	41	320592	2459424	88	18	6	9	59	435
40	42	321536	2459806	131	27	9	22	121	721
41	43	321326	2460479	42	11	6	19	88	245
42	44	320402	2460410	123	21	6	8	47	135
43	46	318485	2460648	53	203	7	15	90	630
44	47	317664	2460373	50	220	7	7	46	245
45	48	317523	2461394	42	13	11	8	46	209
46	49	318739	2461426	89	24	12	15	64	565
47	50	319586	2461409	113	44	15	21	88	959
48	51	320340	2461620	78	14	14	24	144	312
49	52	320163	2462559	144	210	7	19	108	360
50	53	318868	2462442	90	16	7	13	56	571
51	54	318218	2462504	122	20	7	17	76	316
52	55	317486	2462152	84	31	7	10	54	286
53	56	319639	2463356	57	4	7	6	32	79
54	57	320460	2463528	100	186	7	14	72	123
55	SDIR-1	320842	2455889	44	8	1	15	88	286
56	SDIR-2	320397	2456441	408	41	2	14	66	487
57	SDIR-3	320336	2456567	137	19	2	15	68	392
58	SDIR-4	320301	2456580	666	64	18	21	129	469
59	SDIR-5	320260	2456656	5663	5215	9	93	586	460
60	SDIR-6	320246	2456822	231	66	3	18	91	695
61	SDIR-7	320073	2456911	2322	270	3	41	253	420
62	SDIR-8	320136	2457109	96	29	2	14	58	286
63	SDIR-9	320211	2457240	432	51	2	17	234	214
64	SDIR-10	320286	2457164	86	12	2	13	59	124
65	SDIR-11	320282	2457380	93	32	3	14	67	105
66	SDIR-12	320250	2457461	211	34	1	13	72	229
67	SDIR-13	319917	2457174	2639	1833	4	27	195	415
68	SDIR-14	319839	2456985	459	55	3	18	107	267



No	Muestra suelo	Este (UTM)	Norte (UTM)	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)
69	SDIR-15	319980	2456901	7411	24754	23	124	833	437
70	SDIR-16	319909	2457417	2064	151	3	25	118	356
71	SDIR-17	320459	2456080	132	49	2	33	119	299
72	SDIR-18	320418	2456188	256	27	2	20	96	436
73	SDIR-19	319955	2456507	70	6	2	13	81	379
74	SDIR-20	320318	2456404	54	2	2	17	79	482
75	SDIR-21	320029	2456914	127	46	3	30	106	331
76	CJM	320061	2461957	80	121	4	29	141	417
77	S02	320792	2458271	88	22	ND	13	64	197
78	S03	319141	2460418	2949	1028	ND	94	302	300
79	S03A V03	319160	2460338	27543	1375	ND	13	1543	569
80	S04	320060	2457558	488	301	ND	31	49	365
81	S05	320013	2457383	129	51	ND	23	90	371
82	S06	320090	2457408	448	99	ND	34	193	334
83	S07	320230	2457311	4395	479	ND	70	595	263
84	S08	319974	2457270	26156	1370	15	184	1603	432
85	S09	320122	2457196	3406	313	ND	60	780	442
86	S10	320006	2457148	21709	1418	8	166	661	413
87	S11	320253	2457173	5792	586	ND	46	309	145
88	S12	320149	2457028	232	124	ND	24	120	274
89	S13	319927	2457079	811	164	ND	25	141	326
90	S14	319997	2457089	29125	3994	11	46	3016	520
91	S15	320085	2457033	2310	1114	ND	48	202	359
92	S16	320152	2456978	184	122	ND	19	97	261
93	S17	320318	2456984	156	46	ND	21	735	196
94	S18	320145	2456851	4700	471	ND	57	178	298
95	S19	320262	2456776	355	126	ND	21	117	177
96	S20	319983	2456805	432	54	ND	22	89	186
97	S21	320254	2456710	2523	248	ND	46	350	251
98	S22	320364	2456647	135	80	ND	10	46	138
99	S23	320198	2456569	1955	273	ND	30	198	299
100	S24	320548	2456315	14851	43228	15	141	1886	433
101	S25	320549	2456191	5697	691	1	132	701	375
102	S26	320588	2456047	740	209	ND	29	120	490



