



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

---

**FACULTADES DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA**

**PROGRAMA MULTIDISCIPLINARIO DE POSGRADO EN  
CIENCIAS AMBIENTALES**

**EVALUACIÓN DE UN PASIVO AMBIENTAL METALÚRGICO**

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

**PRESENTA:**

**I.A. RICARDO MELO CUERVO**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. JAVIER G. CASTRO LARRAGOITIA**

**COMITÉ TUTELAR:**

**DR. MARCOS G. MONROY FERNÁNDEZ**

**DRA. MA. CATALINA ALFARO DE LA TORRE**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**FACULTADES DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA**

**PROGRAMA MULTIDISCIPLINARIO DE POSGRADO EN  
CIENCIAS AMBIENTALES**

**EVALUACIÓN DE UN PASIVO AMBIENTAL METALÚRGICO**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:**

**I.A. RICARDO MELO CUERVO**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. JAVIER G. CASTRO LARRAGOITIA**

**SINODALES:**

**PRESIDENTE:**

**DRA. JAVIER G. CASTRO LARRAGOITIA**

**SECRETARIO:**

**DRA. MA. CATALINA ALFARO DE LA TORRE**

**VOCAL:**

**DR. ISRAEL RAZO SOTO**

\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_

San Luis Potosí, S.L.P.

Febrero de 2011

Proyecto Realizado en:

Centro de Estudios, Asesorías y Servicios en Sistemas Ambientales (CEASSA)

Con financiamiento: PROPIO

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)  
beca-tesis (convenio No. 209148 )

LA MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES ESTA INLUIDO EN EL PADRON  
NACIONAL DE POSGRADOS DEL CONACYT.

Quiero agradecer a mis padres, Mirna y Ricardo, que creyeron en mi y que estuvieron siempre conmigo impulsándome, apoyándome y motivándome en los momentos más difíciles.

Agradezco el apoyo brindado por CEASSA y a la gente que hizo posible el desarrollo de este trabajo.

A todas las personas que me brindaron las facilidades y que me dedicaron un poco de su tiempo para poder desarrollar esta investigación.

A Fabiola, gracias por el apoyo que me brindaste en la etapa de laboratorio de este trabajo.

A mis asesores, que dedicaron de su tiempo y compartieron parte de su conocimiento conmigo.

## **RESUMEN**

El inicio del siglo XX trajo consigo un crecimiento económico que requirió de un aumento en la producción de metales básicos. Para ello se establecieron en México a finales del siglo XIX y principios del siglo XX una serie de fundidoras para refinar metales como Pb, Zn, Cu, Ag, y Au entre otros. Algunas de estas fundidoras tuvieron un ciclo de vida entre 20 y 40 años, al final del cual el complejo industrial y los residuos generados durante su producción fueron abandonados.

Estos sitios son considerados como pasivos ambientales metalúrgicos, por tal motivo se les considera una deuda que las empresas dejan a la comunidad donde operaron, ya que, de acuerdo a la definición, es cuando el suelo, subsuelo y acuíferos han sido contaminados, a causa de las instalaciones, efluentes, emisiones, restos o depósitos de residuos producidos por procesos de extracción, recuperación y/o refinación de metales, tales como procesos de fundición o extracción hidrometalúrgica, y que en la actualidad se encuentran abandonados o inactivos, y que constituyen un riesgo permanente y potencial para la salud de la población, el ecosistema circundante y la propiedad.

En el Norte del Estado de San Luis Potosí, en la ciudad de Matehuala, operó la Compañía Metalúrgica Nacional desde 1905 hasta 1948, año en que fue demolida y el predio quedó abandonado, con los residuos que generó durante este tiempo.

Ante el crecimiento de la Ciudad de Matehuala se planteó la necesidad de evaluar la situación actual del predio donde se localizaba la Fundidora en Matehuala, desde la perspectiva de un pasivo ambiental metalúrgico (PAM), para identificar si existe la necesidad de tomar medidas para la remediación del sitio y/o protección a la población.

Esto se realizó realizando análisis para conocer la concentración total y el potencial de movilización de los EPT ahí identificados (Pb, As, Cd, Cu y Zn) en escorias acumuladas en el predio de la antigua fundición y en suelo de este, así como también en áreas aledañas, al norte y al sur del predio de fundición, además

se realizaron pruebas para conocer la fracción bioaccesible de los EPT's presente en suelo.

Los resultados de los análisis de las muestras de escorias muestran altas concentraciones de Pb, As, Cu, y Cd, con rangos entre 1000 y 3000 mg/kg, teniendo el Zn concentraciones superiores a los 10,000 mg/kg. Además de ello, se evaluó el potencial de movilización de estos elementos en las escorias con agua meteórica simulada, los resultados obtenidos muestran una movilidad baja para los elementos analizados, siendo el arsénico el elemento que mostró el mayor potencial de movilidad (4.23 mg/kg).

Los resultados obtenidos en suelo para los EPT analizados, también muestran altas concentraciones, pero con una distribución variable en toda el área de estudio. Las concentraciones encontradas de estos EPT fueron: Pb entre 107 y 3,730 mg/kg; As entre 107 y 10,000 mg/kg; Cd entre 2.05 y 339 mg/kg; Zn entre 146 y 7850 mg/kg; y Cu entre 134 y 848 mg/kg. Cabe mencionar que las concentraciones más altas se encontraron en el área donde se encontraba la fundidora y al Norte del predio, en la colonia El Llano, afuera de un predio donde se localiza una chimenea probablemente de una antigua fundición de menor tamaño; es de resaltar que esta última zona ya se encuentra urbanizada.

También se realizaron pruebas de movilidad en suelo para los EPT analizados, los resultados muestran una movilidad de 10.05 mg/kg de Pb al sur de las escorias y una movilidad entre 50 y 767 mg/kg de As en casi toda el área de estudio. Pruebas de bioaccesibilidad demostraron que los EPT analizados presentan porcentajes bioaccesibles variables, siendo el área donde se encontraba la chimenea de la fundidora y en la colonia El Llano, las dos zonas donde se presentaron los porcentajes bioaccesibles mayores (mayor a 80%). Es importante mencionar que no existe una correlación entre las concentraciones totales y la bioaccesibilidad, ya que en algunos sitios, concentraciones altas daban porcentajes bioaccesibles bajos y viceversa. Esta variabilidad se debe principalmente a que las concentraciones de EPT en suelos provienen de diferentes fuentes, como la dispersión proveniente de las emisiones de la

chimenea mientras estuvo en operación, la dispersión del mineral cuando se transportaba a la fundidora y la dispersión de los jales a través del arroyo “La Paz” en la colonia el Llano principalmente; una fuente adicional del Pb es la proveniente de las municiones del club de tiro “Halcones” localizado en la parte Sur del predio.

Con base en los resultados obtenidos y en la definición propuesta, se concluye que este sitio presenta características que le permiten ser considerado como un pasivo ambiental metalúrgico (PAM).

Por esta razón, los trabajos de remediación de cualquier pasivo ambiental que sea considerado como una fuente de exposición, como lo es el caso del pasivo ambiental metalúrgico de esta investigación, deben ser considerados como prioritarios, ya que posiblemente sean zonas potencialmente consideradas para ser incorporadas al desarrollo urbano de la localidad.

## CONTENIDO

<b>CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 2. MARCO CONCEPTUAL</b>	<b>5</b>
2.1. PROCESO DE FUNDICIÓN	5
2.2. PASIVOS AMBIENTALES Y PASIVOS AMBIENTALES METALÚRGICOS	6
2.2.1. PASIVOS AMBIENTALES	6
2.2.2. PASIVOS AMBIENTALES MINEROS.	7
2.2.3. PASIVOS AMBIENTALES METALÚRGICOS.	7
2.3. PASIVOS AMBIENTALES EN MÉXICO	7
2.4. NORMATIVA	10
2.5. OBJETIVOS	12
2.5.1. OBJETIVO GENERAL	12
2.5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
<b>CAPITULO 3. AREA DE ESTUDIO</b>	<b>13</b>
3.1. DESCRIPCION GENERAL	13
3.2. ASPECTOS HISTORICOS EN TORNO A LA ACTIVIDAD MINERA Y DE FUNDICION	14
<b>CAPITULO 4. METODOLOGÍA.</b>	<b>18</b>
4.1. MUESTREO	18
4.1.1. SUELO SUPERFICIAL.	18
4.1.2. MUESTREO DE ESCORIAS.	20
4.1.3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.	21
4.2. ANÁLISIS QUÍMICO	21
4.3. PRUEBAS DE MOVILIDAD.	22
4.4. BIOACCESIBILIDAD	22
4.5. CONTROL DE CALIDAD.	23
4.5.1. PRECISIÓN.	23
4.5.2. EXACTITUD.	24
4.6. GENERACIÓN DE MAPAS DE ISO-CONCENTRACION	24
<b>CAPITULO 5. RESULTADOS</b>	<b>25</b>
5.1. ESCORIAS	25



5.1.1.	CONCENTRACIÓN TOTAL DE LOS EPT EN ESCORIAS EN EL PASIVO METALÚRGICO DE MATEHUALA.	25
5.1.2.	CONCENTRACIÓN EN EXTRACTO DE ESCORIAS DE LOS EPT EN EL PASIVO METALÚRGICO.	28
<b>5.2.</b>	<b>SUELOS</b>	<b>29</b>
5.2.1.	CONCENTRACIÓN TOTAL DE LOS ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SUELO.	29
5.2.1.1.	Plomo.	31
5.2.1.2.	Arsénico.	33
5.2.1.3.	Cadmio.	34
5.2.1.4.	Zinc.	35
5.2.1.5.	Cobre.	36
5.2.2.	CONCENTRACIÓN EN EXTRACTO DE SUELOS DE LOS EPT EN EL PASIVO METALÚRGICO.	38
5.2.2.1.	Plomo.	39
5.2.2.2.	Arsénico.	39
5.2.3.	CONCENTRACIÓN BIOACCESIBLE DE LOS EPT EN EL PASIVO METALÚRGICO.	41
5.2.3.1.	Plomo.	43
5.2.3.2.	Arsénico.	44
5.2.3.3.	Cadmio.	45
5.2.3.4.	Cobre.	45
5.2.3.5.	Zinc.	46
5.2.4.	RELACIÓN BIOACCESIBILIDAD-CONCENTRACIÓN TOTAL.	48

## **CAPITULO 6. DISCUSION DE RESULTADOS** **52**

## **CAPITULO 7. CONCLUSIONES** **57**

## **BIBLIOGRAFIA** **59**

### **ANEXOS**

#### **INDICE DE TABLAS**

<i>Tabla 1. Tipos de residuos peligrosos que se encuentran como principales contaminantes en sitios abandonados en varias entidades federativas.</i>	9
<i>Tabla 2. Diferencia de porcentaje relativa entre duplicados analíticos. El criterio de aceptación para la precisión se estableció en &lt;20%.</i>	23
<i>Tabla 3. Porcentajes de recuperación para el NIST 2710</i>	24
<i>Tabla 4. Resultados de concentración total en mg/kg para los EPT analizados en escorias</i>	26
<i>Tabla 5. Estadísticas descriptivas de concentración total de las muestras de escorias.</i>	26
<i>Tabla 6. Resultados de movilidad en escorias (mg/kg)</i>	29
<i>Tabla 7. Estadísticas descriptivas de concentración total de las muestras de suelo.</i>	30

<b>Tabla 8. Rango de valores de fondo (mg/kg) para los elementos de estudio, escala regional: Catorce, Matehuala.</b>	<b>30</b>
<b>Tabla 9. Resultados de concentración bioaccesible y porcentaje bioaccesible en relación a la concentración total</b>	<b>42</b>
<b>Tabla 10. Concentraciones de referencia de los EPT por la NOM-147-SEMARNAT-SSA/2004</b>	<b>56</b>

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1. Proceso de demolición de la chimenea de la Fundidora Asarco. (Nava,1997)</b>	<b>4</b>
<b>Figura 2. Avances en el marco jurídico en el periodo 1988-2012. (SEMARNAT,2007)</b>	<b>11</b>
<b>Figura 3. Tipo de suelo presente en el área de estudio.</b>	<b>14</b>
<b>Figura 4. Fundición establecida en Matehuala perteneciente a la compañía ASARCO (Nava, 1997)</b>	<b>15</b>
<b>Figura 5. Ubicación del sitio de estudio.</b>	<b>17</b>
<b>Figura 6. Mapa de puntos de muestreo realizados en suelo y escoria.</b>	<b>19</b>
<b>Figura 7. Área de muestreo de 1 x 1 metro.</b>	<b>20</b>
<b>Figura 8. Equipo donde se realiza la prueba de movilidad</b>	<b>22</b>
<b>Figura 9. Concentración total de Plomo en escorias</b>	<b>27</b>
<b>Figura 10. Concentración total de Arsénico en escorias.</b>	<b>27</b>
<b>Figura 11. Concentración total de Cobre en escorias.</b>	<b>28</b>
<b>Figura 12. Mapa de distribución geoquímica de concentración total de plomo en suelos en el área de estudio y zonas aledañas</b>	<b>32</b>
<b>Figura 13. Mapa de distribución geoquímica de concentración total de arsénico en suelo en el área de estudio y zonas aledañas</b>	<b>34</b>
<b>Figura 14. Mapa de distribución geoquímica de concentración total de cadmio en suelo en el área de estudio y zonas aledañas</b>	<b>35</b>
<b>Figura 15. Mapa de distribución geoquímica de concentración total de zinc en suelo en el área de estudio y zonas aledañas</b>	<b>37</b>
<b>Figura 16. Mapa de distribución geoquímica de concentración total de cobre en suelo en el área de estudio y zonas aledañas</b>	<b>38</b>
<b>Figura 17. Fracción móvil en (mg/kg) de arsénico en suelos..</b>	<b>40</b>
<b>Figura 18. Fracción móvil en (mg/kg) de arsénico en suelos.</b>	<b>41</b>
<b>Figura 19. Mapa de concentración bioaccesible de plomo en suelo en el área de estudio y zonas aledañas.</b>	<b>44</b>

<b>Figura 20. Mapa de concentración bioaccesible de plomo en suelo en el área de estudio y zonas aledañas.</b>	<b>45</b>
<b>Figura 21. Mapa de concentración bioaccesible de cadmio en suelo en el área de estudio y zonas aledañas.</b>	<b>46</b>
<b>Figura 22. Mapa de concentración bioaccesible de cobre en suelo en el área de estudio y zonas aledañas.</b>	<b>47</b>
<b>Figura 23. Mapa de concentración bioaccesible de zinc en suelo en el área de estudio y zonas aledañas.</b>	<b>48</b>
<b>Figura 24. Comparación de la concentración total contra la distribución de los porcentajes bioaccesibles en Pb en suelos.</b>	<b>49</b>
<b>Figura 25. Comparación de la concentración total contra la distribución de los porcentajes bioaccesibles en As en suelos.</b>	<b>50</b>
<b>Figura 26. Comparación de la concentración total contra la distribución de los porcentajes bioaccesibles en Cd en suelos.</b>	<b>51</b>

## **CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN**

El acelerado crecimiento poblacional a nivel mundial y por consecuencia el incremento en las necesidades de materias primas para sustentar su desarrollo, sobre todo desde finales del Siglo XIX, han tenido un fuerte impacto en los ecosistemas naturales con efectos que van desde la pérdida de biodiversidad hasta modificaciones sustanciales de paisaje y acumulación de residuos.

A pesar de que se tenía conciencia de los impactos negativos que se estaban generando sobre el medio ambiente, esto no se tornó en preocupación hasta la segunda mitad del siglo XX, cuando, en palabras de Enrique Left (2004) “la naturaleza pasó de ser un objeto de trabajo y una materia prima, para convertirse en una condición, un potencial y un medio de producción”.

Dentro de todas estas actividades básicas para el desarrollo, la minería fue en sus inicios, una actividad puramente enfocada en extraer principalmente metales preciosos, pero con la revolución industrial, se transformó en una actividad integrada verticalmente, ahora conocida como industria minero-metalúrgica, en virtud de que para ser utilizados, los recursos minerales necesitan forzosamente de una transformación industrial (Savedra, 2008). La explotación del recurso mineral requiere de la creación de una infraestructura para su desarrollo que implica no solamente un territorio ocupado por las minas y plantas de beneficio del mineral, sino también un territorio donde se acumulan los residuos de la producción.

Las actividades minero-metalúrgicas pueden provocar daños ambientales en su historia productiva, en términos de contaminación del agua, del suelo, del aire, del deterioro de los recursos y de los ecosistemas (ODG, 2002). La causa de esta situación tiene que ver con la liberación al medio de importantes volúmenes de residuos sólidos, líquidos y gases que no son tratados y mucho menos, internalizados dentro de los costos ambientales de producción.

En México existen actualmente una gran cantidad de sitios contaminados debido principalmente a las actividades de la industria minera y petroquímica, además de la disposición clandestina y derrames de residuos peligrosos (Volke, 2002). Los metales pesados, por ejemplo, se han convertido en un tema de importancia tanto en el campo ambiental como en la salud pública. Los daños que causan son tan severos y en ocasiones tan ausentes de síntomas que las autoridades ambientales se preocupan por minimizar la exposición de la población a estos elementos tóxicos (Valdés, 1999).

Actualmente, las situaciones ambientales que preocupan a la sociedad son abordadas desde diferentes aristas y su común denominador es el entendimiento y la búsqueda de alternativas para mejorar la relación entre el ser humano y ambiente, sea desde el diagnóstico, la remediación, la prevención o la generación de nuevas perspectivas científicas.

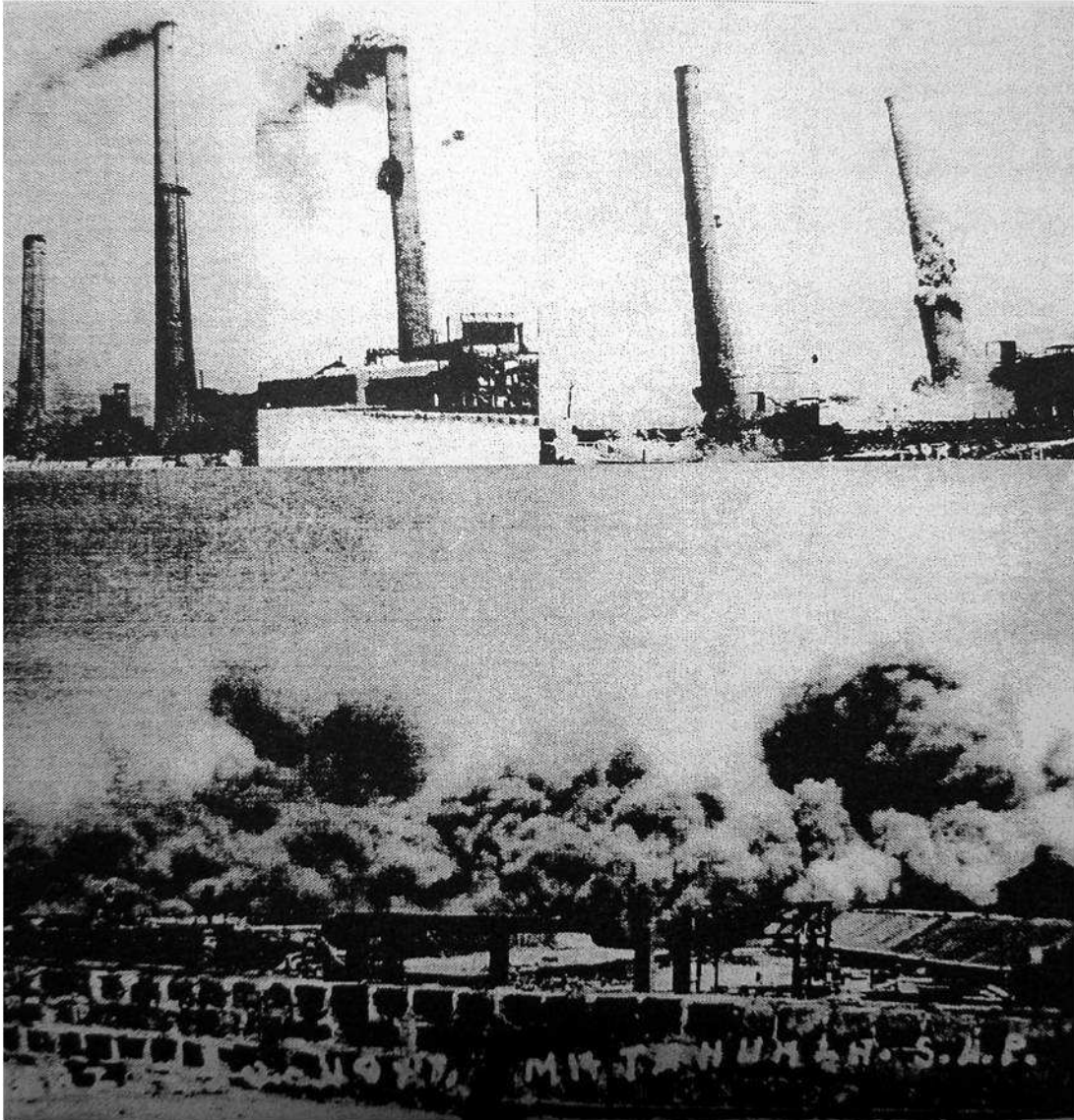
El desenvolvimiento histórico de la minería mexicana durante el siglo XX, fue el escenario temporal que desencadenó, en buena medida, las condiciones actuales de sitios minero-metalúrgicos impactados. Según Coll-Hurtado (2002), durante este siglo, el sector minero sufrió grandes oscilaciones en su productividad; la primera década se caracterizó por un gran auge minero, con minas en el norte, en las Sierras Madre, en el altiplano, en Guerrero y Oaxaca. En la década 1910-1921 la marcha ascendente se alteró, tanto a causa del propio movimiento armado, como a la situación internacional y a ciertos aspectos técnicos como la necesidad de innovar los sistemas de beneficio por la presencia creciente de sulfuros en los minerales extraídos.

