

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

---

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

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

EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO Y METALES  
PESADOS EN EL DISTRITO MINERO FRESNILLO (ZACATECAS, MÉXICO)

**PRESENTA:**

I.Q.A. RUBÍ ESTRELLA MAYORGA ÁVILA

**DIRECTOR DE TESIS:**

DR. ISRAEL RAZO SOTO

**ASESORES:**

DR. FERNANDO DÍAZ-BARRIGA MARTÍNEZ

DR. JORGE A. CHIPRÉS DE LA FUENTE

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

ENERO DE 2012

**PROYECTO REALIZADO EN:**

El municipio de Fresnillo, Zacatecas, en el laboratorio de Toxicología Ambiental de la Facultad de Medicina de la UASLP y en el Área de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ingeniería de la UASLP

**FINANCIADO MEDIANTE EL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN:**

ZAC-2007-CO1-81904: "Caracterización ambiental y estimación del riesgo para la salud con perspectivas a la restauración ambiental de sitios mineros contaminados por metales en el Estado de Zacatecas" el cual fue financiado por el Gobierno del Estado de Zacatecas y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

**ESTUDIANTE BECADA POR MEDIO DEL:**

Consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT)  
Beca No. 265910

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

# EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO Y METALES PESADOS EN EL DISTRITO MINERO FRESNILLO (ZACATECAS, MÉXICO)

I.Q.A. RUBÍ ESTRELLA MAYORGA ÁVILA

## **Descargo**

La información contenida en el presente trabajo de investigación debe ser usada de manera integral. La autora de esta tesis y su director no se hacen responsables del uso o de la interpretación que terceras personas puedan hacer de los contenidos de este documento.

## DEDICATORIA

Martha Elena, va por ti, porque siempre me has transmitido esas fuerzas que se necesitan para salir adelante, por tanta dedicación para ayudarme a ser mejor persona cada día y que aunque lejos, siempre has estado a mi lado. Te quiero mami.

Rubén Mayorga, por ser un gran ejemplo y pilar de nuestra familia, por inculcarme el amor al estudio y la superación, también va por ti papi.

A mis hermanos, por su cariño y apoyo, por esas palabras que siempre llegaban cuando más las necesitaba.

Y sobre todo a Dios, por haberme dado la sabiduría y fortaleza para que fuera posible alcanzar este triunfo.

## AGRADECIMIENTOS

Al Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, por ofrecerme la oportunidad de crecer no sólo en el ámbito profesional, sino en el personal, con su maestría en Ciencias Ambientales.

Deseo extender mi mayor agradecimiento a los profesores del Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, por sus enseñanzas para la realización de este trabajo.

Al Dr. Israel Razo, que gracias a su dedicación, compromiso y experiencia, sus comentarios engrandecieron este proyecto.

A los doctores: Lety Carrizales, Fernando Díaz y Antonio Cardona por compartir abundantemente sus conocimientos.

A Yolanda Rodríguez, por su amistad incondicional y su compañía a lo largo de este camino que fue nuestra maestría, por compartir sus alegrías, tristezas, familia y amistades convirtiéndose parte de mi vida también.

A Gerardo Rodríguez, por tu constante motivación y a veces necesarios regaños que me impulsaron a seguir adelante hasta el final, pero sobre todo por contagiarme de tu alegría y hacerme reír como sólo tú sabes.

Y por último, pero no menos importante, a mis compañeros de maestría y en general a todas las personas que de alguna u otra forma dedicaron un momento de su tiempo y contribuyeron al desarrollo y finalización del presente trabajo.

## RESUMEN

La minería ha desempeñado un papel importante en el progreso de la humanidad y contribuyendo en el crecimiento económico actual, sin embargo, también se considera una actividad que ocasiona graves daños ambientales. Uno de los impactos más importantes de la minería es la generación de grandes cantidades de residuos mineros, que pueden contener elevadas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT), como son arsénico, plomo, mercurio, cobre, zinc, cadmio, entre otros. Cuando no existen las medidas de control y prevención adecuadas, estos residuos pueden dispersarse hacia el medio circundante generando riesgos de contaminación hacia otros medios ambientales.

En la antigüedad las compañías mineras carecían de programas de prevención de los impactos ambientales de sus actividades, por lo que en la actualidad es común encontrar sitios mineros contaminados por EPT, situación que se agrava en aquellos considerados como históricos, donde se pueden presentar severos riesgos ambientales y para la salud desapercibidos por no existir en la actualidad evidencias físicas de las actividades extractivas que ocurrieron en el pasado. Este se considero el caso del Distrito Minero Fresnillo (Zacatecas, México) donde se ha desarrollado la actividad minera desde hace más de 450 años, sobresaliendo como unos de los sitios productores de plata más importantes en el mundo, en parte debido a la aplicación del método de beneficio de patio, donde se utilizaron grandes cantidades de mercurio. En la actualidad, en el sitio no existen claras evidencias de las operaciones metalúrgicas históricas, sin embargo, considerando que los potenciales impactos por contaminación de éstas podrían persistir y representar graves riesgos para la salud y el ambiente, en este trabajo se estableció como objetivo evaluar la contaminación por EPT, incluido el mercurio, en suelo, sedimento y agua superficial en el Distrito Minero Fresnillo.