No	Muestra suelo	Este (UTM)	Norte (UTM)	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)
103	SAE-SS1	319101	2463559	6175	989	11	133	686	291
104	SAE-SS2	319054	2463482	3206	501	12	88	394	205
105	SAE-SS3	319134	2463542	37364	3766	17	295	1773	444
106	SE-1	317387	2455965	1376	186	5	34	260	361
107	SE-2	317392	2455856	27758	592	54	603	5053	601
108	SE-3	317367	2455643	1162	1003	9	21	59	292

ANEXO 3. Conductividad y pH de muestras de suelo superficial.

No.	Muestra	pH	Conductividad micros/cm
1	P1	8.06	207.2
2	P12	4.47	492
3	P14	6.61	120.7
4	P17	5.66	115.8
5	P21	7.97	397
6	P22	6.54	619
7	P25	7.1	507
8	P27	7.71	460
9	P29	5.15	149.1
10	P42	5.81	166.9
11	P44	6.01	131.2
12	S08	7.33	454
13	S09	6.77	804
14	S13	7.38	619
15	S20	4.74	554
16	S25	6.26	798
17	SAE-SS2	6.66	990
18	SAE-SS3	7.58	289.9
19	SDIR-1	6.71	254.1
20	SDIR-13	6.99	195.2
21	SDIR-15	7.28	388
22	SDIR-5	7.5	374
23	SDIR-7	7.39	1003
24	SE-1	5.72	281.7
25	SE-2	8.14	224.2
26	SE-3	5.15	198.9

ANEXO 4. Ubicación geográfica y concentración de EPT en las muestras de sedimento < 2mm.



Muestra sediment o	Este (UTM)	Norte (UTM)	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)
Sed-1	318769	2462924	71	17	9	31	108	2090
Sed-2	318892	2462669	54	13	9	18	61	1645
Sed-3	318729	2462129	66	20	9	43	145	2309
Sed-4	318551	2461494	58	19	9	37	132	2096
Sed-5	318964	2460201	64	15	10	31	106	2649
Sed-6	319333	2459224	67	16	8	33	107	2938
Sed-7	320094	2451625	149	31	9	22	70	3192
Sed-8	320177	2452550	151	33	9	18	78	3121
Sed-9	320230	2453532	142	31	9	22	77	3335
Sed-10	320258	2454506	107	24	9	22	77	3245
Sed-11	320626	2455310	135	22	9	24	85	2858
Sed-12	320391	2456327	296	60	9	30	90	2889
Sed-13	320048	2457434	72	22	10	32	105	3029
Sed-14	319614	2458549	81	23	10	42	128	2748

ANEXO 5. Ubicación geográfica y concentración de EPT en las muestras de agua superficial en Temporada Húmeda.

Muestra agua	Este (UTM)	Norte (UTM)	Pb (mg/L)	As (mg/L)
SAE-AH1	319270	2463620	0.069	0.036
SAE-AH2	319204	2463630	0.049	0.026
JS-AH1	320395	2461593	0.026	0.005
JS-AH2	320032	2461721	0.022	0.009
SOJM-AH	319893	2460951	0.104	0.027
ASJM-AH	318874	2460414	0.020	0.049
IAC-AH	319226	2459056	0.026	0.008
ZRMC-AH1	320353	2457978	0.043	0.023
CMC-AH1	319841	2457604	0.015	0.012
CMC-AH2	320188	2457394	0.036	0.023
SEMC-AH1	319956	2458031	0.002	0.004
SEMC-AH2	320270	2457142	0.003	0.006
SEMC-AH3	320331	2456940	0.007	0.012
SEMC-AH4	320442	2456990	0.000	0.011
LP-AH1	321429	2455029	0.014	0.009