Para 1945, pese a la recuperación transitoria después de los efectos del periodo revolucionario, la minería inició una caída vertiginosa; Al finalizar el conflicto, los mercados se colapsaron, al igual que los precios internacionales, y nuevamente se dio el cierre de minas y plantas de beneficio. A partir de la Segunda Guerra Mundial, cambia radicalmente el papel de la minería dentro de la

economía nacional, las políticas gubernamentales tendieron hacia la diversificación económica y se dio prioridad a la industrialización del país mediante la política de sustitución de importaciones y se impulsó la agricultura. De la minería, el plomo y el zinc conservaron un mercado importante debido a la industria del automóvil (Ibíd, 2002).

El caso motivo del presente estudio, no fue ajeno al contexto histórico del siglo XX. La región centro-norte del país experimentó distintos cambios a partir de 1880-1890 cuando aparecieron empresas fundidoras y compañías dirigidas a la extracción, caracterizadas por la aplicación de nuevas tecnologías y métodos para los procesos técnicos minero-metalúrgicos. (Gámez, 2001). La Compañía Metalúrgica Nacional de Matehuala, S.L.P., se planeó desde 1901 con el objetivo de hacer rentable el tratamiento de minerales cobrizos de baja ley que producían las minas de la región a través del sistema de flotación. La metalúrgica fue organizada por Manuel González y James A. Kilton, con un capital social de 500,000 dólares (Gámez, 2001).

Según María Nava (1997): *“En enero de 1905 la fundidora de metales se instaló en esta ciudad, en medio de un inusitado regocijo se inició la construcción del edificio de tan soñada metalurgia. Se inició primeramente con una fundición de 100 toneladas, y requirió una mayor, por la producción de carga en el partido de Catorce”*. Para 1910 y bajo la adquisición de la compañía ASARCO, Matehuala era reconocido por la fundición de plomo, plata y oro (Gámez, 2004). Finalmente y a fines de la primera mitad del siglo XX, con la caída de la minería, la planta fundidora es demolida y con ello, el sitio junto con los residuos derivados de sus actividades son abandonados, representando una potencial fuente de contaminación. (Figura 1).



**Figura 1. Proceso de demolición de la chimenea de la Fundidora Asarco.  
(Nava,1997)**

## **CAPITULO 2. MARCO CONCEPTUAL**

### **2.1. PROCESO DE FUNDICIÓN**

El proceso de transformación de un metal desde su origen en el yacimiento hasta que este queda listo para su uso industrial puede dividirse en dos etapas: la fase extractiva y la de refinación; en la primera, se lleva a cabo la extracción del mineral de interés del yacimiento, para posteriormente realizarle diferentes procesos, tales como trituración, molienda y concentración. La segunda etapa es muy importante, ya que después del tratamiento que se le da al metal en la primera fase, este todavía contiene impurezas debido a que se encuentra en forma de combinaciones químicas frecuentemente complejas, y es en esta etapa donde se lleva a cabo la recuperación de los metales contenidos en los concentrados minerales, eliminando dichas impurezas para producir un metal tan puro como sea posible de manera que este tenga un valor económico y pueda ser utilizado por el hombre.

Históricamente, el proceso más utilizado para esta última fase fue el de fundición, el cual se refiere a la obtención de los metales a partir de sus óxidos o sulfuros mediante el uso de calor, estos procesos son conocidos como pirometalúrgicos, y consisten en la obtención de los metales mediante la destrucción de la unión de enlaces entre el oxígeno y/o azufre y el metal, el cual puede ser muy débil o muy fuerte (SNMPE, 2010). El principio que se utiliza se basa en el hecho de que diferentes elementos se redistribuyen de manera distinta entre distintas fases y que estas fases pueden separarse por medios físicos (Terkel, 1987). Para optimizar este proceso, normalmente se adicionan sustancias que disminuyen las temperaturas a las que las sustancias de interés cambian de estado (fundentes). Actualmente en la mayoría de los casos, este proceso está siendo sustituido por procesos hidrometalúrgicos.

En las fundiciones, el mineral es fundido en hornos, los cuales varían mucho en su diseño y capacidad. El tipo de horno usado para un proceso de fundición queda determinado por los siguientes factores: (Higgins, 1963)



- Necesidad de fundir la aleación tan rápidamente como sea posible y elevarlo a la temperatura de vaciado requerida.
- Necesidad de mantener tanto la pureza de la carga como la precisión de su composición.
- La producción requerida del horno.
- El costo de operación del horno.

Los hornos, al igual que el resto de las actividades mineras, durante su operación generan tanto emisiones en forma de gases y polvos, así como residuos de los procesos (lodos y escorias), los cuales deben ser dispuestos de manera segura para que no representen un riesgo para los ecosistemas circundantes, durante y post-operación.

Cuando una compañía fundidora que ha dejado de operar abandona los terrenos que ocuparon durante su funcionamiento con residuos provenientes de los procesos y sus emisiones, pueden ocasionar varios problemas no solo de impacto ambiental, sino también toxicológicos, aun después de varios años de inactividad ya que son fuentes importantes de elementos potencialmente tóxicos (EPT), como: As, Pb, Cd, Zn, Cu, entre otros, los cuales no sufren una atenuación natural en sus concentraciones y éstas pueden en cambio, mantenerse por cientos o miles de años (Klukanová y Rapant, 1999; Leblanc y col., 2000; Stuben y col., 2001). En general, estos lugares derivados de actividades metalúrgicas con acumulaciones de residuos, los cuales no han sido debidamente restaurados, son conocidos como pasivos ambientales metalúrgicos.

## **2.2. PASIVOS AMBIENTALES Y PASIVOS AMBIENTALES METALÚRGICOS**

### **2.2.1. Pasivos ambientales**

Un pasivo ambiental se puede definir como la suma de los daños no compensados producidos por una empresa al medio ambiente a lo largo de su historia (Russi y Martínez, 2002), producto de las actividades que han desarrollado, por tal motivo se considera como una deuda que las empresas dejan a la comunidad donde operaron.

En México, de acuerdo a la legislación ambiental vigente, se considera pasivo ambiental a un sitio, cuando el suelo, subsuelo y acuíferos fueron contaminados por la liberación de materiales o residuos peligrosos, que no fueron remediados oportunamente para impedir la dispersión de contaminantes, y que implican una obligación de remediación (DOF, 2003).

### **2.2.2. Pasivos ambientales mineros.**

Son instalaciones, efluentes, emisiones, restos o depósitos de residuos producidos por operaciones mineras, que han sido abandonados o se encuentran inactivos y que constituyen un riesgo permanente y potencial para la salud de la población, el ecosistema circundante y la propiedad (Yupari, 2005).

### **2.2.3. Pasivos ambientales metalúrgicos.**

Hasta el momento no existe una definición en la literatura de pasivo ambiental metalúrgico, pero existen diferentes referencias del tema, y se ha podido componer una, de la información que se ha compilado de la literatura. De esta manera se propone definir a un pasivo ambiental metalúrgico, cuando el suelo, subsuelo y acuíferos han sido contaminados, a causa de las instalaciones, efluentes, emisiones, restos o depósitos de residuos producidos por procesos de extracción, recuperación y/o refinación de metales, tales como procesos de fundición o extracción hidrometalúrgica, y que en la actualidad se encuentran abandonados o inactivos, y que constituyen un riesgo permanente y potencial para la salud de la población, el ecosistema circundante y la propiedad.

## **2.3. PASIVOS AMBIENTALES EN MÉXICO**

Dado que México es un país con una larga historia minera, es común encontrar sitios históricos donde se llevaron a cabo actividades mineras y/o metalúrgicas durante varias décadas o hasta por siglos, generando una gran cantidad de residuos cuya disposición careció de un sistema de control y prevención de la contaminación y de adecuados planes de restauración. Esto condujo a la acumulación de pasivos ambientales que cubrieron extensas áreas.

Las causas que contribuyeron a que se contaminaran y abandonaran los sitios fueron principalmente la carencia antes de 2004 y en particular antes de 1988 de un marco regulativo en las siguientes materias:

- Remediación de sitios contaminados.
- Responsabilidad por la reparación de daños y la remediación.
- Avisos y responsabilidades antes y durante el cierre de operaciones.
- Control sobre las transferencias (compra-venta) de sitios contaminados.
- El cierre de operaciones y actividades. (SEMARNAT, 2007)

Esto llevó a que las empresas después del cierre de operaciones abandonaran los sitios contaminados con residuos sin haberlos remediado.

Actualmente, el Sistema Informático de Sitios Contaminados (SISCO) en su etapa inicial, tiene registrados 297 sitios considerados como pasivos ambientales (SEMARNAT, 2007). Sin embargo, este dato puede cambiar cuando se realice la actualización de la información después de implementar el SISCO en las 32 entidades federativas.

En la Tabla 1 1 se muestra un inventario con los tipos de residuos peligrosos que se encuentran como principales contaminantes en sitios abandonados en varios Estados del País. Es importante mencionar que los metales pesados ocupan el primer lugar entre los residuos peligrosos encontrados, siendo el Pb el más común de los metales pesados. (Volke, et al., 2005).

**Tabla 1. Tipos de residuos peligrosos que se encuentran como principales contaminantes en sitios abandonados en varias entidades federativas.**

<b>Estado</b>	<b>Principales residuos*</b>
Baja California Norte	Aceites, metales, polvo de fundición, solventes
Baja California Sur	Escorias de fundición, jales
Campeche	Aceites, lodos de perforación
Chiapas	Hidrocarburos, plaguicidas, solventes
Chihuahua	Aceites, hidrocarburos, químicos
Coahuila	Aceites, hidrocarburos, jales, metales, químicos
Durango	Hidrocarburos, insecticidas
Estado de México	Aceites, escorias de fundición, químicos
Guanajuato	Aceites, escorias de fundición, lodos, metales, compuestos organoclorados
Hidalgo	Escorias de fundición, pinturas
Jalisco	Diesel y combustible, baterías, lodos, químicos
Nayarit	Hidrocarburos, jales
Nuevo León	Aceites, cianuros, escorias de fundición, hidrocarburos, metales
San Luis Potosí	Asbesto, escorias de fundición, lodos, metales, pinturas
Sinaloa	Agroquímicos
Tamaulipas	Aceites, escorias de fundición, químicos
Veracruz	Azufre, hidrocarburos
Zacatecas	Jales, metales, químicos

No se mencionan residuos biológico-infecciosos  
 Fuente: Volke y Velasco, 2002.

Como puede observarse en la Tabla 1, la contaminación de suelos por metales y escorias es un problema persistente en muchos sitios del territorio, siendo los procesos de fundición uno de los principales generadores de estos materiales.

Cabe mencionar que la mayoría de estos pasivos ambientales no han sido evaluados ni remediados, ya que no se tiene la información técnica necesaria del sitio (magnitud, tipo y concentración de contaminantes) que permita establecer metodologías y estrategias para apoyar la toma de decisiones previas a una remediación.

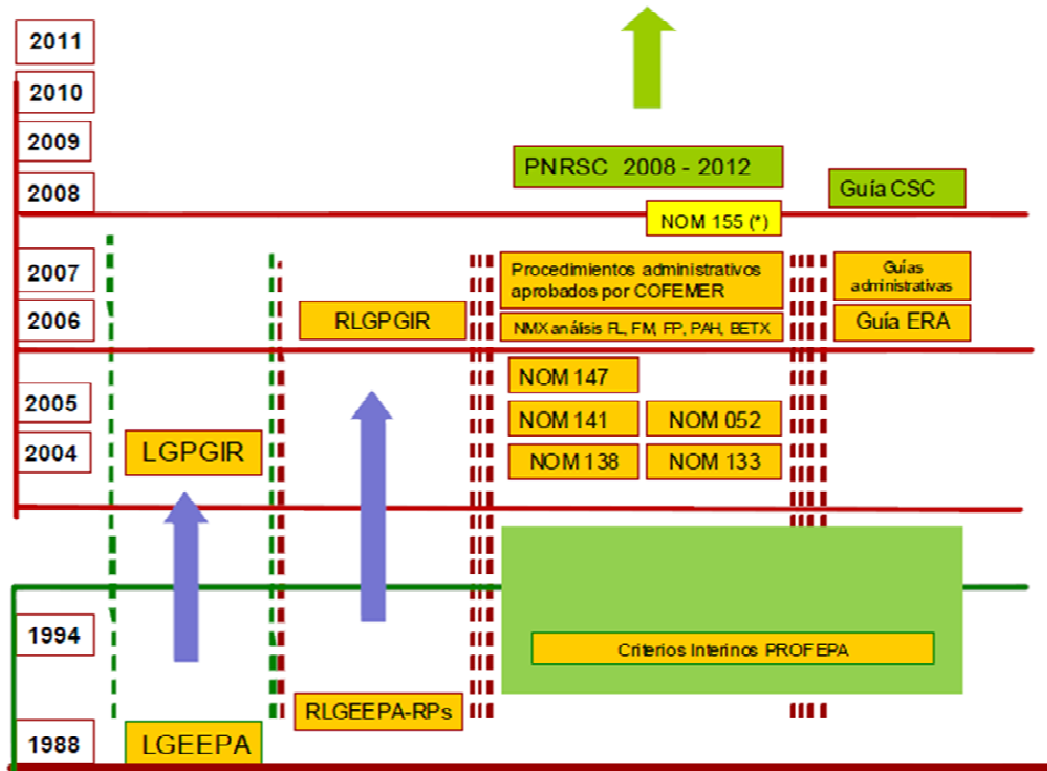
## **2.4. NORMATIVA**

Muchas veces, la restauración de los pasivos ambientales resulta complicada, debido a la falta de identificación de responsables, la falta de desarrollo tecnológico para su recuperación y en muchos casos porque no existe la legislación adecuada que regule estos sitios.

En México se ha estado trabajando para crear normas y reglamentos que regulen las actividades minero-metalúrgicas, para obligar a las empresas a implementar acciones de evaluación y remediación de sus residuos, mientras se encuentren activas y después del cierre de operaciones. En la Figura 2, se muestra los avances que ha tenido México en el marco jurídico para controlar este tipo de actividades y para evitar que se sigan generando pasivos ambientales metalúrgicos.

Actualmente, se creó el Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados (PNRSC) con el objetivo de identificar el número de sitios contaminados en el País, a través del Sistema Informático de sitios Contaminados (SISCO), el cual, en su etapa inicial ya tiene registrado sitios considerados como pasivos ambientales, tal y como se mencionó anteriormente; además de crear las bases técnicas para la un diseño adecuado de los planes de remediación de sitios contaminados.

Esto implica la necesidad de estudios previos para planificar las medidas técnicas a llevar a cabo en cada caso concreto. Por esta razón, es imprescindible contar con metodologías costo-efectivas de acuerdo a cada caso en específico.



(\*) NOM-155-SEMARNAT-2007 (Lixiviación de oro y plata, próxima a publicarse).

**Figura 2. Avances en el marco jurídico en el periodo 1988-2012. (SEMARNAT,2007)**

Dentro de los avances logrados en el aspecto normativo, cabe mencionar la Norma Oficial Mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004), que es la que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico y metales pesados (DOF, 2007). Sin duda, esta norma es clave para tomar decisiones enfocadas a la limpieza de suelos contaminados por metales.

## **2.5. OBJETIVOS**

### **2.5.1. Objetivo General**

En el presente trabajo se plantea evaluar la situación actual del predio donde se localizaba la Fundidora ASARCO en Matehuala, desde la perspectiva de un pasivo ambiental metalúrgico (PAM), para identificar si existe la necesidad de tomar medidas para la remediación del sitio y/o protección a la población.

### **2.5.2. Objetivos específicos**

- Determinar los niveles de elementos potencialmente tóxicos (As, Pb, Cd, Cu y Zn) en suelos y escorias y su distribución en el área de estudio.
- Determinar el potencial de movilización y bioaccesibilidad de los elementos potencialmente tóxicos (As, Pb, Cd, Cu y Zn) en el sitio de estudio, con el fin de identificar si representan un peligro para el entorno.

## **CAPITULO 3. AREA DE ESTUDIO**

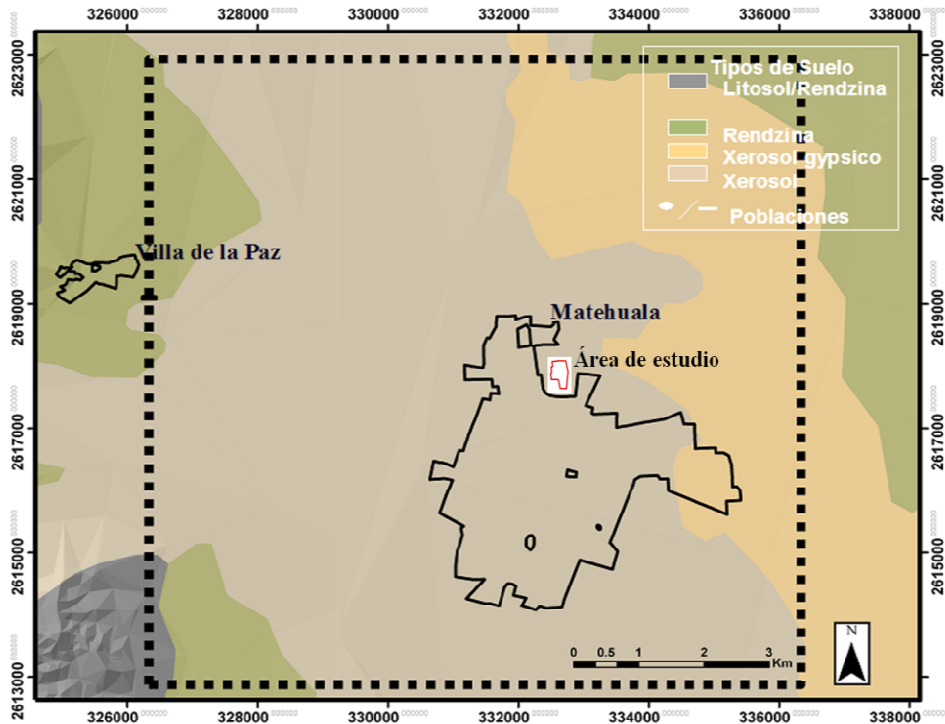
### **3.1. DESCRIPCION GENERAL**

El municipio de Matehuala se encuentra en el extremo Noreste del Estado de San Luis Potosí, en el altiplano potosino; colinda al norte con los municipios de Villa de la Paz, Cedral y el Estado de Nuevo León, al este con el Estado de Nuevo León, al sur con el Estado de Nuevo León y los municipios de Guadalcázar y Villa de Guadalupe, y al oeste con los municipios de Villa de Guadalupe y Villa de la Paz (INEGI, 2000).

El clima predominante es seco semi cálido (BSh) en el 75.14% de la superficie municipal. En la parte extrema noroeste, tiene una pequeña franja de clima seco templado. La temperatura media anual es de 19.7°C y una precipitación media anual de 515.2 mm. La temporada de lluvias es de junio a septiembre con una precipitación promedio en este período de 300 mm.

En la región Matehuala-Villa de la Paz, los vientos soplan principalmente en dirección Sur-Norte y Noroeste-Sureste. No existen datos recabados de la intensidad de vientos, sin embargo, es reconocido la existencia de fuertes vientos procedentes tanto del Sur como del Norte durante los meses de enero y febrero (Razo y col., 2004). El tipo de suelo predominante de la zona es Xerosol (INEGI, 2000).