La metodología utilizada en la presente investigación consistió en: 1) describir el sistema ambiental y los antecedentes históricos del sitio con la ayuda de la revisión bibliográfica y una visita de reconocimiento; 2) delimitar el área de estudio y realizar un plan de muestreo; 3) realizar el muestreo ambiental y análisis químico de 222 muestras de suelo superficial, 17 de sedimentos y 25 de agua superficial; 5) evaluar la movilidad y bioaccesibilidad de EPT en muestras de suelo superficial; y 6) el análisis estadístico y generación del sistema de información geográfica (SIG).

Los resultados obtenidos confirmaron afectaciones a la calidad de los medios muestreados y analizados, demostrando la presencia de concentraciones que superaron los criterios o valores

de referencia que establece la normativa nacional correspondiente. Los EPT de mayor preocupación son Pb y As, y Hg. Las principales fuentes de contaminación identificadas fueron depósitos de residuos (históricos y recientes) no controlados, que se han dispersado al entorno principalmente por dos mecanismos claramente identificados: transporte hídrico a través de escorrentías intermitentes, y transporte eólico preferentemente por los vientos dominantes de la temporada seca. Con respecto a las fuentes de contaminación, los resultados indican elevadas concentraciones de EPT en los sitios donde se ubicaron las haciendas de beneficio por amalgamación. Otras potenciales fuentes podrían contribuir en las concentraciones registradas, que se relacionan a la presencia de anomalías geoquímicas naturales por influencia de las mineralizaciones.

Las consecuencias de mayor preocupación por la contaminación de EPT se relacionan con la contaminación de extensas áreas de suelos rurales (áreas forestales y agrícolas) y urbanos, la capacidad de varios As, Hg, Pb y Cd para transferirse del suelo a la fase acuosa en contacto con agua de lluvia simulada, elevadas concentraciones de As, Pb y Hg en agua superficial de tanques de almacenamiento, y las elevadas fracciones bioaccesibles de Pb registradas en suelo urbano. Por lo tanto, se presentan escenarios de graves riesgos para la salud debido a la potencial exposición de la población a mezclas de contaminantes por múltiples rutas; pero también se advierten serios riesgos ambientales relacionados principalmente a la afectación de los recursos hídricos.

## INDICE GENERAL

<b>RESUMEN</b>	<b>iii</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>7</b>
<b>3. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO</b>	<b>13</b>
3.1. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA Y VÍAS DE ACCESO	14
3.2. OROGRAFÍA	15
3.3. HIDROLOGÍA SUPERFICIAL	16
3.4. HIDROLOGÍA SUBTERRÁNEA	18
3.5. CLIMA Y METEOROLOGÍA	18
3.6. EDAFOLOGÍA	19
3.7. USO DE SUELO Y VEGETACIÓN	21
3.8. GEOLOGÍA	24
3.9. TIPOS DE YACIMIENTOS	26
3.10. ASPECTOS SOCIODEMOGRÁFICOS	28
3.10.1 Población	28
3.10.2 Nivel Educativo	30
3.10.3 Servicios de Salud	30
3.10.4 Vivienda	30
3.11. ACTIVIDAD MINERA	31
3.11.1 Explotación Minera Histórica	31
3.11.2 Fuentes Potenciales de Contaminación	35
<b>4. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA</b>	<b>40</b>
<b>5. OBJETIVOS</b>	<b>41</b>
5.1 OBJETIVO GENERAL	41
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
<b>6. JUSTIFICACIÓN</b>	<b>42</b>
7.1 DELIMITACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	42
<b>7. METODOLOGÍA</b>	<b>44</b>
7.2 MUESTREO AMBIENTAL	47
7.2.1 Suelo Superficial y Sedimentos	47
7.2.2 Muestreo de agua superficial de tanques de almacenamiento y arroyos	47
7.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	54
7.3.1 Suelo Superficial y Sedimento	54
7.3.2 Agua superficial de tanques de almacenamiento y arroyos	55
7.4 ANÁLISIS QUÍMICO	55
7.4.1 Análisis Químicos para Determinar Concentraciones Totales	55
7.4.2 Control de calidad	56
7.4.3 pH y conductividad de suelos y sedimentos	56