Muestra agua	Este (UTM)	Norte (UTM)	Pb (mg/L)	As (mg/L)
LP-AH2	321494	2454189	0.010	0.004
AH-1	317260	2455967	0.003	0.008
PH	320515	2456326	0.117	0.148

ANEXO 6. Ubicación geográfica y concentración de EPT en las muestras de agua superficial en Temporada Seca.

Muestra agua	Este (UTM)	Norte (UTM)	Pb (mg/L)	As (mg/L)
SAE-AS1	319270	2463620	0.206	0.058
SAE-AS2	319204	2463630	0.038	0.190
JS-AS1	320395	2461593	0.097	0.029
JS-AS2	320032	2461721	0.003	0.003
SOJM-AS	319893	2460951	0.021	0.006
ASJM-AS	318874	2460414	0.020	0.027
IAC-AS	319226	2459056	0.017	0.004
PMC-AS	319956	2458031	0.051	0.017
ZRMC-AS1	320353	2457978	0.060	0.014
CMC-AS1	319841	2457604	0.019	0.015
CMC-AS2	320188	2457394	0.199	0.243
SEMC-AS3	320331	2456940	0.026	0.019
SEMC-AS4	320442	2456990	0.001	0.058
LP-AS1	321429	2455029	0.068	0.042
LP-AS2	321494	2454189	0.023	0.006

ANEXO 7. Concentración total y bioaccesible de las muestras seleccionadas de suelo superficial fracción < 250 µm.

Muestra	Concentración Total (mg/kg)						Porcentaje biodisponible (%)					
	Pb	As	Cu	Zn	Mn	Cd	%Pb	%As	%Cu	%Zn	%Mn	%Cd
1	175	44	14	69	303	ND	64	15	ND	18	34	ND
12	6132	1724	161	1423	459	29	35	3	20	45	64	40
22	905	141	251	159	233	5	68	21	ND	34	55	ND
25	382	88	28	133	471	9	49	7	ND	18	68	27
27	332	211	21	90	323	11	52	2	ND	19	40	ND



Muestra	Concentración Total (mg/kg)						Porcentaje biodisponible (%)					
	Pb	As	Cu	Zn	Mn	Cd	%Pb	%As	%Cu	%Zn	%Mn	%Cd
29	243	32	15	92	338	9	26	3	ND	28	52	ND
42	131	27	22	121	721	9	25	4	ND	31	72	26
44	123	21	8	47	135	6	57	6	ND	18	51	ND
S08	26156	1370	184	1603	432	15	40	29	25	35	77	104
S09	3406	313	60	780	442	ND	42	16	18	39	87	ND
S13	811	164	25	141	326	ND	64	13	ND	25	37	ND
S20	432	54	22	89	186	ND	66	8	ND	12	40	ND
S25	5697	691	132	701	375	1	63	17	21	42	122	ND
SAE-SS2	3206	501	88	394	205	12	77	15	47	34	75	72
SAE-SS3	37364	3766	295	1773	444	17	32	24	34	41	58	91
SDIR-1	44	8	15	88	286	1	ND	6	ND	3	28	ND
SDIR-13	2639	1833	27	195	415	4	53	3	ND	11	22	ND
SDIR-15	7411	24754	124	833	437	23	35	0	22	32	50	61
SDIR-5	5663	5215	93	586	460	9	82	5	35	42	48	80
SDIR-7	2322	270	41	253	420	3	75	30	25	30	57	62
SE-1	1376	186	34	260	361	5	66	9	ND	31	57	39
SE-2	27758	592	603	5053	601	54	35	46	31	58	46	88
SE-3	1162	1003	21	59	292	9	44	1	ND	22	35	49