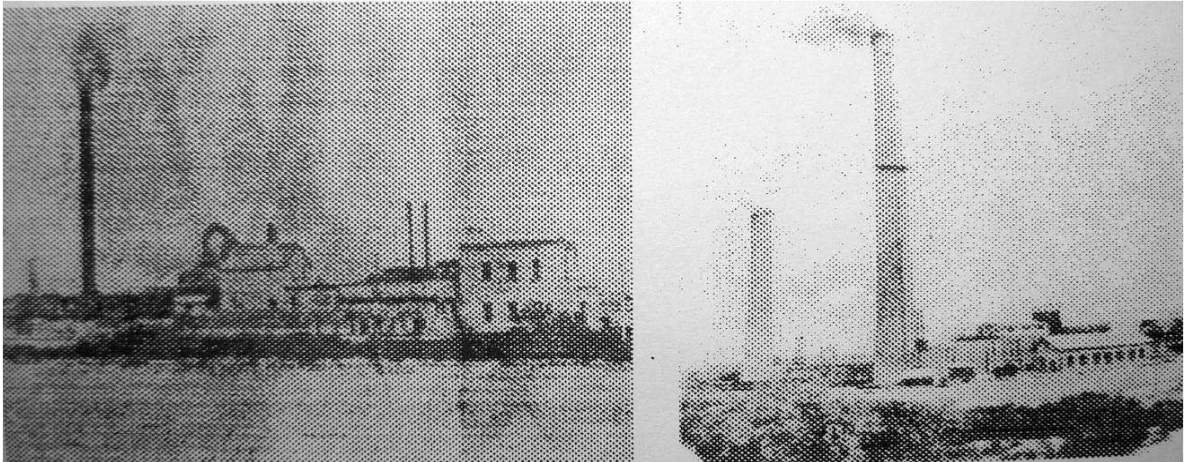


**Figura 3. Tipo de suelo presente en el área de estudio.**

### **3.2. ASPECTOS HISTORICOS EN TORNO A LA ACTIVIDAD MINERA Y DE FUNDICION**

En los municipios de Villa de la Paz y Matehuala se localiza el distrito minero Santa María de la Paz, donde por más de 200 años se han realizado actividades minero-metalúrgicas. Además de ello, a principios del siglo XX al norte de Matehuala se estableció una fundición que perteneció a la compañía (Figura 4) donde, durante 43 años (1905-1948), se procesó mineral, preponderantemente procedente del vecino municipio de Villa de la Paz para la obtención de plomo, plata, cobre y oro, principalmente, (Gámez, 2004). Estas actividades, a lo largo de la historia han generando volúmenes de residuos mineros y de fundición, que han sido acumulados en las cercanías de Villa de la Paz (residuos mineros denominados Jales) y Matehuala (residuos de fundición denominados escorias), sin un debido control para evitar su dispersión hacia el ambiente. Ante esta falta de previsión, los agentes meteóricos (viento, lluvia) han dispersado estos residuos, provocando que extensas áreas de suelos urbanos y rurales se encuentren

contaminadas por elementos potencialmente tóxicos (As, Pb, Cd, Cu y Zn) (Razo, 2006).



**Figura 4. Fundición establecida en Matehuala perteneciente a la compañía ASARCO (Nava, 1997)**

En el estudio señalado, se determinó la extensión de la contaminación por As y Pb en los márgenes N y E de la ciudad de Matehuala. En el área Norte de Matehuala, se observó un patrón de dispersión de estos elementos en dirección NE, E y SE. Las potenciales fuentes de contaminación por vientos que fueron identificadas, son las presas de jales para el área de Villa de la Paz; el impacto por la acumulación de jales transportados a través del arroyo “La Paz” y las antiguas emisiones de la fundición en el área de Matehuala, (Razo, 2006).

Esta fundición, durante el tiempo que estuvo activa generó una gran cantidad de residuos, conocidos comúnmente como escorias, con una composición química aproximada de: 40% SiO<sub>2</sub>, 20% FeO, 21% CaO, 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2% K<sub>2</sub>O, 1% MgO, 1% MnO, 3% Zn, 0.5% Pb, 0.4% As, 0.2% Cu y 0.2% Ba (Manz y Castro, 1997) y que fueron depositados en las inmediaciones de la fundición. Pruebas de movilidad con soluciones a diferentes pH realizadas en las escorias demostró que la movilidad de arsénico aumenta conforme el pH se vuelve más ácido: desde 2.3 mg/kg a un pH 5.4 con una solución de agua de lluvia natural, hasta 30.4 mg/kg con una solución 1M de nitrato de amonio (Manz y Castro, 1997).

Un impacto más localizado en el área donde se ubicó la fundición ASARCO, se observó en el sitio donde se localizó la chimenea principal de la fundición. El análisis químico de una muestra de suelo reveló concentraciones de 26,705 mg/kg As, 3,663 mg/kg Pb, 1,435 mg/kg Cd, 1,948 mg/kg Cu, y 13,067 mg/kg Zn; que son las concentraciones más elevadas de As, Cd y Zn que se hayan reportado en el área de estudio (Razo, 2006).

Con base en los antecedentes descritos, el terreno donde operó la fundidora puede ser considerado como un pasivo ambiental metalúrgico ya que es una fuente importante de contaminación por EPT's. Sin embargo, no se ha realizado un estudio a detalle del sitio que brinde la información necesaria de las condiciones en las que se encuentra, ni de los niveles de EPT's que existan en todo el terreno.

Por tal motivo, se realizó un muestreo en el área donde operaba la fundidora; esto se llevó a cabo desde el punto de vista de un pasivo ambiental metalúrgico. El sitio se delimitó tomando en cuenta las áreas que se encontraban de libre acceso. El área de estudio cuenta con una superficie aproximada de 46 hectáreas (Figura 5). Sumado a esto, en la colonia Obrera y la colonia El Llano localizadas al sur y norte del área de estudio respectivamente, también se realizaron puntos de muestreo para ver un posible impacto provocado por este pasivo ambiental metalúrgico, cabe mencionar que estas 2 zonas no están considerados como PAM, pero son de interés dado que el crecimiento de la mancha urbana a llevado a urbanizar estas dos áreas y planteando en un futuro la posibilidad de convertir el terreno de la fundición en un área de uso urbano

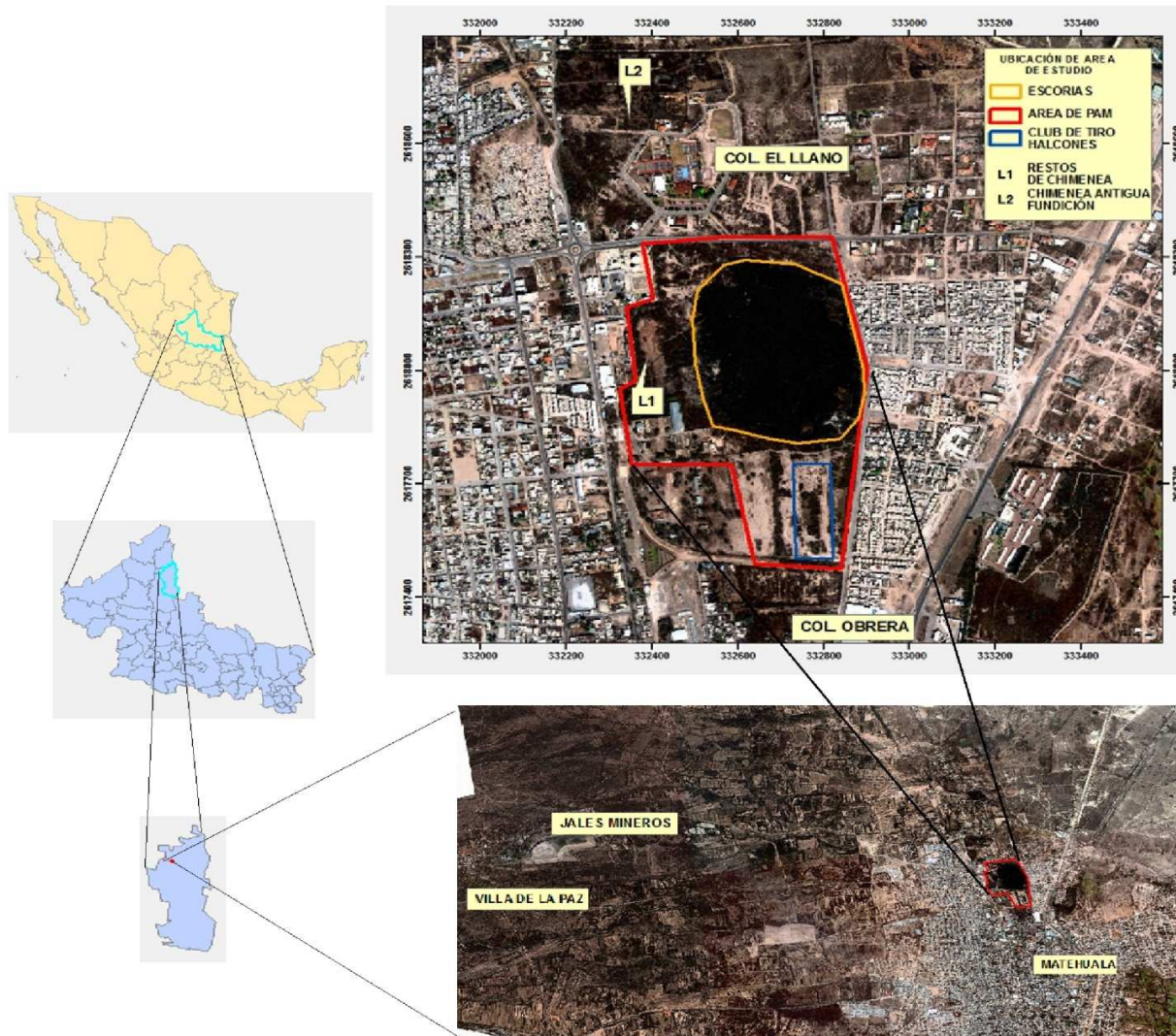


Figura 5. Ubicación del sitio de estudio.

## **CAPITULO 4. METODOLOGÍA.**

La metodología puesta en práctica durante el curso de la presente investigación comprendió desde el diseño de muestreo, manejo de muestras, así como análisis realizados y descripción de resultados.

### **4.1. MUESTREO**

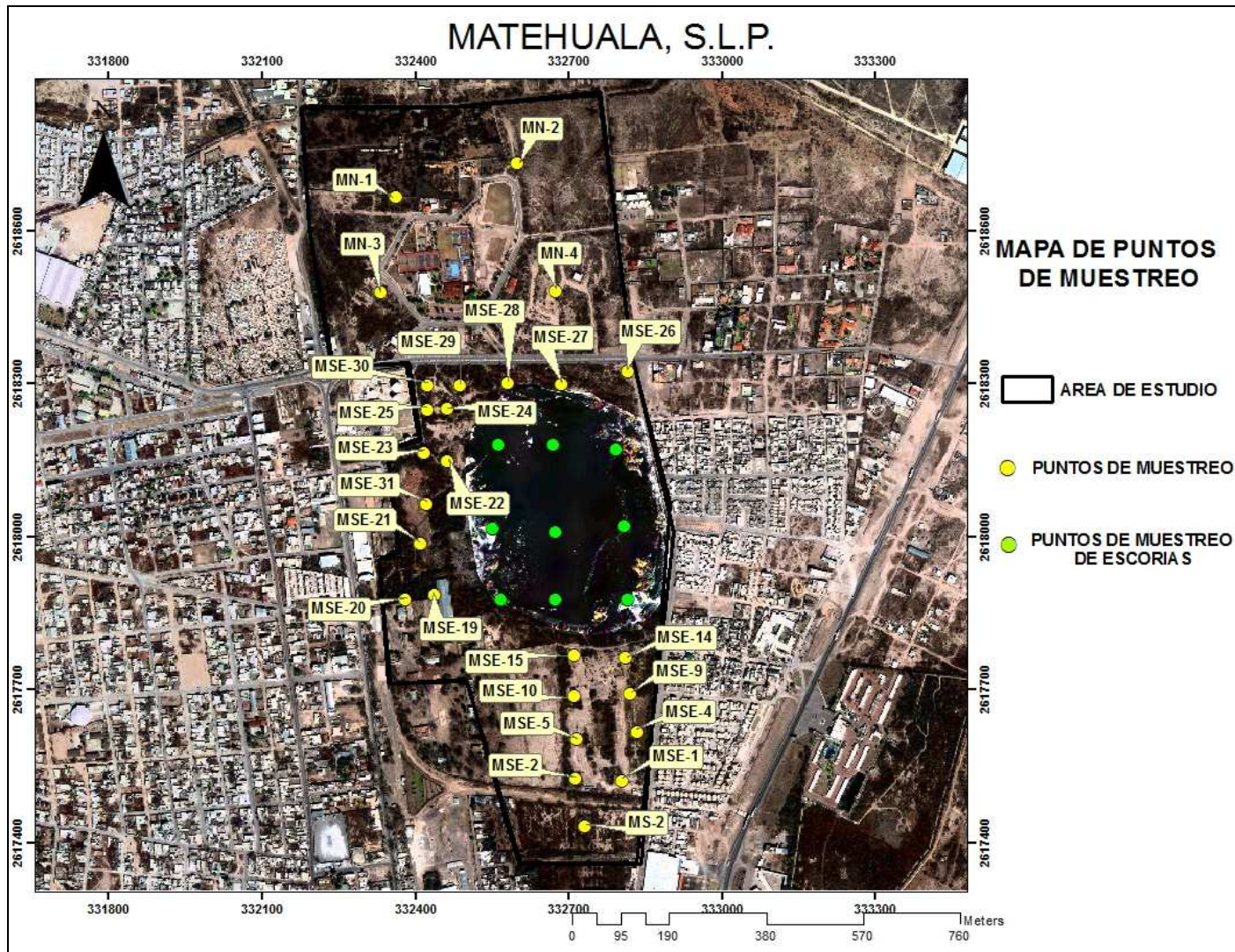
Se realizó un muestreo de suelo superficial y de escorias, en el área de estudio para el análisis de los EPT a estudiar en este trabajo (As, Pb, Cd, Cu y Zn). La distribución de los puntos de muestreo se fundamentó en un diseño sistemático, el cual se basa en un patrón geométrico específico donde las muestras son tomadas a intervalos regulares a lo largo de ese patrón (NMX-AA-132-SCFI-2006).

El muestreo sistemático permite establecer que las muestras están distribuidas en toda el área de estudio de manera idéntica e independiente para su muestreo, pero conservando una dependencia espacial en función al fenómeno estudiado, en este caso concentraciones de contaminantes (Brus y Gruijter, 1997).

Se estableció una densidad de puntos de muestreo suficiente, de acuerdo al área total de estudio, que permitió definir patrones espaciales de distribución de los contaminantes, que a su vez mejora la aplicabilidad de los estudios geoestadísticos y garantizó así cubrir en su totalidad el área de trabajo. También se tomaron muestras representativas de suelo a diferentes profundidades para valorar la posible migración vertical de los contaminantes.

#### **4.1.1. Suelo superficial.**

Se recolectaron 26 muestras de suelo superficial (0-5 cm) a intervalos de 100 m aproximadamente, de las cuales 21 se realizaron en el predio donde se encontraba la fundidora y 5 muestras distribuidas en las colonias Obrera y El Llano aledañas al sitio (Figura 6).



**Figura 6. Mapa de puntos de muestreo realizados en suelo y escoria.**

Para tomar la muestra superficial se dibujó sobre el suelo un cuadro de 1x1 m (Figura 7), de la cual se obtuvo la muestra, se excavó con una pica y una pala de acero inoxidable en los primeros 5 cm de profundidad, el material colectado se cuarteó para obtener una muestra representativa, posteriormente cada muestra se recolectó con un cucharón de acero inoxidable y se guardaron en bolsas de plástico gruesas y se etiquetaron para su identificación. Al mismo tiempo de recolección de muestras, se llenó la hoja de campo con las características del sitio, su ubicación geográfica y fecha. Previo a la toma de muestra se tomaron fotografías del sitio de muestreo con su clave correspondiente. La localización geográfica de cada punto de muestreo se registró en coordenadas UTM utilizando un sistema de posicionamiento global (GPS).



**Figura 7. Área de muestreo de 1 x 1 metro.**

#### **4.1.2. Muestreo de escorias.**

Se realizaron 9 puntos de muestreo superficial en escorias. Para la ubicación de estos puntos se diseñó un muestreo equidistante. El método de muestreo fue similar al empleado en el muestreo de suelo superficial, tratando de obtener los primeros 5 cm de escorias.

#### **4.1.3. Preparación de muestras.**

Las muestras de suelo fueron secadas en estufa eléctrica a 30°C durante 2 días, para posteriormente ser disgregadas y tamizadas a < 2mm para el análisis químico y <250µm para las pruebas de bioaccesibilidad. Por otra parte, las escorias fueron pulverizadas para su posterior análisis.

#### **4.2. ANÁLISIS QUÍMICO**

Para el análisis químico se seleccionó el laboratorio Actlabs, Canadá, ya que cuenta con certificaciones de calidad internacional (CAN-P-1579, acreditación para análisis de minerales). El método para digerir las muestras de suelo que se utilizó fue el de digestión total-recuperable (o parcial), que consiste en una extracción que usa convencionalmente HNO<sub>3</sub> concentrado o una mezcla de HCl y HNO<sub>3</sub> concentrados (agua regia). Esta técnica da origen a las llamadas “líneas base ambientales” ya que a diferencia de la digestión total representa únicamente las concentraciones geodisponibles al ambiente bajo condiciones extremas (Tarvainen and Kallio, 2002), estas concentraciones son importantes, ya que representan la máxima concentración que se puede liberar bajo condiciones ambientales y, en consecuencia, transportarse y convertirse en un potencial contaminante (Russi y Martínez, 2002). La técnica de digestión es equivalente al método EPA-3051, establecido para extraer la fracción total recuperable de metales. La digestión de escorias se realizó por el método de fusión por metaborato de litio.

Para el análisis de la concentración total-recuperable de los EPT en las muestras de suelo y las digestiones de las escorias se utilizó la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) por sus siglas en inglés), el cual es el método idóneo para estudios ambientales debido a su gran sensibilidad y bajos límites de detección, que permite detectar con alta certidumbre ligeras variaciones de concentración entre muestras contiguas.



### 4.3. PRUEBAS DE MOVILIDAD.

Con el fin de estimar la movilidad de los metales en suelo, una vez que entran en contacto con soluciones naturales, se realizaron pruebas de acuerdo a técnicas ya establecidas, siguiendo la que recomienda la norma NOM-147-SEMARNAT-SS1-2004, que corresponde al Método ASTM D3987. Este método establece la extracción de metales a partir de residuos sólidos minerales con una solución que simula al agua meteórica (pH 5.5 ajustado con  $\text{CO}_2$ ). Esta prueba se realizó poniendo en contacto 25 grs. de muestra con 500 ml de solución durante 18 horas en un agitador rotatorio vertical, se registró el pH al inicio, al final de la prueba y después de filtrar la solución.



Figura 8. Equipo donde se realiza la prueba de movilidad

### 4.4. BIOACCESIBILIDAD

La bioaccesibilidad es un indicador de la biodisponibilidad en humanos a través del diagnóstico de la extracción de elementos solubles en condiciones que

semejan el tracto gastrointestinal. Esta prueba solo se realizó para las muestras de suelo superficial y no para las de perfiles ya que es la porción de suelo con la que más fácilmente puede entrar en contacto el ser humano. Se usa la fracción del tamaño de < 250  $\mu\text{m}$  porque ese tamaño de partícula es representativo de la que se adhiere en las manos de los niños (DOF, 2007).

#### **4.5. CONTROL DE CALIDAD.**

##### **4.5.1. Precisión.**

El propósito de implementar procedimientos de control de calidad es el de identificar y minimizar los errores de muestreo y analíticos, para de esta forma permitir la correcta detección de variaciones geoquímicas atribuibles a la zona de estudio. Para estimar las fuentes de error aleatorio se tomó aproximadamente un 10% de duplicados de campo de las muestras recolectadas (Chipres, 2008).

Por otra parte, para evaluar la precisión de los resultados analíticos, las pruebas se realizaron por duplicado en todas las muestras de suelo y para las diferentes pruebas de laboratorio (movilidad, bioaccesibilidad). Para evaluar la precisión de los métodos analíticos empleados, se analizaron duplicados de muestras al azar, manejados como muestras independientes a partir del cuarteo e identificadas aleatoriamente dentro del lote. Posteriormente se estimó la diferencia de porcentaje relativa (RPD) entre duplicados, con el criterio de que su valor no superara un límite del 20% (Chirenje et al., 2001). Este criterio se cumplió para los elementos de interés en este trabajo, como se puede observar en la tabla 2.

**Tabla 2. Diferencia de porcentaje relativa entre duplicados analíticos. El criterio de aceptación para la precisión se estableció en <20%.**

<b>ELEMENTO</b>	<b>RPD</b>
Cu	3.9
Zn	4.2
As	4.5
Cd	3.3
Pb	5.6

#### 4.5.2. Exactitud.

La exactitud se evaluó mediante el empleo del material estándar de referencia SRM 2710, obtenido del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) de los Estados Unidos. Este estándar fue incluido aleatoriamente para cada lote de muestras (aproximadamente 10% del total de muestras). El porcentaje de recuperación por agua regia fue aceptable para los elementos de interés (Tabla 3), con base al criterio establecido de  $\pm 20\%$  (Chen, 1997).

**Tabla 3. Porcentajes de recuperación para el NIST 2710**

<b>ELEMENTO</b>	<b>RECUPERACION (%)</b>
As	97.5
Cu	90.0
Cd	85.0
Zn	77.9
Pb	79.9

#### 4.6. GENERACIÓN DE MAPAS DE ISO-CONCENTRACION

Toda la información generada en el presente estudio se integró en bases de datos digitales agrupados por concentraciones y tipo de contaminante, para poder representarla en un sistema de información geográfica (SIG), para crear una base de datos analítica, descriptiva y georeferenciada espacialmente, que facilite el manejo de la información. Para ello se empleó el software ArcView 9.3.

El método de interpolación que se utilizó fue el IDW (inverse distance weighted) ya que este método implementa explícitamente el supuesto de que las cosas que están cerca unos de otros son más parecidos que los que están más alejados. Por lo tanto, los valores de medición más cercana al lugar de predicción tendrán más influencia en el valor previsto que los más alejados. Por lo tanto, IDW asume que cada punto medido tiene una influencia local que disminuye con la distancia (ESRI, 2004).