7.5 EVALUACIÓN DE LA MOVILIDAD DE EPT EN SUELO	57
7.6 BIOACCESIBILIDAD DE EPT	57
7.6 ANÁLISIS GEOESTADÍSTICO	59
<b>8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>62</b>
8.1 DISTRIBUCIÓN DE EPT EN SUELO SUPERFICIAL	62
8.1.1 Estadística descriptiva	62
8.1.2 Distribución Espacial de EPT en suelo superficial	67
8.1.3 pH y conductividad eléctrica de suelo superficial	86
8.1.4 Evaluación de la movilidad química de EPT en suelo superficial	89
8.1.5 Evaluación de la bioaccesibilidad de EPT en suelo superficial	99
8.2 DISTRIBUCIÓN DE EPT EN SEDIMENTO DE CAUCES Y TANQUES DE ALMACENAMIENTO	115
8.3 DISTRIBUCIÓN DE EPT EN AGUA SUPERFICIAL	125
<b>9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>132</b>
<b>10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>136</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>143</b>

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. NÚMERO DE MINAS POR TIPO DE MINERALES EN LAS ENTIDADES FEDERATIVAS (JIMÉNEZ, 2006).....	2
FIGURA 2. DIAGRAMA DE MOVILIDAD DE METALES PESADOS EN SUELO (MODIFICADO DE BASCONES, 2003).....	9
FIGURA 3. UBICACIÓN GEOGRÁFICA DEL MUNICIPIO DE FRESNILLO, ZACATECAS.....	14
FIGURA 4. CARTA TOPOGRÁFICA RECORTADA AL ÁREA DE ESTUDIO (INEGI, 1999A). ....	15
FIGURA 5. LOCALIZACIÓN DE LAS REGIONES HIDROLÓGICAS Y CORRIENTES INTERMITENTES PROPIAS AL SITIO DE ESTUDIO. ....	16
FIGURA 6. ASPECTO DE LOS PRINCIPALES ARROYOS INTERMITENTES Y CUERPOS DE AGUA SUPERFICIAL. A) ARROYO PRIETO UBICADO AL SUR DE LA CIUDAD DE FRESNILLO; B) ARROYO RIVERA EL CUAL DESEMBOCA EN LA PRESA CON EL MISMO NOMBRE, C) ARROYO CHILITOS, SU CORRIENTE SE DIRIGE HACIA LA PARTE MÁS BAJA DEL VALLE Y SE JUNTA CON LAS AGUAS NEGRAS DE FRESNILLO, D) LAGUNA SANTA ANA ES LA QUE CUENTA CON MAYOR CAPACIDAD EN EL SITIO DE ESTUDIO, E) PRESA LA BOMBA, LOS HABITANTES DE LOS ALREDEDORES CON BAJOS RECURSOS SE ABASTECEN DE ÉSTA AGUA, F) LAGUNA SECA UBICADA AL ESTE DE LA CIUDAD DE FRESNILLO EN LA PROXIMIDADES DE LA COMUNIDAD ESTACIÓN SAN JOSÉ.....	17
FIGURA 7. CLIMOGRAMA DEL ÁREA DE ESTUDIO CORRESPONDIENTE AL PERIODO 1971-2000. ....	19
FIGURA 8. DISTRIBUCIÓN DE LAS UNIDADES EDAFOLÓGICAS DOMINANTES EN EL ÁREA DE ESTUDIO. (INEGI, 2010). ....	20
FIGURA 9. ASPECTO DE SUELOS CARACTERÍSTICOS DEL ÁREA DE ESTUDIO. A) ESTACIÓN SAN JOSÉ, B) SUELO PREDOMINANTE EN FRESNILLO, C) FALDAS DEL CERRO EN PLATEROS, D) CAMINO DE PLATEROS A SANTA ANA.....	21
FIGURA 10. CARTA DE USO DE SUELO PRESENTE EN EL SITIO DE ESTUDIO (INEGI, 1971). ....	22
FIGURA 11. INTERPRETACIÓN GRÁFICA DE LOS USOS DE SUELO Y VEGETACIÓN PREDOMINANTE EN EL SITIO DE ESTUDIO. A) MARGEN NOROESTE DEL MUNICIPIO DE FRESNILLO, B) PLATEROS, C) LA PROVIDENCIA, SALIDA A ZACATECAS, D) PARTE ESTE DE FRESNILLO, E) CARRETERA A VALPARAÍSO, F) ESTACIÓN SAN JOSÉ. ....	23
FIGURA 12. COLUMNA ESTRATIGRÁFICA REGIONAL Y LOCAL DEL SITIO DE ESTUDIO (MODIFICADO DE SGM, 2006). ....	24
FIGURA 13. PORCENTAJE DE POBLACIÓN POR GRADO DE MARGINACIÓN EN EL MUNICIPIO DE FRESNILLO (CONAPO, 2005).....	29
FIGURA 14. PATIO DE BENEFICIO HACIENDA PROAÑO DE FRESNILLO, SIGLO XIX (BRADING, 2007). ....	32
FIGURA 15. COMPAÑÍA FRESNILLO S.A. (CORTESÍA DE RAFAEL PINEDO).....	33
FIGURA 16. HACIENDA PROAÑO (CORTESÍA DE RAFAEL PINEDO).....	34
FIGURA 17. RESIDUOS MINEROS IDENTIFICADOS EN EL ÁREA DE ESTUDIO: (A) PRESA DE JALES DE FLOTACIÓN RESTAURADA; (B) JALES DE LA HACIENDA SAN JOSÉ O “LA HACIENDITA”, (C) TERREROS DE LA MINA CATA DE PLATA EN PLATEROS (D) JALES EN LAS CUATAS; (E) TERREROS EN PLATEROS, (F) TERREROS EN EL CERRO PROAÑO; (G) TERREROS DE LA MINA SAUCITO; Y (H) TERREROS EN VALDECAÑAS. 37	
FIGURA 18. EMPRESAS MINERAS EN ACTIVAS. A) FRESNILLO, B) SAUCITO, C) VALDECAÑAS. ....	38
FIGURA 19. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA DE LOS RESIDUOS MINEROS HISTÓRICOS Y RECIENTES DEL SITIO DE ESTUDIO. ....	39
FIGURA 20. ESQUEMA DESCRIPTIVO DEL ÁREA DE ESTUDIO.....	45
FIGURA 21. DELIMITACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO .....	46
FIGURA 22. UBICACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO DE SUELO SUPERFICIAL EN EL ÁREA DE BAJA Y DE ALTA DENSIDAD DE MUESTREO .....	49
FIGURA 23. UBICACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO DIRIGIDOS DE SUELO SUPERFICIAL .....	50
FIGURA 24. UBICACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO DE SEDIMENTOS DE CAUCES DE ARROYOS Y TANQUES DE ALMACENAMIENTO .....	51
FIGURA 25. UBICACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO DE AGUA SUPERFICIAL DE CAUCES DE ARROYOS Y TANQUES DE ALMACENAMIENTO.....	53
FIGURA 26. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ARSÉNICO EN SUELO SUPERFICIAL, OBTENIDA POR EL MÉTODO DE INTERPOLACIÓN GEOESTADÍSTICO KRIGING. ....	72