## **CAPITULO 5. RESULTADOS**

El objetivo de este capítulo presentar e interpretar los resultados obtenidos en esta investigación para las pruebas que fueron desarrolladas, dicha descripción de los resultados se realizó en tres etapas, las cuales fueron clasificadas con base en las pruebas realizadas y en los objetivos que se buscan cumplir en este trabajo.

### **5.1. ESCORIAS**

#### **5.1.1. Concentración total de los EPT en escorias en el pasivo metalúrgico de Matehuala.**

Se realizaron nueve puntos de muestreo superficial en las escorias para conocer al igual que el suelo, la concentración total de los EPT seleccionados. En la tabla 4 se muestran los resultados para los EPT analizados, sin embargo, el Cadmio, debido a que es usado como un estándar interno para el método de preparación que se usó y este se agrega a la hora de la fusión (Actlabs,2010) el laboratorio no lo reporta ya que de esta manera el resultado no es representativo del área de estudio. Cabe mencionar que en el caso del zinc, la linealidad de la calibración utilizada es  $< 10,000$  mg/kg, por lo que las concentraciones reportadas se indican solamente como mayor a 10,000 mg/kg.

Las estadísticas descriptivas de las escorias se muestran en la tabla 5, la cual muestra los resultados de estos puntos de muestreo, para el caso del zinc no se calcularon las estadísticas descriptivas ya que no hay una diferencia entre los resultados de cada punto.

A diferencia del muestreo de suelos, la representación espacial se realizó de manera puntual debido a que la densidad de muestreo es muy pequeña y por lo tanto la cantidad de muestras interpolables es pequeña y no es posible realizar mapas de iso-concentración confiables, tampoco se realizó mapa de puntos de las concentraciones de zinc, ya que no existe diferencia en las concentraciones de los puntos muestreados. Los mapas puntuales realizados se presentan en las figuras 9 a la 11 para las concentraciones totales de los tres elementos analizados.

En la figura 9 se observan los resultados obtenidos para la concentración total de plomo. Las concentraciones totales obtenidas variaron entre 1,200 y 5,110 mg/kg, siendo el punto ubicado en el centro de la malla el que presentó la mayor concentración.

**Tabla 4. Resultados de concentración total en mg/kg para los EPT analizados en escorias**

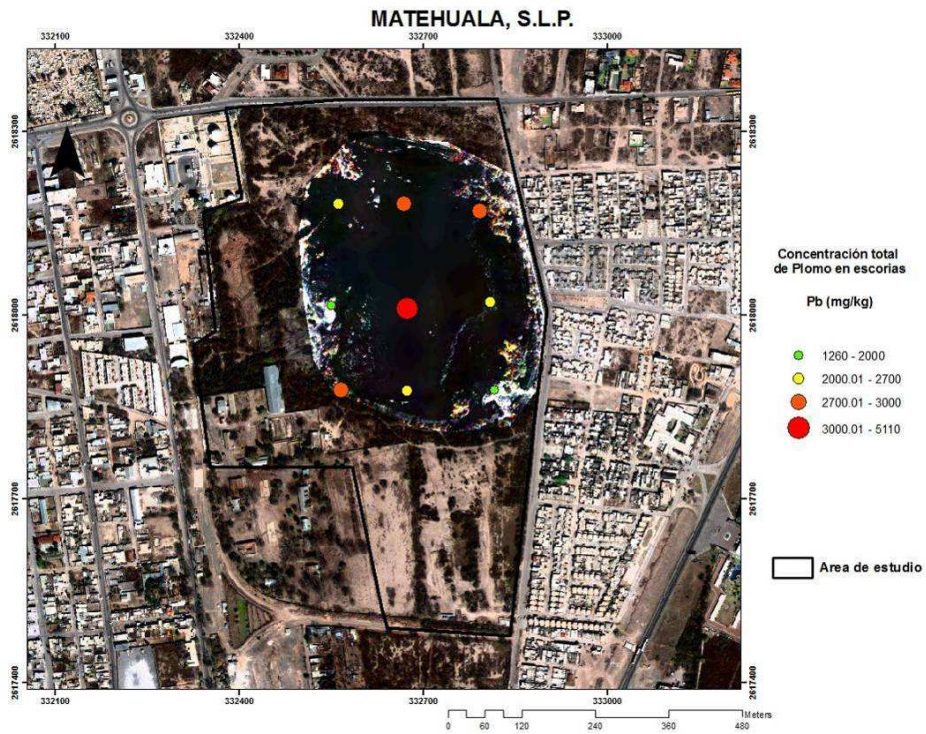
MUESTRA	Cobre	Zinc	Arsénico	Plomo
ME-1	2100	>10000	1000	1830
ME-2	2010	>10000	576	2530
ME-3	1530	>10000	1240	2790
ME-4	1440	>10000	697	2020
ME-5	1550	>10000	1570	5110
ME-6	2370	>10000	1290	1260
ME-7	1960	>10000	1840	3000
ME-8	1230	>10000	1040	2710
ME-9	1400	>10000	863	2530

**Tabla 5. Estadísticas descriptivas de concentración total de las muestras de escorias.**

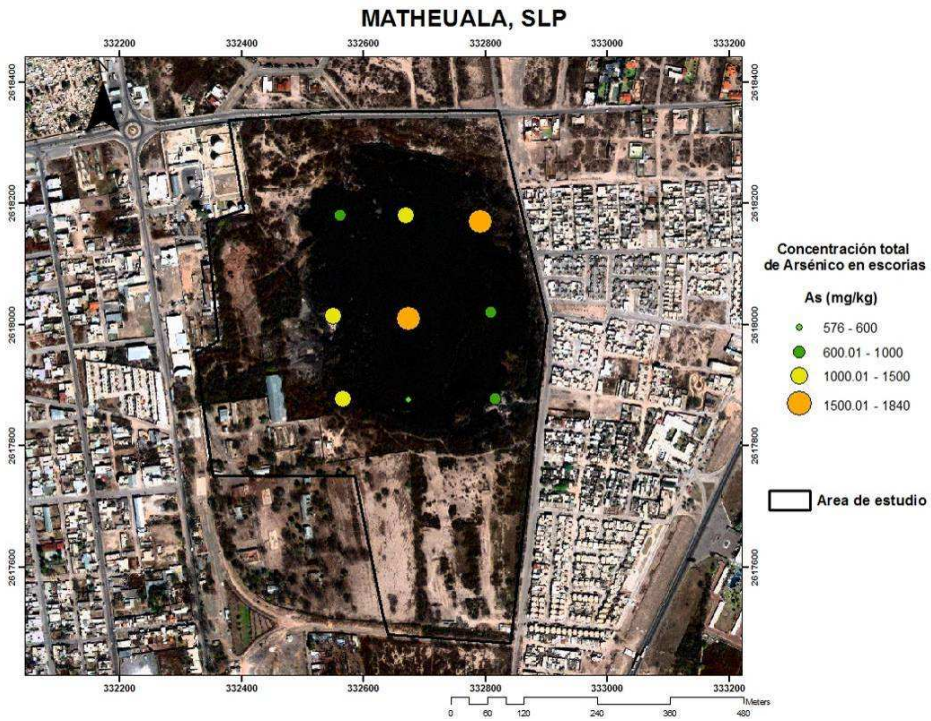
ELEMENTO	N	MEDIA	MEDIANA	MINIMO	MAXIMO	DESV EST.
COBRE	9	1732.22	1550.00	1230.00	2370.00	386.192
ARSENICO	9	1124.00	1040.00	576.00	1840.00	407.089
PLOMO	9	2642.22	2530.00	1260.00	5110.00	1073.950

La concentración total de arsénico en escorias se puede observar en la figura 10, este elemento presenta concentraciones entre 200 y 500 mg/kg, siendo el punto central uno de los que presentan concentración más alta, coincidiendo con el plomo.

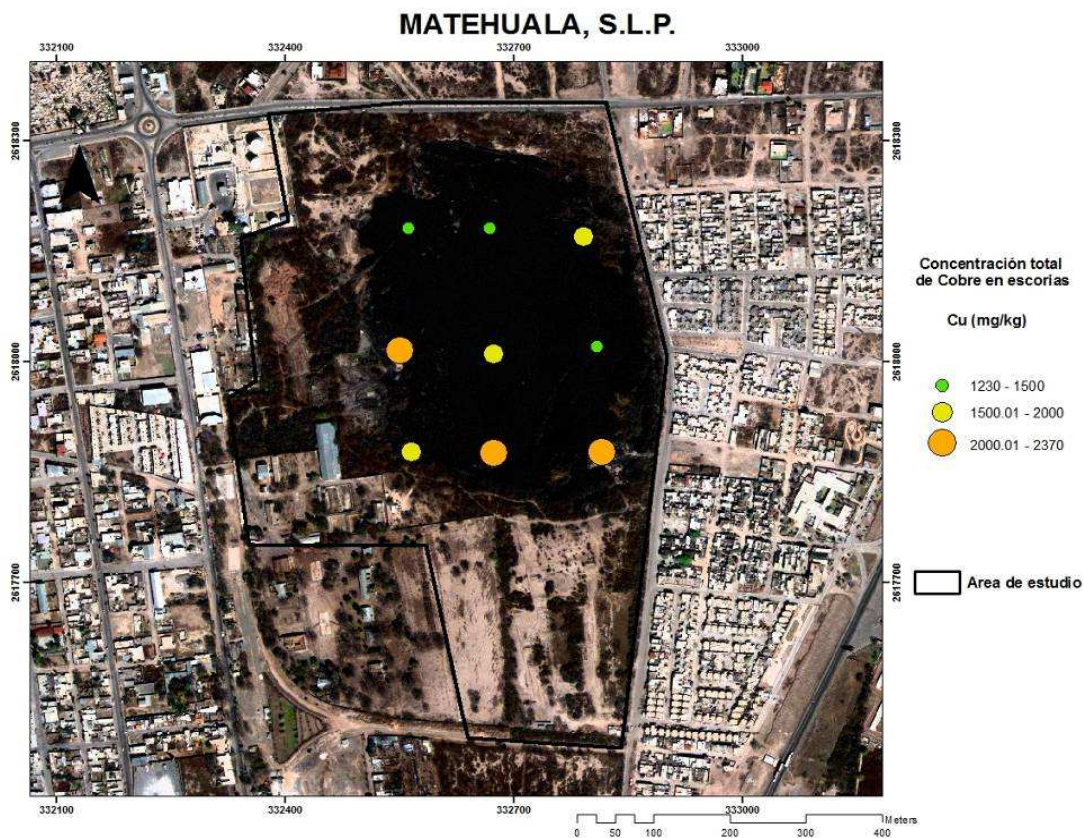
El cobre presenta concentraciones totales entre 1,200 y 3,000 mg/kg, presentando 3 puntos más altos (entre 2,000 y 2,370 mg/kg) como se puede observar en la figura 11.



**Figura 9. Concentración total de Plomo en escorias**



**Figura 10. Concentración total de Arsénico en escorias.**



**Figura 11. Concentración total de Cobre en escorias.**

### **5.1.2. Concentración en extracto de escorias de los EPT en el pasivo metalúrgico.**

Se realizaron pruebas de movilidad a las nueve muestras de escorias, usando el mismo método que se ocupó para analizar la movilidad en suelos. En la tabla 6 se puede observar que la movilidad para el cadmio estuvo por debajo del límite de detección del equipo, para el plomo las concentraciones encontradas variaron entre 0.06 y 0.73 mg/kg, para el arsénico se encontraron en un rango entre 0.01 y 4.23 mg/kg, y por último, se presentan los resultados para cobre y zinc, que presentan rangos de movilidad entre 0.03 y 0.14 mg/kg y entre 0.05 y 1.44 mg/kg respectivamente.

**Tabla 6. Resultados de movilidad en escorias (mg/kg)**

MUESTRA	Pb	Cd	Cu	Zn	As
ME-1	-	-	-	0.05	0.01
ME-2	0.06	-	0.03	0.14	0.07
ME-3	-	-	0.06	0.17	0.66
ME-4	0.08	-	0.04	0.53	0.01
ME-5	0.73	-	0.06	0.58	0.29
ME-6	-	-	0.10	0.32	4.23
ME-7	0.29	-	0.14	1.44	0.14
ME-8	-	-	-	0.53	0.08
ME-9	-	-	-	0.06	0.01

Estos resultados, demuestran la variabilidad de la especie mineralógica que se presenta en escorias, del mismo modo que en suelos, ya que la movilidad presente en las muestras analizadas no es igual en todos los puntos, además podemos observar que las escorias son residuos que se pueden considerar estables con base en la movilidad, es decir, no hay un aporte significativo proveniente de estos residuos, si se compara con los resultados de movilidad presentes en suelo.

## **5.2. SUELOS**

### **5.2.1. Concentración total de los elementos potencialmente tóxicos en suelo.**

Como punto principal en la caracterización de este sitio fue el determinar la concentración total de los EPT analizados en todo el sitio, mediante un muestreo superficial sistemático, mostrando de esta manera las condiciones actuales en las que se encuentra el predio donde se localizaba la planta de fundición y zonas aledañas.

Para una mejor interpretación de los resultados se calcularon las estadísticas descriptivas básicas. Debido a que 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, ya que son fuertemente afectados



por la presencia de estos valores extremos (Chipres, 2008). Por esta razón se usó la mediana, porque es un indicador robusto contra valores extremos, proporcionando valores más realistas de tendencia central (Tabla 7).

En la tabla 7 se puede observar que a excepción del cobre, en los demás elementos existe una diferencia entre la media y la mediana, lo que demuestra que la media no es un buen indicador de tendencia central ya que, como se mencionó, se ve afectado por la presencia de valores extremos.

**Tabla 7. Estadísticas descriptivas de concentración total de las muestras de suelo.**

ELEMENTO	N	MEDIA	MEDIANA	MINIMO	MAXIMO	DESV STAN
<b>COBRE</b>	26	328.11	328	134	848	197.18
<b>ZINC</b>	26	1136.76	465	146	7850	1752.52
<b>ARSENICO</b>	26	1277.23	603	107	10000	1941.83
<b>CADMIO</b>	26	32.66	12.8	2.06	339	67.335
<b>PLOMO</b>	26	1028	547.5	107	3730	1062.93

Por otro lado, comparando los resultados de la mediana con los valores de fondo en el horizonte A de suelos obtenidos en un mapeo geoquímico a escala regional para la región de Catorce-Matehuala (Tabla 8) (Chipres, 2008), se observa que para los 5 EPT analizados, el valor de la mediana está por encima de estos valores de fondo, lo cual es indicativo que el área de estudio tiene un impacto de origen antropogénico.

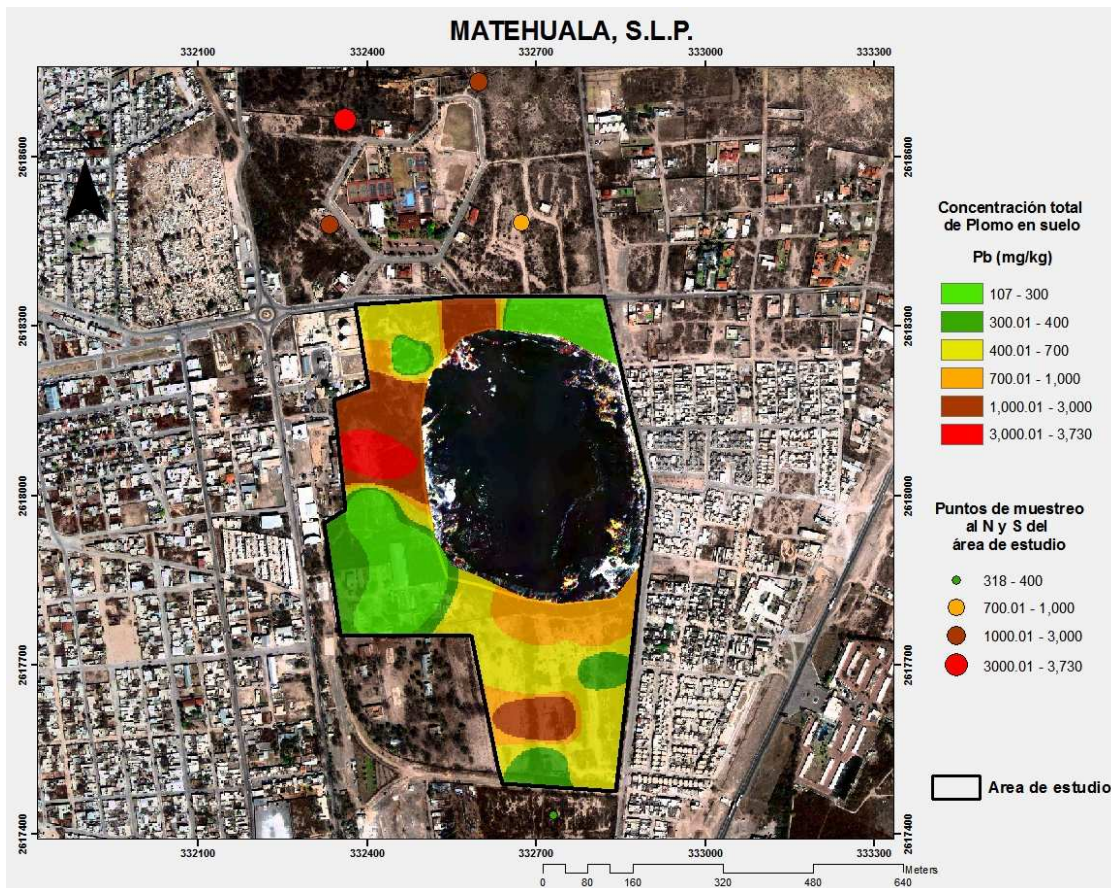
**Tabla 8. Rango de valores de fondo (mg/kg) para los elementos de estudio, escala regional: Catorce, Matehuala.**

ELEMENTO	RANGO DE FONDO REGIONAL
<b>As</b>	4-35
<b>Cd</b>	0.18-1.5
<b>Cu</b>	7-35
<b>Pb</b>	5-25
<b>Zn</b>	25-125

Por último, con el objetivo de visualizar el paisaje geoquímico del sitio, se realizaron mapas de iso-concentración con el método IDW. Estos mapas se presentan en las figuras 12 a la 16 para las concentraciones totales de los cinco elementos analizados y la descripción de los resultados se describe en el respectivo apartado para cada elemento analizado. Es importante aclarar que los puntos muestreados en la colonia “El Llano” y Obrera se representan de manera puntual, ya que estos se utilizan para tener información acerca del impacto de las operaciones metalúrgicas en las cercanías del pasivo ambiental, además de ello las distancias entre muestra no corresponden al diseño de muestreo al interior del predio por lo que generarían una distorsión en los mapas de iso-concentración.

#### **5.2.1.1. Plomo.**

Las concentraciones de plomo encontradas en el área de estudio varían entre 107 y 3730 mg/kg, la distribución horizontal (Figura 12) muestra que las concentraciones más altas se encuentran en la zona donde estaba la chimenea de la fundición, la cual coincide con la concentración reportada de una muestra analizada en otro estudio de ese mismo sitio, presentando una concentración de 3663 mg/kg (Razo, 2006), al sur de las escorias también se encontraron concentraciones altas de plomo, entre 400 y 3000 mg/kg. Afuera del PAM se encontraron concentraciones entre 1000 y 3730 mg/kg, en la colonia “El Llano”. En este sitio también se encontró una chimenea de una fundición antigua, pero se desconoce qué tipo de material procesaban.



**Figura 12. Mapa de distribución geoquímica de concentración total de plomo en suelos en el área de estudio y zonas aledañas**

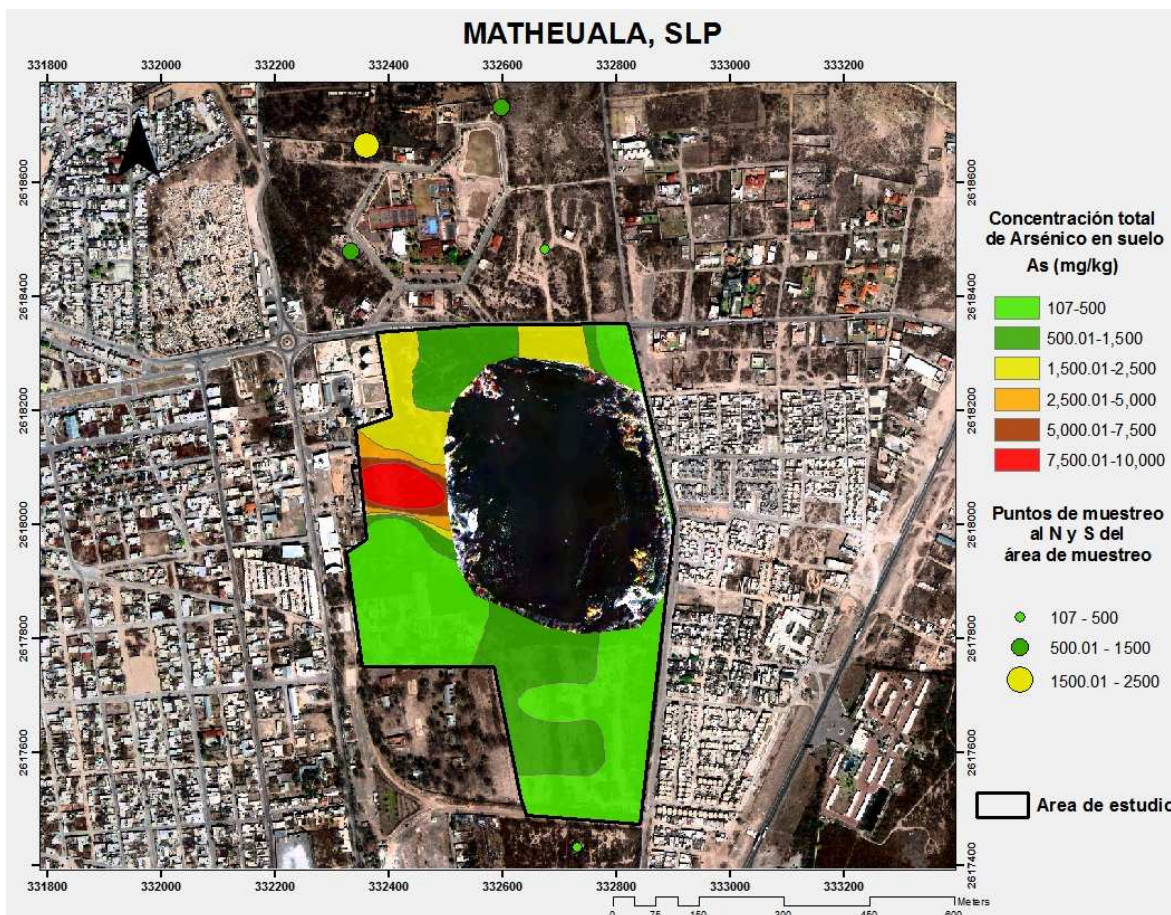
Estas concentraciones de plomo encontradas dentro del predio estudiado pudieron haber sido producto de la emisión de partículas de la chimenea de la fundidora ASARCO así como también de los residuos depositados en las paredes formando incrustaciones, que son removidas con regularidad para evitar obstrucciones del sistema de ventilación (Davis y col., 1996) y del mineral que se transportaba a la fundidora para ser procesado, también es importante mencionar que al cierre de operaciones de la fundidora, las instalaciones fueron demolidas y esto pudo provocar la dispersión de los contaminantes en todo el predio. Otra zona con concentraciones anómalas localizada en la parte sur del predio, corresponde al club de tiro “Halcones” que también es una fuente de emisiones de plomo. Las concentraciones encontradas en la colonia El Llano pudieran atribuirse

a los aportes de la chimenea que se encontró en ese lugar, pero también a las emisiones provenientes de la chimenea de la fundidora ASARCO, la cual coincide con la dirección de los vientos, que soplan en dirección N y SE (Razo y col., 2004).

Cabe mencionar, que la concentración mínima encontrada en esta investigación fue de 107 mg/kg, la cual comparada con el valor de fondo reportado en la región (tabla 3) se encuentra 4 veces por arriba. Esto nos indica que el área de estudio presenta un impacto significativo por las actividades minero-metalúrgicas realizadas en la región.

#### **5.2.1.2. Arsénico.**

La distribución de Arsénico en el área de estudio (Figura 13) presenta concentraciones entre 107 mg/kg y 10,000 mg/kg. Las concentraciones más altas se encontraron en dos zonas que sobresalen del resto del sitio: En la colonia El llano se encontró una concentración entre 1,000 y 2,000 mg/kg coincidiendo este punto con la mayor concentración encontrada para Pb y en donde se encuentran los restos de la chimenea de la planta de fundición dentro del predio (entre 7,500 y 10,000 mg/kg), la cual coincide con la concentración más alta encontrada en una muestra de esa misma zona con una concentración de 26,705 mg/kg (Razo, 2006). La distribución de la concentración de As en el resto del sitio presentó concentraciones entre 107 y 1,500 mg/kg. Es importante observar que toda el área de estudio presentó concentraciones por arriba del valor de fondo reportado por Chipres (2008) para arsénico en la región que es de 35 mg/kg.

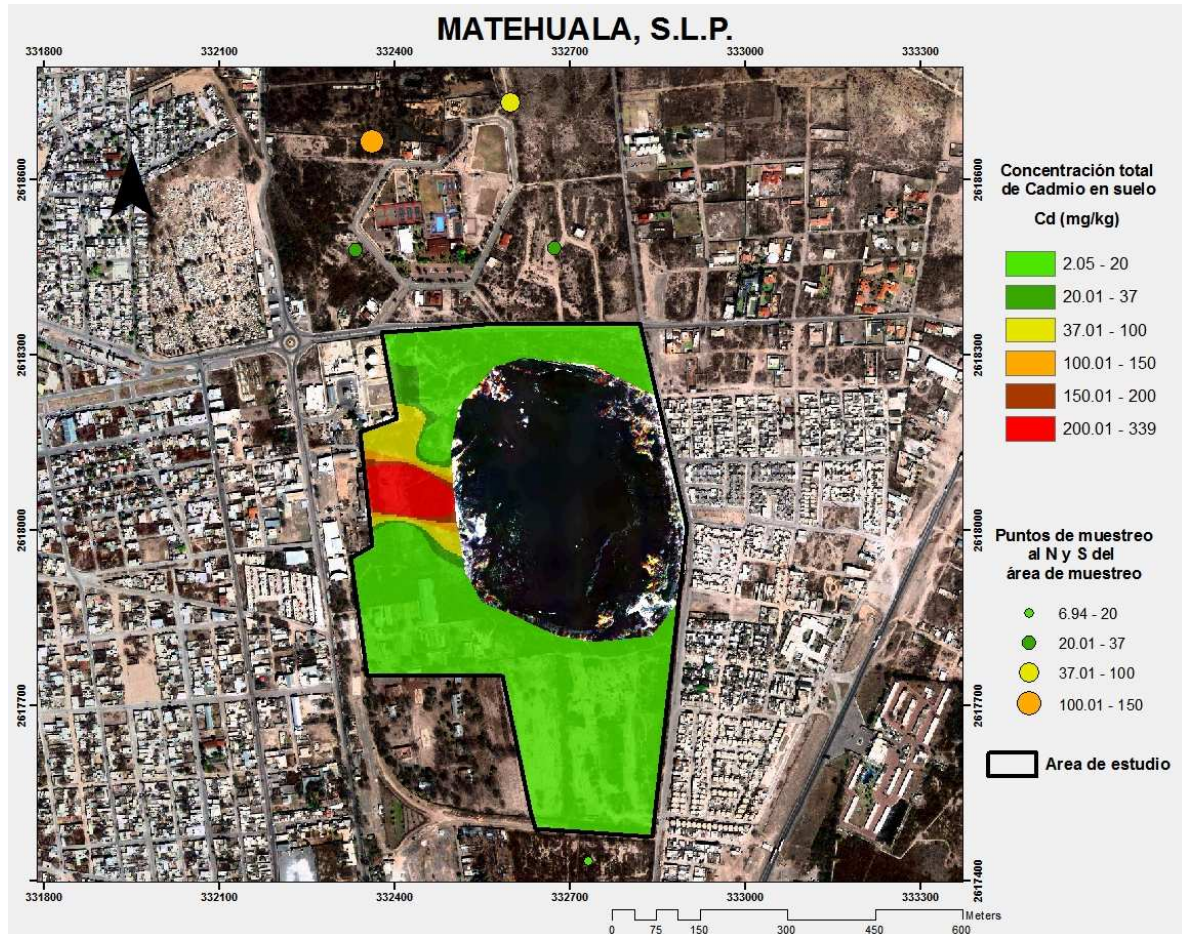


**Figura 13. Mapa de distribución geoquímica de concentración total de arsénico en suelo en el área de estudio y zonas aledañas**

### 5.2.1.3. Cadmio.

El paisaje geoquímico del Cd presenta una distribución más homogénea que difiera en poco del As y claramente del Pb (Figura 14). Aproximadamente, el 90% del área muestreada presenta una concentración entre 2 y 20 mg/kg, lo que comprueba que existe al igual que el Pb y el As un aporte antrópico, ya que el valor de fondo de la región para Cd se encuentra entre 0.18 y 1.5 mg/kg, pero con una diferencia menor que los demás elementos; esto demuestra que el aporte de cadmio proveniente de la fundición no era en grandes cantidades. En contraste a esto, la concentración más alta encontrada fue de 339 mg/kg en el sitio donde se encontraba la chimenea de la fundición; por otra parte, afuera del predio, en la

colonia “El Llano” la concentración más alta encontrada fue de 150 mg/kg en el mismo punto donde se encontraron las concentraciones más altas de As y Pb.



**Figura 14. Mapa de distribución geoquímica de concentración total de cadmio en suelo en el área de estudio y zonas aledañas**

#### 5.2.1.4. Zinc.

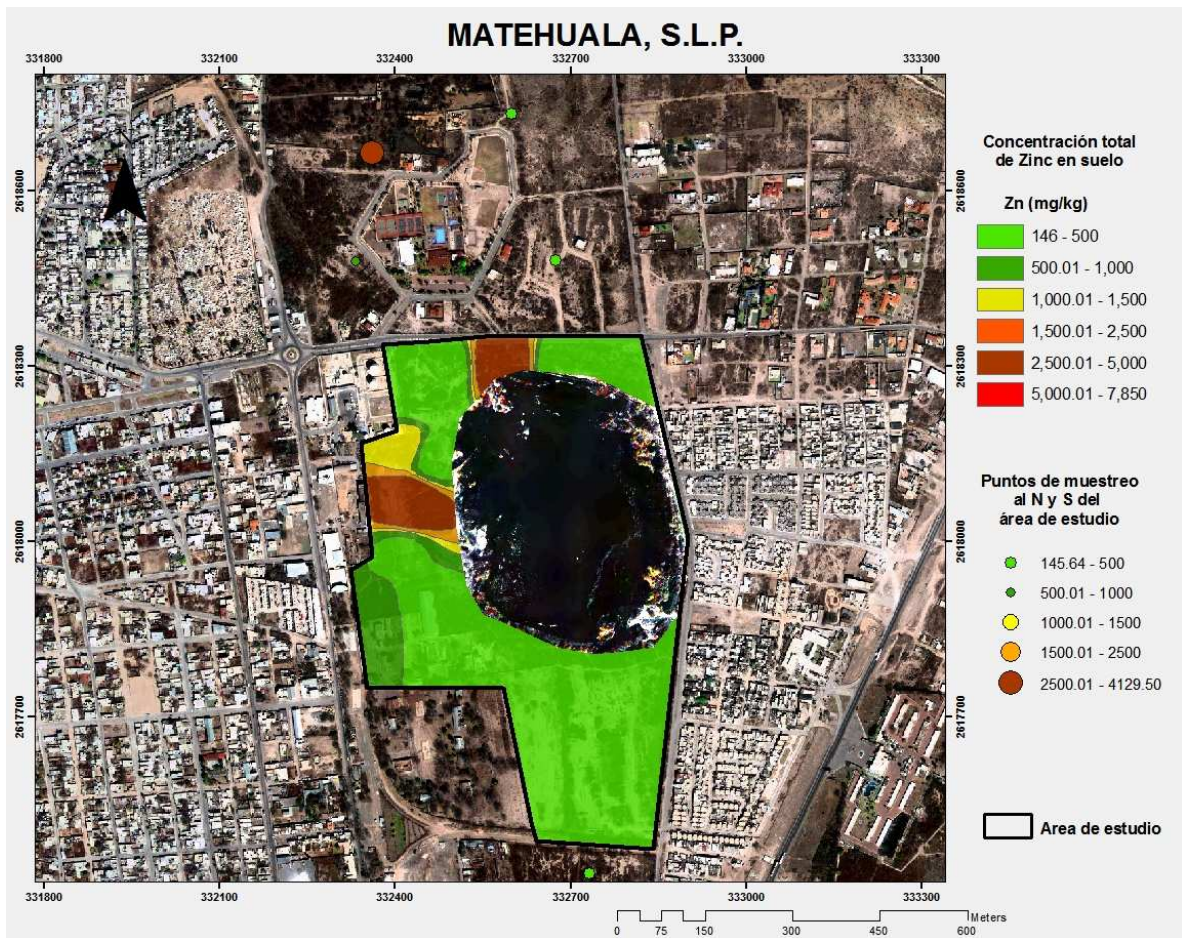
La distribución geoquímica del zinc (figura 15) tiene un patrón similar al del cadmio. Toda el área de estudio presenta concentraciones por arriba del valor de fondo de la región (125 mg/kg), siendo las zonas con concentraciones más altas aquellas donde se encontraba la chimenea de la fundición y afuera del predio donde se encontró otra chimenea de una antigua fundición en la colonia Llano

Azul con concentraciones entre 2,000 y 5,000 mg/kg. En el resto del sitio se encontraron concentraciones entre 146 y 500 mg/kg.

La concentración del zinc está limitada a las áreas cercanas a las chimeneas de fundición principalmente, esto es probablemente debido a que en esta zona se concentraban las operaciones de procesamiento del mineral; en el resto del sitio las concentraciones disminuyen considerablemente en comparación de las áreas donde estaban las chimeneas, principalmente porque el zinc se acumulaba en los residuos de los procesos de fundición (escorias) por lo tanto, la dispersión de este elemento se encuentra en menor proporción en el resto del sitio.

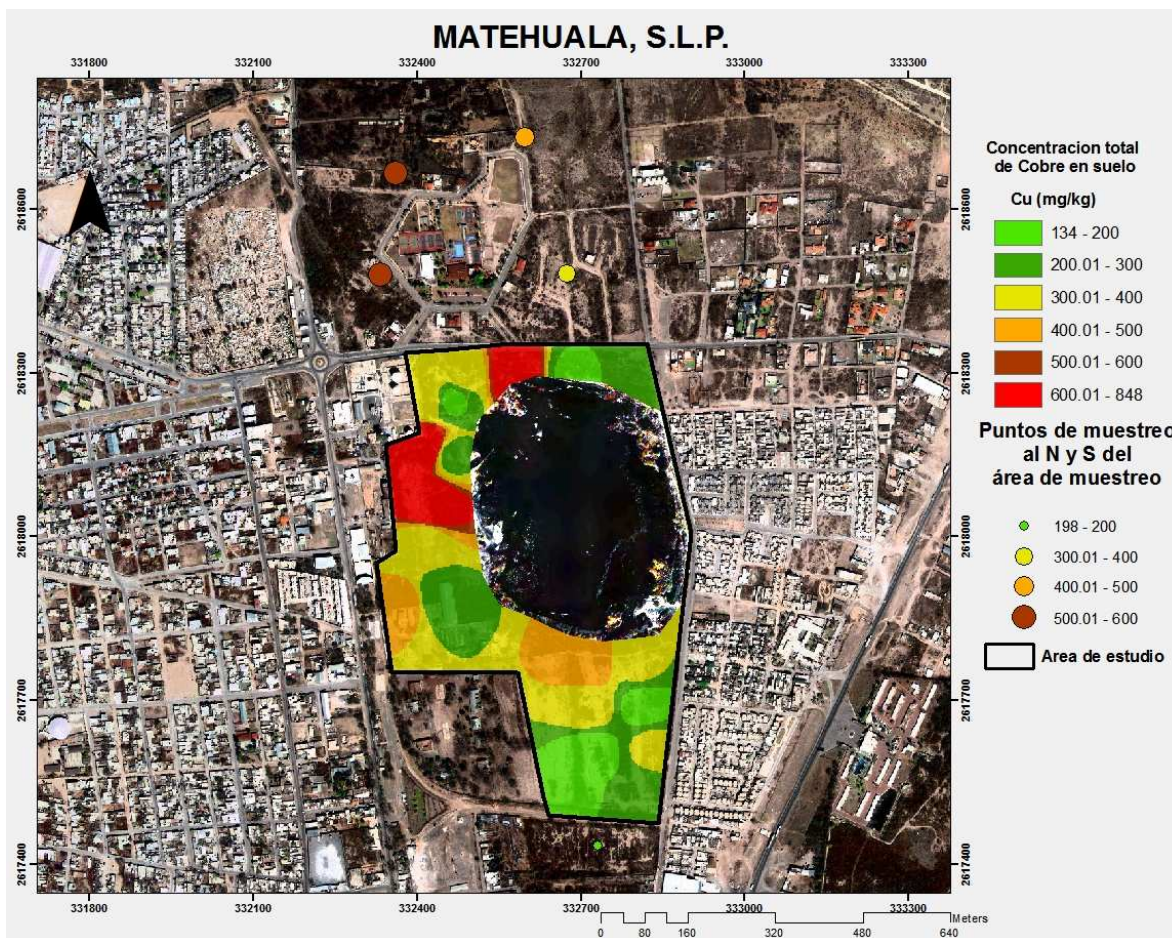
#### **5.2.1.5. Cobre.**

La distribución geoquímica de este elemento se presenta en la figura 16, se puede observar que las concentraciones más altas, se siguen presentando en los mismos puntos que en los otros elementos, con una concentración mayor a 600 mg/kg, además, en la colonia "El Llano", se presentan concentraciones entre 400 y 600 mg/kg. Se puede observar que la distribución de las concentraciones de cobre encontradas en el predio no tiene un patrón similar en toda el área de estudio, al norte



**Figura 15. Mapa de distribución geoquímica de concentración total de zinc en suelo en el área de estudio y zonas aledañas**





**Figura 16. Mapa de distribución geoquímica de concentración total de cobre en suelo en el área de estudio y zonas aledañas**

### **5.2.2. Concentración en extracto de suelos de los EPT en el pasivo metalúrgico.**

Se realizaron pruebas para estimar la movilidad de los metales en los suelos del área de estudio, la cual es un indicador de la disponibilidad de los mismos en el ambiente y está en función de la solubilidad de la especie química de estos elementos presente en los suelos estudiados, así como de las características físico-químicas y mineralógicas de estos. Con este método se busca medir la fracción extraíble de los elementos bajo condiciones ambientales, la cual además, está directamente relacionada con la fracción biodisponible que es la reactiva dentro de los organismos vivos (DOF,2004). Estos mapas se presentan

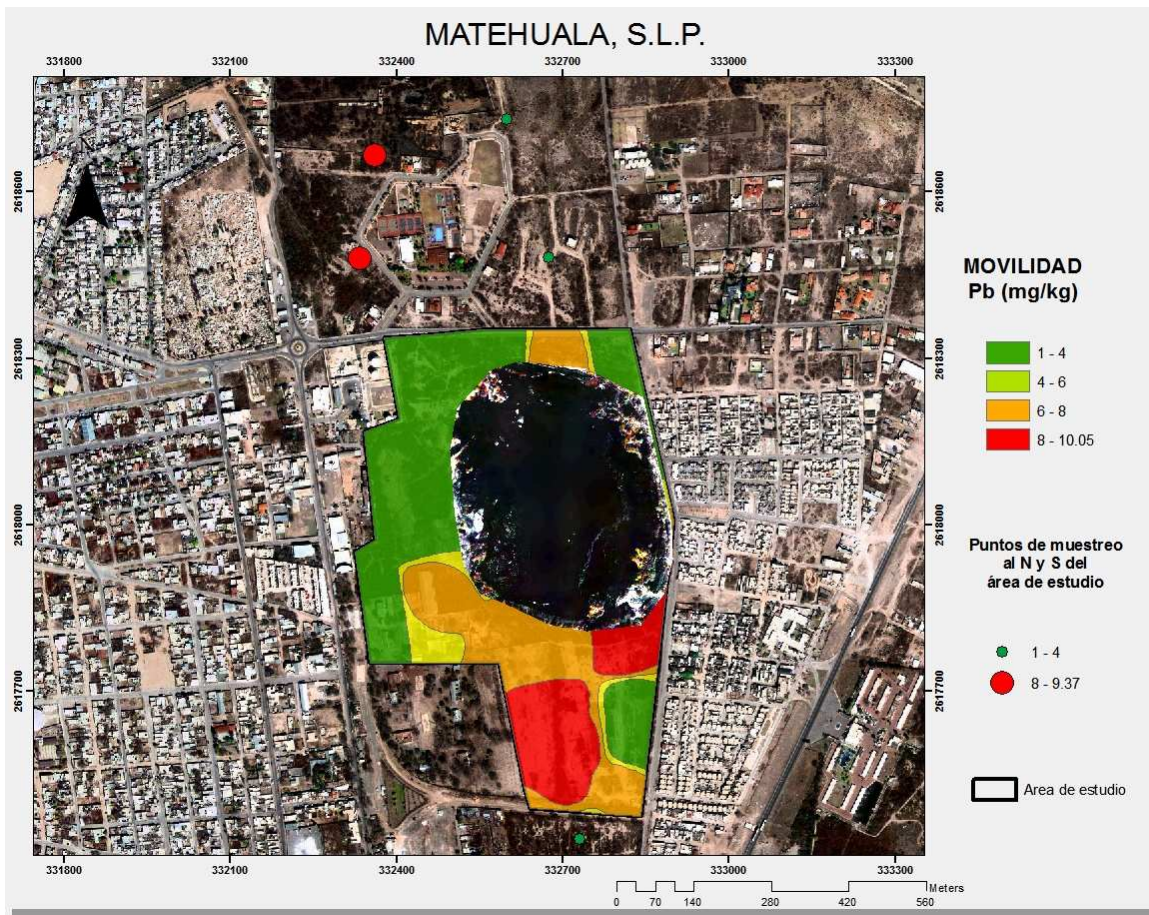
en las figuras 17 y 18 para plomo y arsénico respectivamente. No se realizaron mapas para zinc, cobre ni cadmio debido a que la fracción movilizada por estas pruebas se encontró en su mayoría por debajo del límite de detección.