FIGURA 27. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE PLOMO EN SUELO SUPERFICIAL, OBTENIDA POR EL MÉTODO DE INTERPOLACIÓN GEOESTADÍSTICO KRIGING. ....	75
FIGURA 28. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ZINC EN SUELO SUPERFICIAL, OBTENIDA POR EL MÉTODO DE INTERPOLACIÓN GEOESTADÍSTICO KRIGING. ....	77
FIGURA 29. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CADMIO EN SUELO SUPERFICIAL, OBTENIDA POR EL MÉTODO DE INTERPOLACIÓN GEOESTADÍSTICO KRIGING. ....	78
FIGURA 30. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE MERCURIO EN SUELO SUPERFICIAL, OBTENIDA POR EL MÉTODO DE INTERPOLACIÓN GEOESTADÍSTICO KRIGING. ....	80
FIGURA 31. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE COBRE EN SUELO SUPERFICIAL, OBTENIDA POR EL MÉTODO DE INTERPOLACIÓN GEOESTADÍSTICO KRIGING. ....	82
FIGURA 32. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE MANGANESO EN SUELO SUPERFICIAL, OBTENIDA POR EL MÉTODO DE INTERPOLACIÓN GEOESTADÍSTICO KRIGING. ....	84
FIGURA 33. DISTRIBUCIÓN DE NIVELES DE PH EN SUELO SUPERFICIAL. ....	87
FIGURA 34. DISTRIBUCIÓN DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN MUESTRAS DE SUELO SUPERFICIAL. ....	88
FIGURA 35. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA DE LAS MUESTRAS UTILIZADAS EN LA PRUEBA DE MOVILIDAD. ....	90
FIGURA 36. VARIACIÓN ESPACIAL DE LA MOVILIDAD DE AS (MG/KG) EN SUELO SUPERFICIAL. ....	96
FIGURA 37. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA DE LAS MUESTRAS UTILIZADAS EN LA PRUEBA DE BIOACCESIBILIDAD. ....	100
FIGURA 38. VARIACIÓN ESPACIAL DE BIOACCESIBILIDAD DE AS (%) EN SUELO SUPERFICIAL. ....	103
FIGURA 39. VARIACIÓN ESPACIAL DE BIOACCESIBILIDAD DE Pb (%) EN SUELO SUPERFICIAL. ....	105
FIGURA 40. VARIACIÓN ESPACIAL DE BIOACCESIBILIDAD DE Hg (%) EN SUELO SUPERFICIAL. ....	106
FIGURA 41. VARIACIÓN ESPACIAL DE BIOACCESIBILIDAD DE Cd (%) EN SUELO SUPERFICIAL. ....	107
FIGURA 42. VARIACIÓN ESPACIAL DE BIOACCESIBILIDAD DE Cu (%) EN SUELO SUPERFICIAL. ....	109
FIGURA 43. VARIACIÓN ESPACIAL DE BIOACCESIBILIDAD DE Zn (%) EN SUELO SUPERFICIAL. ....	110
FIGURA 44. VARIACIÓN ESPACIAL DE BIOACCESIBILIDAD DE Mn (%) EN SUELO SUPERFICIAL. ....	111
FIGURA 45. VARIACIÓN ESPACIAL DE LA CONCENTRACIÓN DE AS (MG/KG) EN SEDIMENTO. ....	118
FIGURA 46. VARIACIÓN ESPACIAL DE LA CONCENTRACIÓN DE Pb (MG/KG) EN SEDIMENTO. ....	119
FIGURA 47. VARIACIÓN ESPACIAL DE LA CONCENTRACIÓN DE Hg (MG/KG) EN SEDIMENTO. ....	120
FIGURA 48. VARIACIÓN ESPACIAL DE DE LA CONCENTRACIÓN DE Cd (MG/KG) EN SEDIMENTO. ....	121
FIGURA 49. VARIACIÓN ESPACIAL DE LA CONCENTRACIÓN DE Cu (MG/KG) EN SEDIMENTO. ....	122
FIGURA 50. VARIACIÓN ESPACIAL DE LA CONCENTRACIÓN DE Zn (MG/KG) EN SEDIMENTO. ....	123
FIGURA 51. VARIACIÓN ESPACIAL DE LA CONCENTRACIÓN DE Mn (MG/KG) EN SEDIMENTO. ....	124
FIGURA 52. VARIACIÓN ESPACIAL DE LA CONCENTRACIÓN DE AS (µG/L) EN AGUA SUPERFICIAL. ....	128
FIGURA 53. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE DE LA CONCENTRACIÓN DE Pb (µG/L) EN AGUA SUPERFICIAL. ....	129
FIGURA 54. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE DE LA CONCENTRACIÓN DE Hg (µG/L) EN AGUA SUPERFICIAL. ....	131

## INDICE DE TABLAS

TABLA 1. FACTORES DE CONTROLAN LA BIODISPONIBILIDAD DE As, Cd, Hg Y Pb EN SUELOS CONTAMINADOS (MODIFICADO DE KELLEY Y COL. 2002) .....	11
TABLA 2. FLORA REGIONAL PRESENTE EN EL SITIO DE ESTUDIO (ÁVILA, 2000; PINEDO, 2004). .....	22
TABLA 3. POBLACIÓN DE LAS PRINCIPALES COMUNIDADES EN EL SITIO DE ESTUDIO (INEGI, 2010). .....	29
TABLA 4. SALUBRIDAD EN LAS PRINCIPALES COMUNIDADES EN EL SITIO DE ESTUDIO (INEGI, 2010). .....	30
TABLA 5. PRODUCCIÓN DE LA COMPAÑÍA FRESNILLO EN EL PERIODO 2004 A 2008 (PEÑOLES, 2008). .....	35
TABLA 6. CONCENTRACIONES DE REFERENCIA TOTALES ( $CR_T$ ) POR TIPO DE USO DE SUELO Y GUÍA DE EVALUACIÓN PARA MEDIOS AMBIENTALES. ....	62
TABLA 7. CONCENTRACIONES DE EPT EN SUELO SUPERFICIAL OBTENIDAS EN LA VISITA DE RECONOCIMIENTO. ....	63
TABLA 8. ESTADÍSTICAS DESCRIPTIVAS PARA EPT ANALIZADOS EN SUELO SUPERFICIAL < 2 MM Y PORCENTAJE DE MUESTRAS QUE EXCEDEN LA CONCENTRACIÓN DE REFERENCIA TOTAL.....	63
TABLA 9. ESTADÍSTICAS DESCRIPTIVAS CORRESPONDIENTES A LAS CONCENTRACIONES DE EPT DE LAS MUESTRAS TOMADAS EN EL ÁREA DE REFERENCIA. ....	67
TABLA 10. ANÁLISIS DE CORRELACIÓN DE CONCENTRACIONES DE EPT EN 222 MUESTRAS DE SUELO SUPERFICIAL. TODAS LAS CORRELACIONES ENTRE EPT RESULTARON ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS ( $p < 0.01$ ). ....	86
TABLA 11. CONCENTRACIÓN EN EL EXTRACTO Y MOVILIDAD DE ARSÉNICO Y METALES PESADOS ANALIZADOS EN EL SITIO DE ESTUDIO. ....	91
TABLA 12. RESUMEN ESTADÍSTICO DE LAS CONCENTRACIONES TOTALES Y BIOACCESIBLES DE EPT EN LA FRACCIÓN < 250 $\mu$ M DE SUELO SUPERFICIAL. ....	101
TABLA 13. RESUMEN ESTADÍSTICO DEL PORCENTAJE BIOACCESIBLE DE EPT EN SUELO SUPERFICIAL. ....	102
TABLA 14. RESUMEN ESTADÍSTICO DE LAS CONCENTRACIONES TOTALES RECUPERABLES DE EPT EN SEDIMENTOS DE ARROYOS Y TANQUES DE ALMACENAMIENTO.....	116
TABLA 15. CONCENTRACIÓN DE EPT EN MUESTRAS DE AGUA SUPERFICIAL RECOLECTADAS EN LA VISITA DE RECONOCIMIENTO. ....	125
TABLA 16. ESTADÍSTICAS DESCRIPTIVAS DE LA CONCENTRACIÓN DE EPT EN AGUA DE CAUCES DE ARROYOS Y TANQUES DE ALMACENAMIENTO.....	126