#### **5.2.2.1. Plomo.**

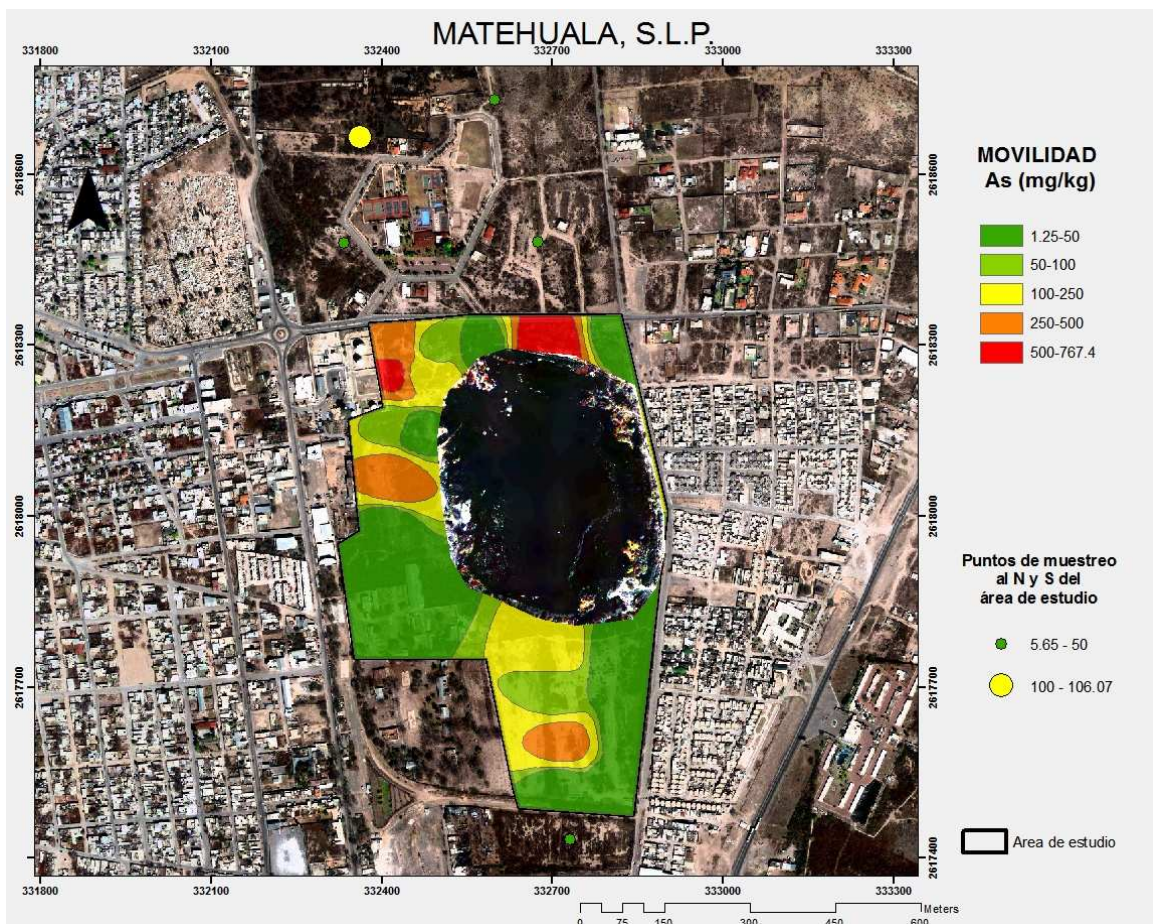
Los resultados de las pruebas de movilidad en suelos para el plomo se pueden observar en la figura 17. En el mapa se observa la distribución de la concentración móvil que varía entre 1 y 10 mg/kg. La zona con mayor concentración móvil se encuentra al sur de las escorias, en la zona por donde se encuentra ubicado el club de tiro con concentraciones entre 6 y 10 mg/kg, aunque cabe mencionar que sobresalen dos puntos, uno ubicado junto a las escorias y otro más al sur. También, los puntos muestreados al norte del área de estudio resultaron con concentraciones móviles entre 8 y 10 mg/kg, donde la concentración más alta encontrada en ese lugar fue en la zona donde se encontró una chimenea de una antigua fundidora, mientras que en el sur del área de estudio la concentración móvil de un punto muestreado fue menor a 0.1 mg/L.

#### **5.2.2.2. Arsénico.**

La fracción móvil de arsénico varía entre 1 y 767 mg/kg. En la figura 18 se observa su distribución espacial en el área de estudio. El mayor potencial de movilización lo presenta la zona localizada al norte de las escorias (767 mg/kg), en el límite del terreno; también se presentaron concentraciones altas al noroeste del sitio (entre 100 y 500 mg/kg) y en el punto donde se encontraba la chimenea de la fundidora (entre 250 y 500 mg/L), otra zona que presentó concentraciones altas se observa al sur de las escorias, con concentraciones entre 100 y 250 mg/kg. Las soluciones obtenidas de muestras localizadas al Norte del área de estudio, también presentan concentraciones altas (entre 500 y 767 mg/kg). En general, se puede observar que en casi la totalidad del sitio la movilidad de arsénico presenta concentraciones altas.



**Figura 17. Fracción móvil en (mg/kg) de arsénico en suelos..**



**Figura 18. Fracción móvil en (mg/kg) de arsénico en suelos.**

### **5.2.3. Concentración bioaccesible de los EPT en el pasivo metalúrgico.**

Se realizaron pruebas de bioaccesibilidad con el método SBRC (Solubility/Bioavailability Research Consortium, por sus siglas en inglés) para determinar la fracción de los contaminantes que es liberada de la matriz del suelo bajo condiciones *in vitro* que simulan el sistema digestivo humano y que podría ser absorbida en el organismo.

La importancia de esta prueba radica en identificar zonas prioritarias que impliquen un riesgo para la población, con base en la concentración bioaccesible, ya que en estudios realizados en las zonas que rodean a Matehuala y a este pasivo ambiental, por la exposición a arsénico y plomo, demostraron que el 44% de la población infantil estudiada presentó una concentración de plomo en sangre

mayor a 10 µg/dl (Díaz-Barriga, 1999). Solo los valores menores a esta concentración se consideran como tolerables (DOF, 2002). Para el caso del arsénico, en el mismo estudio señalado, el 17% de la población infantil presento concentraciones mayores a 50 µg/g creatinina, que es el valor de referencia de arsénico en orina para niños no expuestos

**Tabla 9. Resultados de concentración bioaccesible y porcentaje bioaccesible en relación a la concentración total**

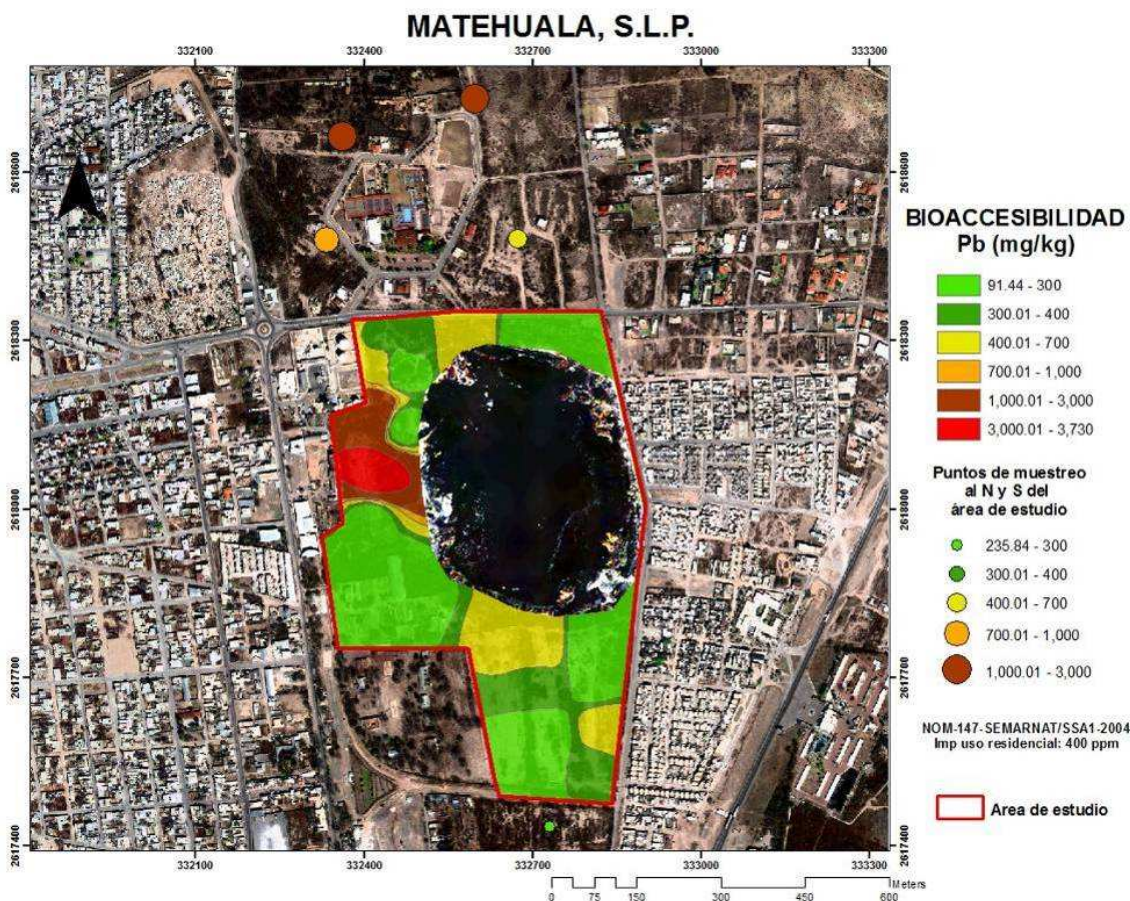
MUESTRA	BIO Pb (mg/kg)	(%) BIO Pb	BIO Cd (mg/kg)	(%) BIO Cd	BIO Cu (mg/kg)	(%) BIO Cu	BIO Zn (mg/kg)	(%) BIO Zn	BIO As (mg/kg)	(%) BIO As
MSE-1	330	75.9	9	78.4	119.1	46.7	140.3	42.4	59.1	42.8
MSE-2	258.6	77.2	6	99.7	54	27.1	203.6	29.2	30.3	21.5
MSE-4	486.2	90.2	15	97.4	109.6	34.6	370.9	91.1	116.8	61.8
MSE-5	232.7	16.6	2.1	100	27.2	20.3	43.3	28.5	1080	100
MSE-9	232.5	67.8	8	93.4	43.4	28	64.1	27.4	144.4	61.7
MSE-10	374.5	82	12	97.2	119.6	34.2	114.8	33.9	296.5	71.8
MSE-14	91.4	11.9	4	26.1	13.5	4.3	26.7	4.8	151.1	37.1
MSE-15	549	74.4	17	83.3	252.2	54.1	220.7	46.4	521.9	68.9
MSE-19	95	60.1	4	79.7	140.7	59.9	206.3	55.1	33.2	23.7
MSE-20	154.5	47.7	6	79.9	74.4	17	688.5	56	52.4	19
MSE-21	203	84.7	7.9	100	120.9	36.8	423.7	93.3	101.6	51.6
MSE-22	146.5	8.8	8	56.5	44.9	16.7	257.4	33.3	419.5	21.2
MSE-23	2740	100	67	87.4	355.8	42	1280	100	1527	65
MSE-24	107	100	2.4	100	32	17.3	30.7	19.6	868	100
MSE-25	673	72.6	24	76.1	167.7	51.1	251.8	50.9	1349	71
MSE-26	184	64.2	6	76.2	135.2	45.2	102.5	35.2	99.4	26.4
MSE-27	166	96.2	3.1	100	39.1	21	29.6	20.2	2220	100
MSE-28	694.5	46.9	10	69.1	174.9	22.7	3577.7	45.6	548	43.8
MSE-29	307.6	71.7	8	91.4	86	26.1	160.3	20.7	443.2	75.8
MSE-30	394.3	70.9	14	73.8	91.5	24.5	141.2	32.1	1870	100
MSE-31	3730	100	339	100	480.9	59.1	4030	100	10000	100
MN-1	2112.8	57.9	85	72.7	246.6	41.5	4129.5	88.6	1564	71.4
MN-2	1291.9	45.7	26	68.6	116.9	27.1	306.8	31.2	591.9	49.3
MN-3	878.5	74.4	26	83.2	217.7	40	507	30.4	135.8	21.9
MN-4	680.8	73.8	22	82.2	98.5	25	145.6	34.7	255.4	61
MS-2	235.8	74.2	6.9	100	49	24.7	151.4	45.6	88.7	82.9

En la tabla 9 se observan las concentraciones bioaccesibles y el porcentaje bioaccesible en relación con la concentración total (Tabla 5) para todos los elementos. Las concentraciones bioaccesibles mas altas para los cinco elementos analizados se encontraron en dos zonas: dentro del predio en donde se

encontraron los restos de la chimenea (MSE-31) y en la colonia “El Llano” afuera de un predio donde también se encontraba una chimenea (MN-1). Esta relación se puede entender por las fases portadoras de los contaminantes emitidos por los residuos de fundición en esa región; un estudio mineralógico de suelo en la zona demostró que las especies portadoras de As y Pb de residuos de fundición se encuentran en forma de trióxido de As, carbonatos de Pb-Zn, sulfatos de Pb-Cu con elevadas concentraciones de As, sulfatos de Pb-Fe y arseniatos de Pb-Ca (Razo, 2006). Como ya se mencionó anteriormente, las altas concentraciones encontradas al norte del sitio de muestreo puede estar relacionado al aporte en esa dirección de las emisiones de la chimenea cuando estuvo en operación la fundición. La distribución espacial de dichos contaminantes se pueden observar en las figuras 19 a la 23.

#### **5.2.3.1. Plomo.**

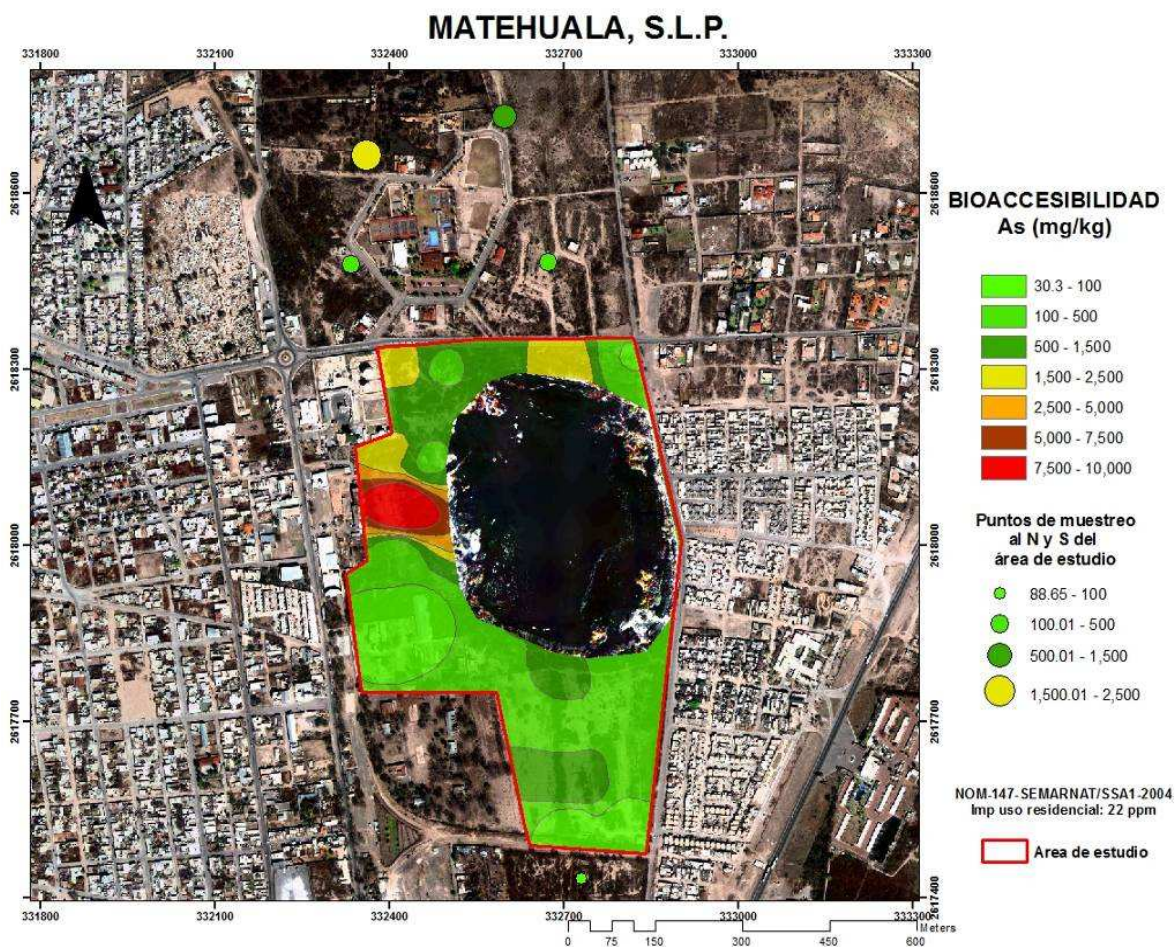
En la figura 19 se observa que las concentraciones de plomo bioaccesible más altas (entre 1000 y 3730 mg/kg) coinciden con las concentraciones más altas reportadas para plomo total, también se encontraron concentraciones entre 400 y 1000 mg/kg en los demás puntos muestreados en la colonia El Llano.



**Figura 19. Mapa de concentración bioaccesible de plomo en suelo en el área de estudio y zonas aledañas.**

### 5.2.3.2. Arsénico.

La concentración bioaccesible de As encontrada en toda el área de estudio estuvo por arriba de 30 mg/kg (Figura 20) resaltando zonas que ya se tienen identificadas con concentraciones elevadas, con base en la información que se ha venido desarrollando en esta investigación, corroborando que las principales zonas de interés se encuentran localizados donde se ubican los restos de la chimenea de la fundición (>7000 mg/kg) y en la zona donde se encontró la otra chimenea en la colonia El Llano (1500 y 2000 mg/kg).



**Figura 20. Mapa de concentración bioaccesible de plomo en suelo en el área de estudio y zonas aledañas.**

### 5.2.3.3. Cadmio.

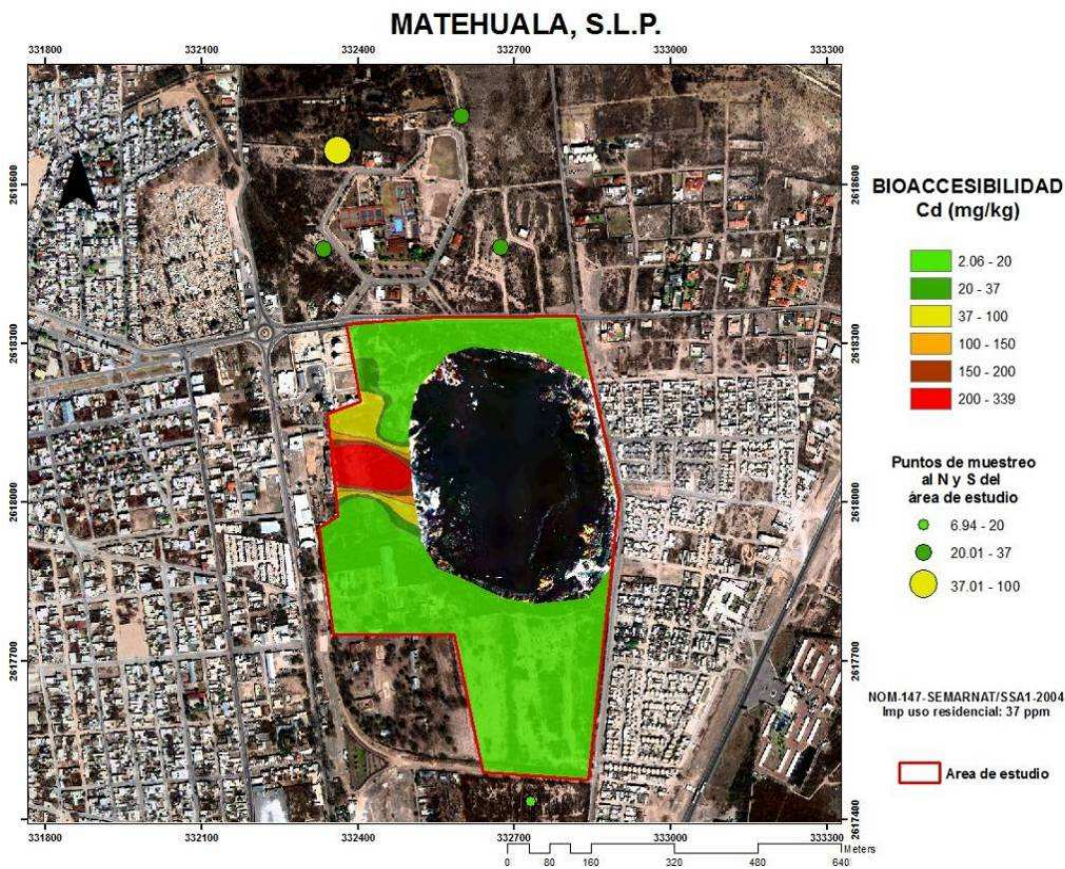
Al igual que el plomo y el arsénico, la zona con mayor concentración de cadmio bioaccesible (entre 200 y 339 mg/kg) se encuentra asociada al sitio donde se encontraba la chimenea, de igual manera, en el área norte del sitio de estudio la concentración más alta (entre 37 y 100 mg/kg) se encontró en el punto de muestreo cercano a la chimenea de la otra fundición más antigua (Figura 21).