## 1. INTRODUCCIÓN

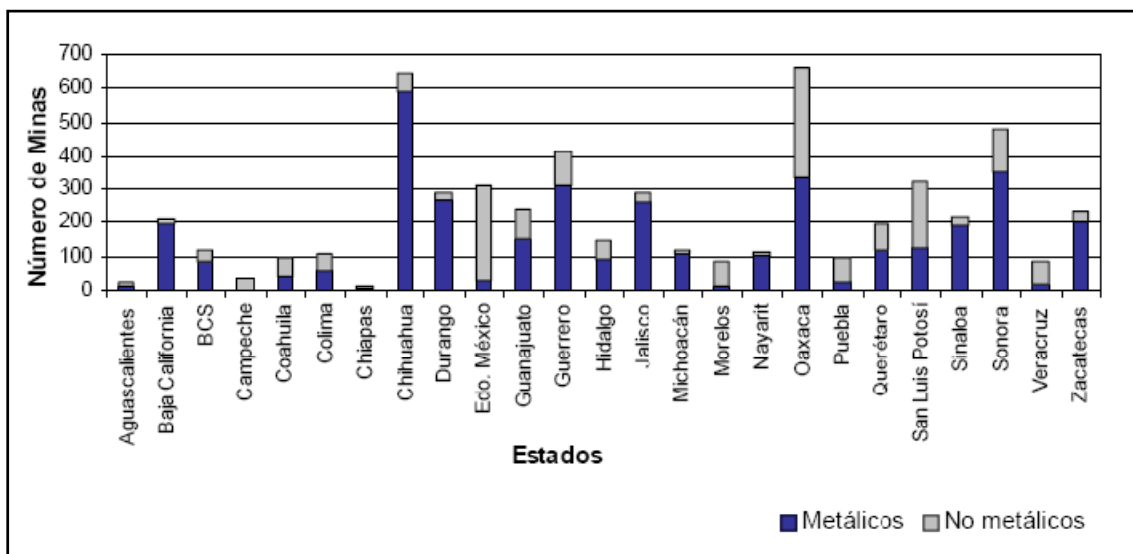
Los recursos minerales desempeñan un importante papel en el desarrollo de la humanidad; tanto, que sin ellos no habría sido posible el crecimiento económico de los países industrializados. La continua y creciente demanda de estos recursos ha sido un detonador importante de la minería, actividad dedicada a la extracción de minerales desde la corteza terrestre (UNEP, 2000).

La minería es una práctica mundial en constante desarrollo, pues las generaciones actuales no pueden prescindir de los materiales y sustancias que esta industria produce (Jiménez, 2006). Tan solo en el año 2000 se estimaba que existían más de 10,000 compañías mineras y metalúrgicas, y más de 20,000 sitios mineros, plantas procesadoras y fundidoras, y que por lo menos en 158 países contribuía de manera importante en su economía nacional (UNEP, 2000) acentuándose su importancia sobre otras actividades industriales en los países en desarrollo (IIED, 2002).

En los últimos años se ha producido una migración gradual en la producción de minerales hacia varios países en desarrollo, en gran parte debido a que se han agotado los depósitos de minerales de bajo costo de explotación en países desarrollados. Otros aspectos que han contribuido en este fenómeno, son las dificultades y el mayor tiempo de trámite para obtener permisos ambientales, junto con un mayor valor de la mano de obra en la mayoría de los países desarrollados. El alcance de esta migración varía ampliamente según los distintos recursos minerales, siendo mayor para algunos metales que para los minerales industriales y materiales de construcción (IIED, 2002). Así, durante las últimas décadas, una elevada proporción de minerales son extraídos en países subdesarrollados, pero es consumida en los países desarrollados (UNEP, 2000).

México cuenta con una amplia riqueza de minerales metálicos y no metálicos. En nuestro país, se encuentran yacimientos de clase mundial como son los depósitos de yeso de la Isla San Marcos y de la costa oriental de la península de Baja California, con reservas para 70 años; Las Cuevas, la mina más grande de fluorita en el mundo; Fresnillo, el yacimiento de plata más rico y más grande que haya descubierto la humanidad; Molango, el depósito más importante de manganeso en Norte América; las minas de carbón de la Cuenca de Río Escondido, entre otras. Además, el sector minero mexicano se ha mantenido durante siglos entre los líderes mundiales de producción de plata (Abdel-Musik, 2004).

Desde la década de 1990, el Servicio Geológico Mexicano (SGM), a través de monografías estatales, ha realizado un inventario de las minas en el país, registrando que para el año 2005, existían 5,595 minas distribuidas en 24 entidades del país, de las cuales el 67% son minas subterráneas y el resto son minas superficiales. Como se muestra en la **Figura 1**, los Estados de Oaxaca (320), México (277) y San Luis Potosí (194) poseen el mayor número de minas de sustancias no metálicas, mientras que Chihuahua (580), Guerrero (300), Sonora (350) y Zacatecas (200) son los Estados en los que predominan las minas de sustancias metálicas (Jiménez, 2006).



**Figura 1.** Número de minas por tipo de minerales en las Entidades Federativas (Jiménez, 2006)

Contrario a la situación de otros sectores industriales, las compañías mineras están restringidas a operar en sitios donde existen los yacimientos minerales cuya explotación es económicamente viable. Es por esta condición que el principal impacto positivo de la minera se relaciona con su contribución en el desarrollo económico, local o regional, mediante la generación de empleos, infraestructura y servicios (Reed, 2002). Pero, no obstante de su contribución en el desarrollo económico de las regiones donde opera, la minería también provoca graves impactos negativos al medio ambiente (Hilson, 2003).

Los recursos minerales no se distribuyen de manera uniforme a través de la corteza terrestre, sino que tienden a presentarse en concentraciones relativamente bajas y a menudo contienen impurezas; además, los yacimientos no son fácilmente reconocibles pues están localizados en

el subsuelo. La exploración o identificación de los yacimientos mineros es la primera etapa de la producción minera, pero como la vida operativa de una mina es finita, la búsqueda de nuevos yacimientos se vuelve una constante, lo que se traduce en la generación permanente de impactos ambientales (Lottermoser, 2007).

A través de todas las etapas de una operación minera se presentan diversos impactos ambientales notables a lo largo de la vida del proyecto, como son la destrucción de ecosistemas, afectaciones a tierras de cultivo, erosión de suelo, contaminación de cuerpos de agua, emisiones atmosféricas, entre otros (Kuklanová y Rapant, 1999; Jung, 2001; Kemper y Sommer, 2002). Sin embargo, uno de los impactos ambientales más importantes en cualquier mina, es la generación de grandes cantidades de residuos (Lottermoser, 2007). Tan sólo en México, se estima que el 65 % de los residuos industriales provienen de la minería (Mejía y col., 1999).

Son varios tipos de residuos que pueden generarse en una operación minera, entre ellos podemos encontrar a la roca fragmentada que no contiene el mineral suficiente para ser de interés económico y que generalmente se deposita en forma de montones llamados terreros o tepetateras (Sánchez, 2000). Los jales son otro tipo de residuos muy comunes que se generan del beneficio del mineral que fue previamente triturado y molido para después extraer los valores minerales deseados. Los jales se obtienen en forma de pulpas con al menos un 50% de agua, por lo que pueden ser transportados a través de tuberías, depositarse en estanques o diques construidos con los mismos residuos. Debido a que los jales están compuestos por partículas finas, cuando se secan pueden dispersarse con facilidad por el viento y el agua de lluvia (Sánchez, 2000; IIED, 2002).