### 5.2.3.4. Cobre.

La concentración bioaccesible más alta encontrada (figura 22) fue mayor a 300 mg/kg en los restos de la chimenea y en la colonia El Llano con



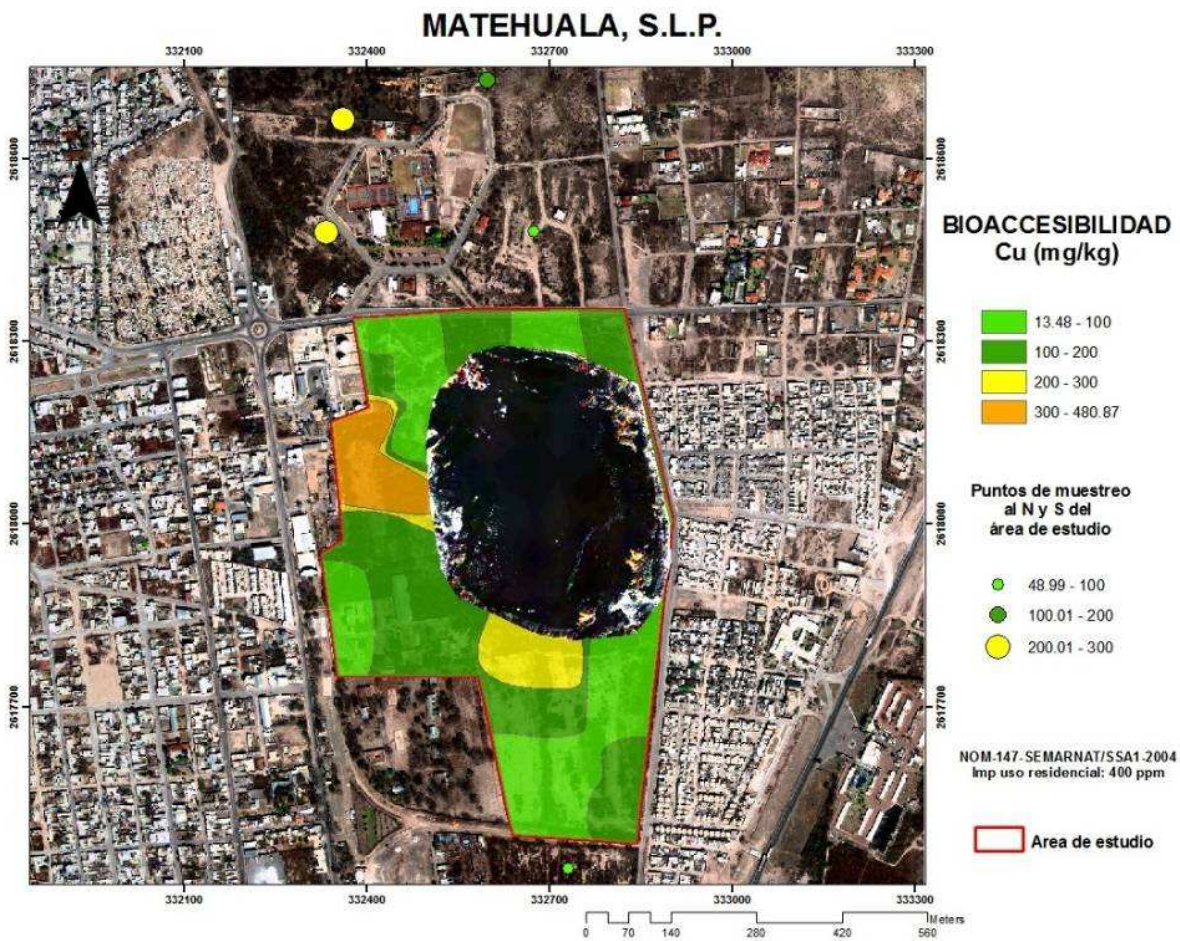
concentraciones entre 200 y 300 mg/kg en las cercanías de la otra chimenea que se encontró, la concentración en el resto del sitio varió entre 13 y 200 mg/kg.



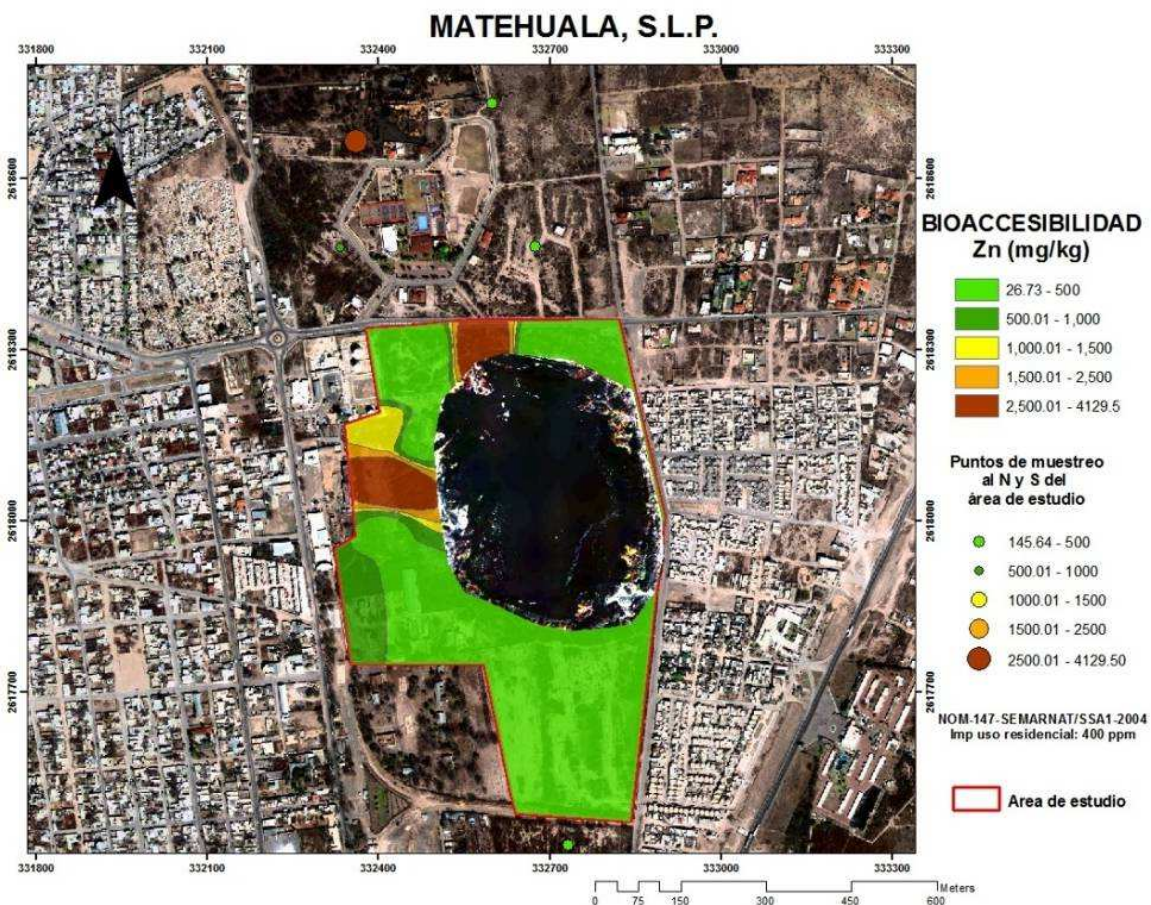
**Figura 21. Mapa de concentración bioaccesible de cadmio en suelo en el área de estudio y zonas aledañas.**

### 5.2.3.5. Zinc.

En el 85% del área de muestreo aproximadamente se encontró una concentración bioaccesible entre 26 y 500 mg/kg, resaltando las dos zonas donde se encontraron concentraciones entre 2500 y 4200 mg/kg, una pequeña anomalía se identificó en el norte del predio, junto a las escorias con una concentración mayor a 2500 mg/kg; esta anomalía puede explicarse por las especies químicas encontradas en el sitio, principalmente se puede asociar a los carbonatos de Pb-Zn (Razo, 2006) identificados en el sitio de estudio (Figura 23).



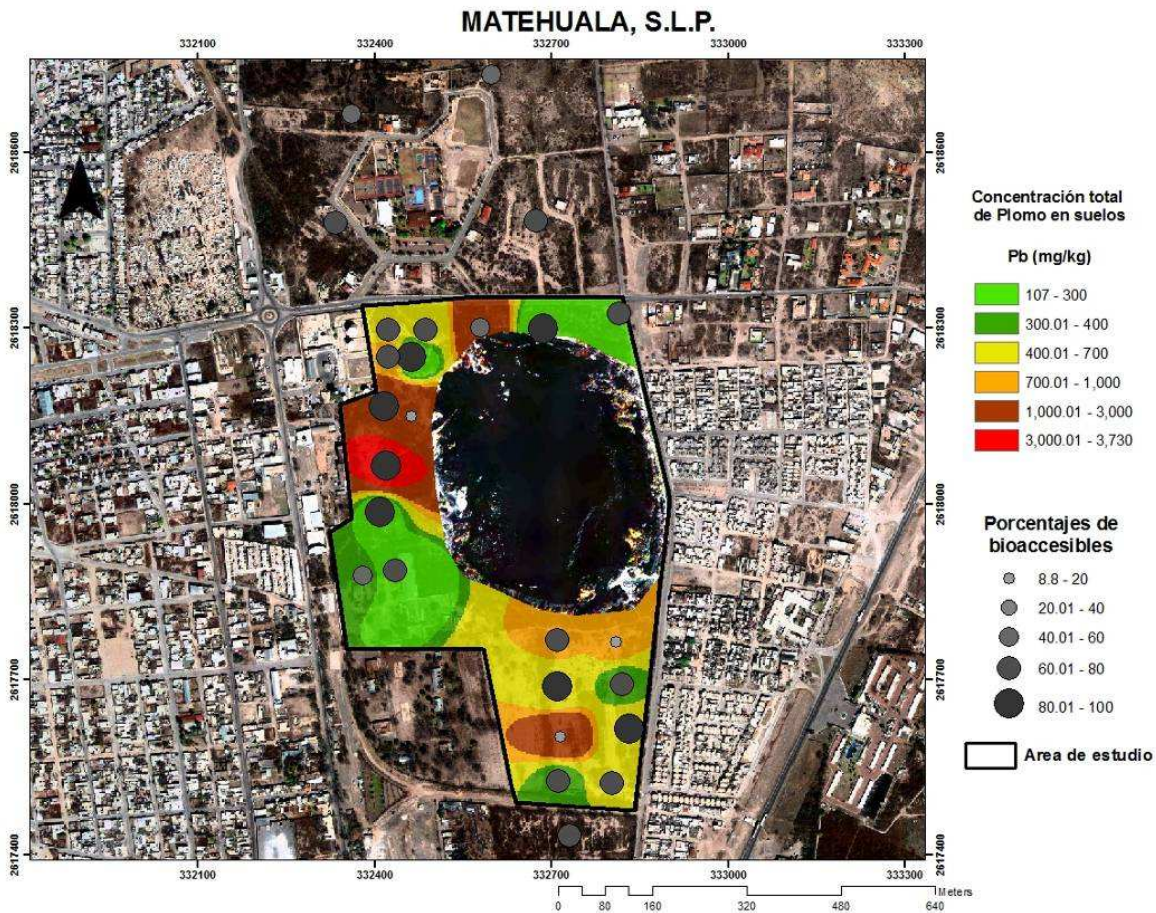
**Figura 22. Mapa de concentración bioaccesible de cobre en suelo en el área de estudio y zonas aledañas.**



**Figura 23. Mapa de concentración bioaccesible de zinc en suelo en el área de estudio y zonas aledañas.**

#### **5.2.4. Relación bioaccesibilidad-concentración total.**

Se calculó la fracción bioaccesible (%) la cual se presentan de manera puntual en las figuras 24, 25 y 26 para plomo, arsénico y cadmio respectivamente. Estos porcentajes se sobrepusieron con los mapas de la distribución de la concentración total, para ver si hay una relación directamente proporcional entre la concentración total y la bioaccesibilidad o si la especiación de los elementos influye más sobre la bioaccesibilidad, ya que la especiación es fundamental para determinar cómo reacciona o transforma un contaminante, según los cambios en las condiciones físicas y químicas (Link y col., 1994; O'Day, 1999), además de que la especiación es el principal factor que controla la movilidad y toxicidad de un contaminante en el suelo (Plant y col., 2001),

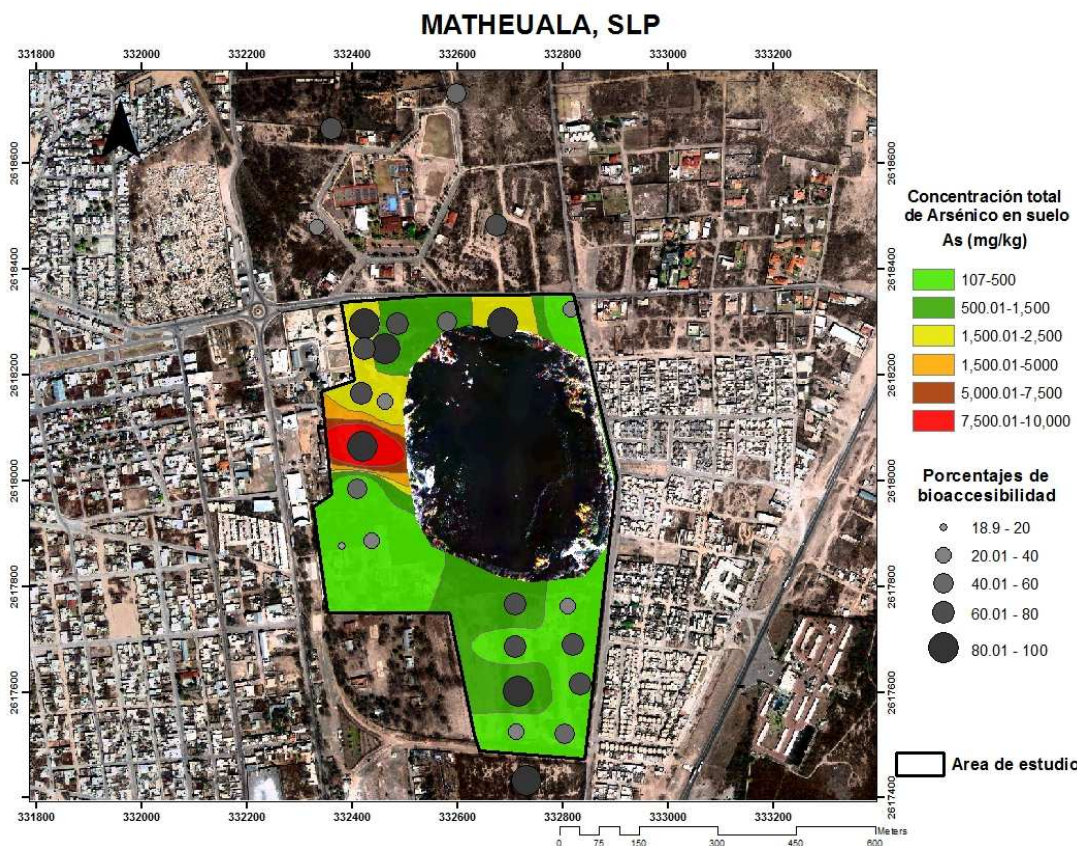


**Figura 24. Comparación de la concentración total contra la distribución de los porcentajes bioaccesibles en Pb en suelos.**

En la figura 24 se observan los porcentajes bioaccesibles para el plomo, los porcentajes varían en todo el sitio, incluso es evidente que en zonas donde hay concentraciones totales altas, hay porcentajes bioaccesibles bajos, o incluso 2 puntos cercanos pueden presentar porcentajes altos y bajos en una zona con concentración total elevada.

En la figura 25, se presentan los porcentajes bioaccesibles para el arsénico, al igual que el plomo, los porcentajes más altos no siempre están relacionados con las concentraciones totales más elevadas. Se observa que los porcentajes más

altos se encuentran en donde se encontró la concentración total más alta para arsénico, pero también, se encontraron porcentajes altos en zonas donde se encontraron concentraciones menores a 1500 mg/kg.



**Figura 25. Comparación de la concentración total contra la distribución de los porcentajes bioaccesibles en As en suelos.**

Los porcentajes bioaccesibles para cadmio se presentan en la figura 26, los cuales presentan el mismo comportamiento que el plomo y arsénico, que también no demuestran una relación a lo largo del sitio entre la concentración total encontrada y los porcentajes bioaccesibles.

La relación bioaccesibilidad-Concentración total realizada en esta investigación, demuestra que no hay un patrón en toda el área muestreada,

además de que el comportamiento concentración total-bioaccesibilidad no es proporcional, es decir, no en todo el sitio corresponde la relación a mayor concentración total-mayor bioaccesibilidad; en los puntos donde se encontró una relación inversamente proporcional puede ser explicada principalmente por la dispersión de las escorias, lo cual es probable que presente una especiación química diferente a la encontrada en suelo producto de las emisiones de la chimenea, ya que esta relación se dio principalmente en las cercanías de este residuo.

Este comportamiento se debe a la variabilidad de la especie mineralógica en la que se encuentran los elementos analizados, demostrando que en el sitio de estudio se encuentran concentraciones de EPT provenientes de varias fuentes, como ya se ha venido explicando en este trabajo.

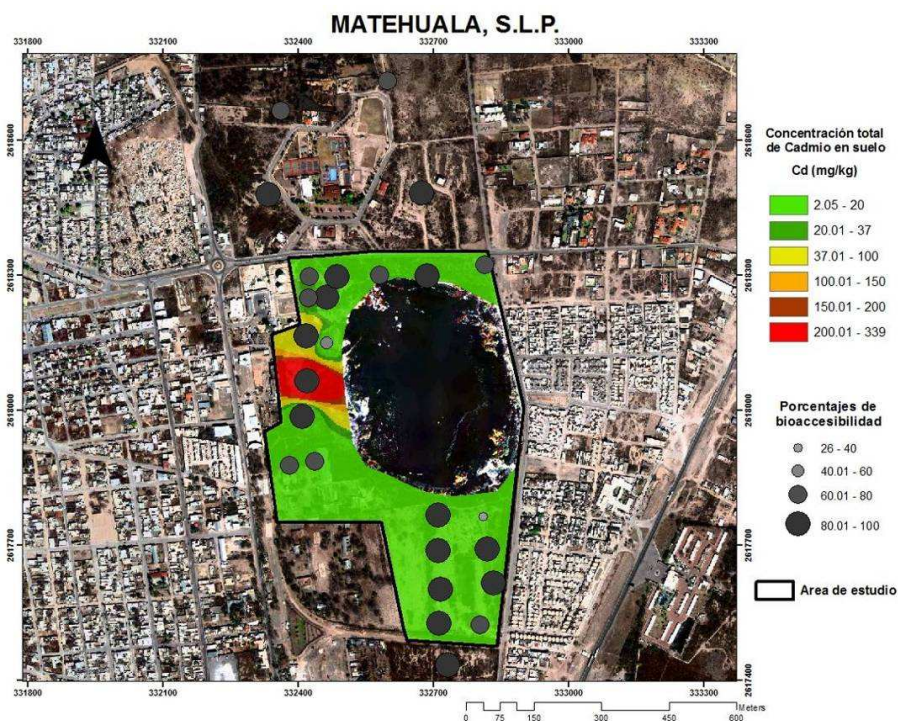


Figura 26. Comparación de la concentración total contra la distribución de los porcentajes bioaccesibles en Cd en suelos.

## **CAPITULO 6. DISCUSION DE RESULTADOS**

Los mapas de iso-concentración permitieron determinar la distribución de los elementos analizados en el sitio de estudio. Se puede observar que el paisaje geoquímico de los 5 elementos analizados presentó concentraciones por arriba de los valores de fondo de la región, lo cual indica que en el sitio hay un aporte de los elementos por fuentes antrópicas, seguramente provenientes de las actividades metalúrgicas ahí desarrolladas.

Los resultados obtenidos en esta investigación demuestran la presencia de concentraciones elevadas de los EPT analizados. Las concentraciones más altas en suelo se encontraron en dos zonas principalmente, una en el área donde se encontraba la chimenea de la fundición, dentro del área de PAM y otra al norte de esta en la colonia denominada “El Llano” afuera de un predio en donde se puede observar una chimenea que perteneció probablemente a una fundición más pequeña. Este patrón de distribución puede ser atribuido a dos fuentes principalmente: a) la dispersión eólica de las emisiones de la chimenea mientras estuvo en operación, ya que la dirección del viento predominante se encuentra en dirección N y SE y durante periodos menores soplan vientos en dirección NE, E y S (Razo y col., 2004); además coincide con los resultados previos presentados en otra investigación, donde se encontró una importante extensión de suelo al N y NE de Matehuala con concentraciones elevadas de EPT's (Razo, 2006); y b) las emisiones que pudieron provenir de la chimenea que se encontró en el predio localizado en el margen Norte de la colonia “El Llano”, así como concentrados y residuos derivados de las actividades ahí realizadas, aunque en este predio no se tiene información acerca de que material se procesaba.

Dentro del predio de la fundición, la distribución de los elementos estudiados presente patrones muy variados. Mientras el Pb, As y Cu presentan tres máximos asociados a la zona de fundición (chimenea), el campo de tiro y margen Sur de las escorias y un pequeño corredor en el margen Norte del predio,

el Cd presenta un solo máximo en la zona de chimenea y el resto del predio muy uniforme y el Zn con dos áreas de máximos (Chimenea y corredor Norte).

Al Sur del sitio de estudio, también se presentaron concentraciones por arriba del valor de fondo regional pero claramente menores en comparación a las encontradas hacia la zona Norte. Esta contaminación se le atribuye principalmente al mal manejo de los residuos producidos en la fundición y a la dispersión de las escorias ya que se identificaron en pequeña cantidades en toda el área muestreada, además de que las concentraciones más altas detectadas al sur se ubicaron en las cercanías de las escorias. Respecto al Pb, una posible segunda fuente se le atribuye al club de tiro “Halcones” proveniente de la munición, pero cuyo aporte es complicado evaluar debido a la naturaleza puntual y fragmentaria de las municiones en relación con la dispersión más homogénea de las emisiones y residuos de la fundidora. Una caracterización mineralógica detallada de este material deberá arrojar claridad sobre este punto.

Como segundo objetivo de esta investigación, se evaluó la movilidad de los contaminantes a partir de los medios investigados (suelos y escorias), para detectar un potencial de migración vertical al entrar en contacto con precipitaciones periódicas. Los resultados muestran así mismo una variabilidad que apunta hacia la presencia de diferentes fases sobre la extensión del área de trabajo, así se observaron mayores concentraciones en el extracto para el Pb en la zona sur del sitio de muestreo, lo cual puede ser un indicador de que en esa zona las especies presentes en el suelo sean más solubles que en el norte del sitio; a diferencia del Pb, el As muestra un potencial de movilización mayor que el del Pb en casi toda el área muestreada, identificándose zonas críticas principalmente en la zona donde se encuentran los restos de la chimenea y en zonas muy puntuales al sur del sitio. Estudios previos de Razo (2006) mostraron una variabilidad mineralógica de especies conteniendo As en suelos de la zona que van desde arseniatos de Fe, arseniatos de Pb-Ca, sulfatos y hasta trióxido de As, por lo que



una caracterización mineralógica detallada de las muestras del predio permitiría comprender con claridad las diferencias en movilidad entre las diferentes zonas del área de estudio.

Por otro lado, los resultados de movilidad obtenidos en esta investigación, pueden ayudar a entender las concentraciones de As en agua y sedimento encontradas en un punto ubicado en el club de tiro Halcones, ya que un estudio previo realizado (Pelallo, 2006), mostró concentraciones en sedimento entre 2344 y 5361 mg/kg y en agua intersticial de hasta 120 mg/l de As. La presencia en altas concentraciones de As así como su elevada potencial movilidad pueden contribuir a explicar las elevadas de estas concentraciones arriba señaladas. Como siguiente punto de esta investigación, se determinó la bioaccesibilidad de los EPT's investigados, ya que esta nos sirve para evaluar la capacidad que tiene el contaminante para movilizarse en la solución gástrica y de esta manera estar a disposición para ingresar el torrente sanguíneo (Kelley y col., 2002) y así identificar posibles riesgos que deban ser evaluados en trabajos posteriores.

Los resultados de bioaccesibilidad generados en el presente trabajo, (mg/kg) fueron representados en mapas de iso-concentración, en los cuales se observa que en el caso del plomo, las concentraciones bioaccesibles más altas coinciden con la zona donde se encontraron las concentraciones totales más altas, el mismo comportamiento se presentó al norte del área de estudio; aunque no en todo el sitio se tiene este comportamiento, proporcional a la concentración total. Por ejemplo, al sur de las escorias se detectaron concentraciones bioaccesibles bajas en zonas donde se tiene registro de concentración total de Pb altas indicando así mismo la importancia de la especiación en el sitio, en este caso esta baja bioaccesibilidad podría estar relacionada a que esa zona las altas concentraciones totales se deriven de fragmentos derivados de escorias.

El arsénico presenta el mismo comportamiento que el Pb, las concentraciones bioaccesibles más altas se encontraron en la zona donde se ubicaba la chimenea, pero a diferencia del Pb, en el resto del sitio se observa una distribución de la concentración bioaccesible más homogénea. La concentración bioaccesible más elevada de cadmio se localizó en la misma zona que el Pb y el As. En términos generales, las concentraciones bioaccesibles más altas presentes en el sitio fueron similares para los 5 contaminantes.

Para poder entender el comportamiento de los elementos en el suelo y así poder identificar la relación que puede existir entre la bioaccesibilidad y la concentración total se sacaron los porcentajes bioaccesibles. Se realizaron mapas para Pb, As y Cd (figura 22 a la figura 24) donde se sobrepuso los porcentajes bioaccesibles con la distribución espacial de la concentración total para Pb, As y Cd.

En estas imágenes se observa como los mayores porcentajes se localizan en los lugares donde se encontraban las chimeneas las cuales concuerdan con las mayores concentraciones totales para estos elementos, sin embargo, existen otras zonas donde no hay una relación entre la concentración total y la bioaccesibilidad ya que en zonas donde se detectaron concentraciones bajas, hubo bioaccesibilidad altas y viceversa, en concentraciones altas se detectaron bioaccesibilidades bajas. Este comportamiento diferenciado, probablemente se deba a la especiación química de los elementos, la cual depende de la fuente de emisión, del intemperismo y de la interacción al incorporarse al ambiente, es decir, sufren reacciones que ocurren en y entre fases sólidas, acuosas y gaseosas. Estas reacciones son variadas y complejas, e involucran cambios en su especiación, es decir, en las formas químicas en que se presentan (O'Day, 1999), dichas reacciones dependen de algunos factores como el pH, potencial óxido-reducción, temperatura, humedad, el tiempo de residencia, las propiedades superficiales de los sólidos, la presencia o ausencia de materia orgánica disuelta o particulada y la actividad biológica (Plant y col., 2001). Además, la especiación

química de los EPT también se ve afectada por otros factores, por ejemplo, al incorporarse en el ambiente, estos elementos, llevan en el sitio más de 60 años lo que pudo haber ocasionado cambios en su especiación química por los factores ambientales antes mencionados, pero también por el tipo de residuos, además de que la dispersión de escorias en el suelo también pudo provocar este comportamiento. Otros autores han mostrado, que la bioaccesibilidad de metales en residuos provenientes de actividades de fundición, es mayor que aquellos provenientes de actividades mineras (Razo, 2006).

Por último, relacionando los resultados obtenidos en esta investigación con la normatividad vigente en México, se puede observar que las concentraciones totales se encuentran por arriba del valor de referencia que indica la norma (Tabla 10), en un 65% para Pb, 15% para Cd y 100% para As; para el caso del Cu y Zn, dado que estos no están normados en México, se usó los datos de una guía internacional para comparación la *Canadian soil guidelines for the protection of environmental and human health, agricultural land use*, la cual tiene unos valores de referencia para cobre y zinc de 63 y 200 mg/kg respectivamente. Comparando los resultados de Cu y Zn con esta guía se observa que se encuentran por arriba en un 100% y 88% respectivamente.

**Tabla 10. Concentraciones de referencia de los EPT por la NOM-147-SEMARNAT-SSA/2004**

Elemento	Concentraciones de referencia totales para uso de suelo residencial	% Muestras que sobrepasan las concentraciones de referencia
Arsénico	22	100
Cadmio	37	65
Plomo	400	15

Estos resultados demuestran que no solo el terreno donde se encontraba la fundidora presenta valores por arriba de los valores de referencia de la norma, sino también sus alrededores que ya se encuentran urbanizados o están en proceso de serlo.

## **CAPITULO 7. CONCLUSIONES**

El área que ocupó la Compañía Metalúrgica Mexicana, mejor conocida como la Fundición de Matehuala, presenta concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos en suelos, muy por arriba de los valores de fondo típicos para esta región, a una distancia de más de 60 años de que fue abandonado como sitio industrial.

Pruebas de movilidad en suelos de esta área demostraron que existe una alta variabilidad en la respuesta de los EPT presentes en los suelos, derivada probablemente de los diferentes orígenes de los materiales ahí presentes (emisiones, residuos, escorias, concentrados, etc.). Este potencial de movilización puede ser un factor importante para entender las concentraciones encontradas de arsénico principalmente en agua y sedimento de sistemas de agua subterránea que se encuentran en el lado sur del área de estudio.

Considerando que el suelo es una importante ruta de exposición para la población (Hinwood y col., 2004; Yáñez y col., 2003), no se debe ignorar las concentraciones totales y bioaccesibles encontradas en el suelo de estas áreas ya que puede ocasionar indiscutiblemente altos riesgos para la salud de las poblaciones presentes en estos sitios (Kim y col., 2005; Lee y col., 2005; Mejía y col., 1999).

Dada la posición en que se encuentra la zona de estudio rodeada de áreas habitacionales, las cuales han ido ocupando gradualmente, las áreas de la fundidora, o áreas afectadas por ella, como lo indican los resultados obtenidos en la zona de la colonia "El Llano", se considera que se deben tomar medidas de prevención y control tanto en los terrenos de la fundidora, como en las áreas adyacentes, y al mismo tiempo inducir medidas de remediación y o normar el desarrollo urbano en el sitio.

De ahí la importancia que se le debe dar al seguimiento y estudio de las características actuales de estos sitios considerados como pasivos ambientales ya que como se mencionó en este trabajo se encuentran por todo el país, siendo posiblemente sitios de exposición y un riesgo para la población.

De este trabajo se puede concluir que a más de 60 años de su cierre de operaciones y tras ser abandonado sin haberse llevado a cabo medidas de estabilización y/o restauración, este sitio presenta características que le permitan ser considerado como un pasivo ambiental metalúrgico (PAM).

Por esta razón, los trabajos de remediación de cualquier pasivo ambiental que sea considerado como una fuente de exposición, deben ser considerados prioritarios, ya que posiblemente sean zonas potencialmente consideradas para llevar a cabo trabajos de urbanización, inclusive algunas partes del predio objeto de estudio de este trabajo que se consideraba como parte del terreno de la fundición ya ha sido urbanizado, haciendo imposible el muestrear esas zonas.

Esta investigación permite establecer las bases necesarias para diseñar un estudio de riesgo y plantear una futura remediación, derivado de las altas concentraciones totales encontradas de los contaminantes, la movilidad de algunos elementos y las altas concentraciones bioaccesibles encontradas en toda el área muestreada. Con base a las concentraciones bioaccesibles encontradas en el predio, se pueden identificar zonas de mayor interés con base al riesgo a la salud que puedan presentar estos contaminantes; del mismo modo, habría que realizar un muestreo mas a detalle de la distribución vertical de cada contaminante con una distribución mayor de puntos para identificar y desarrollar un modelo de la movilización que puedan tener en el sitio ya que como se dijo anteriormente, la concentración de As encontrada en este lugar es probablemente una de las fuentes de contaminación para el agua subterránea de la zona.

## BIBLIOGRAFIA

Aragón, A., Campos, A., Leyva, R., Hernández, M., Miranda, N., Luszczewsky, A. "Influencia de emisiones industriales en el polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí, México". En: *Revista internacional de contaminación ambiental*, núm. 001., 2006. pp. 5 -19.

Benin, L., Dalton, M, Sargent, J., Roda, S. "High concentrations of heavy metals in neighborhoods near ore smelters in northern México". En: *Environmental Health Perspectives*, núm. 4., 1999. pp. 279 – 284.

Carrizales L., Leal M.E., Razo I., Téllez J., Torres-Nerio R., Batres L., Calderón J., and Díaz-Barriga F., (2003). "Evaluación del Riesgo en Salud por Arsénico y Plomo. Zona Metalurgica de Morales, Ciudad de San Luis Potosi, Mexico" Reporte Interno Facultad de Medicina, UASLP. Pp. 56

Castro,J., Kramar,U. & Puchelt,H., (1997): 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosí/Mexico- Consequences to environment and geochemical exploration.- *Journal of Geochemical Exploration*. **58**, 81-91

Contreras, Camilo. *Proceso y espacios mineros: Fundición y minería en el centro y norte de México durante el Porfiriato*, México: Plaza y Valdez editores, 2004.

Chipres, J. *Cartografía geoquímica multiescalar de valores de fondo y líneas de base en el Altiplano Potosíno, S.L.P., México*. Tesis de Doctorado, Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México, 2008.

DOF (Diario Oficial de la Federación). Norma oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así

como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. 13 de septiembre de 2004.

DOF (Diario Oficial de la Federación). 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, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. 2 de marzo de 2007.

Díaz-Barriga, F., Santos, M.A., Mejía, J.J., Batres, L., Yáñez, L., Carrizales, L., Vera, E., del Razo, L.M., Cebrián, M.E. *“Arsenic and cadmium exposure in children living near a Smelter Complex in San Luis Potosí, México”*. En: *Environmental Research*, núm. 62., 1993. pp 242 -250.

Díaz-Barriga, F., Batres, L., Calderón, J., Lugo, A., Galvao, L., Lara, I., Rizo, P., Arroyave, M.E., McConnell, R. *“The El Paso Smelter 20 years later: Residual impact on mexican children”*. En: *Environmental Research*, núm. 74., 1997. pp 11 - 16.

ESTUDIOS MINEROS DEL PERU S.A.C. *Manual de Minería*. [Documento en línea]. <> [http://www.estudiosmineros.com/ManualMineria/Manual\\_Mineria.pdf](http://www.estudiosmineros.com/ManualMineria/Manual_Mineria.pdf) [Consulta: 21-11-2010].

Gámez, M. *Minas y fundidoras: Mercado de trabajo en dos regiones de San Luis Potosí 1900-1913*, México: El colegio de San Luis, 1997.

Gámez, M. *De negro brillante a blanco plateado: La empresa minera mexicana a finales del siglo XIX*, México: El Colegio de San Luis, 2001.

García, G.G., Rubio, M., del Razo, L.M., Borja, V., Vera, E., Cebrian, M.E. "Lead exposure in children living in a smelter community in Region Lagunera, México". En: *Journal of Toxicology and Environmental Health*, núm. 62., 2001. pp. 417 -429.

Gómez, J. *Aguascalientes: Imperio de los Guggenheim*, México: Fondo de cultura económica, 1982.

Kabata-Pendias, A. *Trace elements in soils and plants*, United States of America: CRC Press, 2000.

Manz, M. & Castro L. J., (1997): The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. María de la Paz Mining District in Mexico.- *Environmental Pollution*. 98, No 1, 7-13.

Nava, M. (1997): *Matehuala: una ciudad que agoniza*, México: Gobierno del Estado de San Luis Potosí.

Pelallo, N. (2006): *Comportamiento químico del arsénico en sedimentos de sistemas acuáticos contaminados*. Tesis de Maestría, Programa multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

SEMARNAT. (2007): PNRSC (Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados). Obtenido de: <http://www.semarnat.gob.mx>

Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F., and Monroy, M., (2004): Arsenic and Heavy Metal Pollution of Soil, Water and Sediments in a Semi-Arid Climate Mining Area in Mexico. *Water, Air & Soil Pollution* 152, 129-152.

Razo, I. (2006): *Identificación de áreas prioritarias de restauración de suelos contaminados por arsénico y metales pesados en el sitio minero y metalúrgico de*



*Villa de La Paz-Matehuala, S.L.P. (México)*. Tesis de Doctorado, Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

GRANT, T. (2006): *The world's worst polluted places: The Top Ten*, New York City: Blacksmith Institute,.

Tristan, E., Demetriades, A., Ramsey, M.H., Rosenbaum, M.S., Stavrakis, P., Thornton, I., Vassiliades, E. And Vergou, K. (2000): "Spatially resolved hazard and exposure assessments: an example of lead in soil at Lavrion, Greece". En: *Environmental Research*, núm. 82.,. pp. 33-45.

Valdes, F. *La contaminación por metales pesados en Torreon, Coahuila, México* (1999): Texas Center for Policy Studies,.

Volke, T., Velasco, J.A. (2002): *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*, México: Instituto Nacional de Ecología.

Volke, T., Velasco, J.A., de la Rosa, D.A. (2005): *Suelos contaminados por metales y metaloides: Muestreo y alternativas para su remediación*, México: Instituto Nacional de Ecología,.

WASSEMAN, M. *The American Smelting and Refining Company in México, 1890 – 1940*. [Documento en línea]. <>

<http://www.rci.rutgers.edu/~triner/20CColloq/Wasserman-MetalMagic.pdf>

[Consulta: 21-11-2010].

Yupari, A. *Tendencias en la legislación medio ambiental minera y los pasivos ambientales*. [Documento en línea]. 2003 <>

[http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/pasivosamb\\_pub.htm](http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/pasivosamb_pub.htm) [Consulta: 21-11-2010].

## ANEXO I. Ubicación geográfica y concentración de los elementos analizados.

<b>CONCENTRACIÓN DE LOS EPT ANALIZADOS (mg/kg)</b>							
<b>MUESTRA</b>	<b>X (m)</b>	<b>Y (m)</b>	<b>Pb</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
<b>MSE-1</b>	332804	2617522	435	138	11.8	255	331
<b>MSE-2</b>	332712	2617525	335	141	6.31	199	698
<b>MSE-4</b>	332833	2617616	539	189	15.5	317	407
<b>MSE-5</b>	332716	2617602	1400	1080	2.06	134	152
<b>MSE-9</b>	332820	2617691	343	234	8.63	155	234
<b>MSE-10</b>	332710	2617687	457	413	12.1	350	339
<b>MSE-14</b>	332810	2617763	771	407	15.7	312	556
<b>MSE-15</b>	332710	2617767	738	757	19.8	466	476
<b>MSE-19</b>	332436	2617886	158	140	4.77	235	374
<b>MSE-20</b>	332380	2617876	324	276	7.72	437	1230
<b>MSE-21</b>	332409	2617985	240	197	7.91	328	454
<b>MSE-22</b>	332463	2618149	1660	1980	13.5	268	774
<b>MSE-23</b>	332417	2618165	2740	2350	77	848	1280
<b>MSE-24</b>	332463	2618250	107	868	2.44	185	157
<b>MSE-25</b>	332423	2618249	927	1900	32	328	495
<b>MSE-26</b>	332815	2618323	286	376	7.35	299	291
<b>MSE-27</b>	332686	2618298	173	2220	3.12	186	146
<b>MSE-28</b>	332580	2618300	1480	1250	14.9	771	7850
<b>MSE-29</b>	332486	2618296	429	585	8.4	330	776
<b>MSE-30</b>	332424	2618297	556	1870	19.3	374	440
<b>MSE-31</b>	332420	2618064	3730	10000	339	814	4030
<b>MN-1</b>	332361	2618665	3650	2190	117	595	4660
<b>MN-2</b>	332598	2618731	2830	1200	38	431	984
<b>MN-3</b>	332333	2618479	1180	621	31.2	544	1670
<b>MN-4</b>	332674	2618482	922	419	26.9	394	420
<b>MS-2</b>	332731	2617433	318	107	6.94	198	332

## ANEXO II. Movilidad de los EPT analizados en suelo.

Movilidad de los EPT analizados (mg/kg)					
MUESTRA	Pb	As	Cd	Cu	Zn
MSE-1	7.2	2.3	0.2	0.3	0.10
MSE-2	8.2	1.3	0.2	0.3	2.35
MSE-4	1.0	12.4	0.2	0.3	1.45
MSE-5	10.0	318.3	0.2	0.3	0.10
MSE-9	2.7	15.6	0.2	0.3	1.40
MSE-10	8.2	56.4	0.2	0.3	0.10
MSE-14	10.0	22.7	0.2	0.3	0.10
MSE-15	7.5	136.2	0.2	0.3	0.10
MSE-19	7.2	1.6	0.2	0.3	0.63
MSE-20	1.0	1.8	0.2	0.3	2.25
MSE-21	1.0	7.4	0.2	0.87	1.32
MSE-22	1.0	15.9	0.56	0.3	0.66
MSE-23	1.0	67.7	0.2	0.3	0.30
MSE-24	1.0	213.9	0.2	0.3	0.10
MSE-25	2.7	567.8	0.2	0.3	0.56
MSE-26	1.0	6.5	0.2	0.3	0.26
MSE-27	7.6	767.4	0.2	0.3	0.10
MSE-28	1.0	27.3	0.2	0.3	0.10
MSE-29	1.0	78.9	0.2	0.3	0.10
MSE-30	1.0	465.4	0.2	0.83	0.64
MSE-31	1.0	365.2	0.2	0.3	0.75
MN-1	8.5	106.1	0.2	0.3	1.34
MN-2	1.0	34.9	0.49	0.3	0.60
MN-3	9.4	18.5	0.2	0.3	0.75
MN-4	1.0	27.9	0.2	0.3	1.06
MS-2	1.0	5.7	0.2	0.3	0.74