La cantidad de residuos que produce una operación minera depende de las características geológicas del yacimiento, del tipo de minado (subterráneo o a tajo abierto), del tipo de beneficio y de la escala de la operación. Por otra parte, el costo de operación es un factor clave para decidir cómo y dónde se depositarán los residuos generados en la mina, la opción más barata a menudo es depositarlos en un lugar lo más cercano posible al sitio de generación o en una ubicación a la cual pueda ser transportado por gravedad (Lottermoser, 2007). Sin embargo, estas decisiones pueden generar graves impactos si no se aplican medidas de control que prevengan la dispersión de los residuos durante la operación y de restauración después del cierre de la mina (IIED, 2002). Una inadecuada selección del sitio de disposición de los residuos, aumenta las posibilidades de que se dispersen hacia los diferentes medios, por

ejemplo, al depositarlos en una zona de fuertes vientos, puede ocasionar la movilización de grandes cantidades de partículas a la atmósfera (Lottermoser, 2007).

Las consecuencias de la inadecuada disposición de residuos y de la ausencia de medidas que mitiguen su dispersión al ambiente, dependerán de la naturaleza del residuo, pero en cualquier caso pueden ser serias, desde la afectación de la calidad del aire y de aguas superficiales por la presencia de elevadas concentraciones de partículas suspendidas hasta potenciales efectos a la salud humana o ecosistemas por la presencia de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como As, Hg, Pb, Cd, entre otros, que generalmente están presentes en los residuos (Peplow y Edmonds, 2004; Kim y col., 2005; Lee y col., 2005).

El manejo de residuos es sin duda uno de los principales retos que la industria minera debe enfrentar para lograr el desempeño ambiental que demandan las autoridades y la sociedad con criterios cada vez más estrictos y específicos para este tipo de actividades (Hilson, 2003). Tan sólo en nuestro país, en años recientes se han emitido normas técnicas que establecen criterios de protección ambiente en el manejo de residuos de la industria minera, como son las normas oficiales mexicanas 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 post-operación de presas de jales, la NOM-155-SEMARNAT-2007 que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata, y la NOM-157-SEMARNAT-2011 que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. Además, se cuenta con la norma NOM-147-SEMARNAT-2004 que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados con metales y metaloides, y aunque no es específica para la industria minera, es de amplia aplicación por tratarse de la actividad humana que mayormente contribuye en la emisión de metales y metaloides al ambiente (Volke-Sepúlveda y col., 2005).

No obstante que los avances en la legislación ambiental de nuestro país seguramente repercutirán positivamente en aquellos proyectos mineros recientemente instalados o aún en etapa de planeación, una situación diferente se presenta para el caso de actividades mineras que iniciaron operaciones en fechas previas a la publicación de las normas de manejo de residuos mencionadas anteriormente, y más aún para aquellas consideradas como históricas y que se caracterizaron por la carencia de programas de prevención y control de la contaminación a lo largo de su operación, así como de la ausencia de medidas de restauración de depósitos de residuos y de las áreas impactadas al final de su operación, sobre todo si se considera que



algunos de los más serios problemas de contaminación reportados en sitios mineros se presentan en aquellos considerados históricos y abandonados, es decir, en regiones tradicionalmente mineras donde esta actividad se desarrolló desde hace algunas décadas hasta por varios siglos y en donde no se aplicaron acciones para mitigar o remediar los impactos ambientales causados (UNEP, 2000).

En México, la tradición minera se remonta a la época prehispánica (Sariego-Rodríguez, 1992) pero adquirió gran relevancia económica y social durante el período de la colonia, suministrando insumos a la industria de la construcción, metalurgia, siderurgia y química por más de tres siglos, ayudando a poblar y generar infraestructura en regiones importantes del país (Abdel-Musik, 2004). Pero además de su contribución en el desarrollo social y económico, la minería también generó incuantificables toneladas de residuos que se encuentran dispersos en el territorio nacional y de los que poco se conoce sobre sus condiciones y sus potenciales afectaciones al ambiente (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2004).

La evaluación de sitios mineros históricos no sólo es complicada por su número, sino también por la diversidad de condiciones ambientales de los sitios donde se ha desarrollado la minería, de las características geológicas de los yacimientos explotados y de los procesos de beneficio aplicados, que advierte una amplia variedad de escenarios potencialmente contaminados que contribuyen en la complejidad del problema.

En el caso de México, uno de los escenarios relevantes que no ha sido evaluado detalladamente es quizá el de los sitios mineros donde se aplicó el beneficio de minerales argentíferos por el método de amalgamación, en el cual se utilizaba mercurio elemental (azogue). Estimaciones basadas en registros históricos del consumo de azogue en el periodo colonial, sugieren que el proceso de amalgamación utilizado en América podría considerarse parcialmente responsable de los elevados flujos de mercurio en varias partes de Norteamérica y Sudamérica, así como de los altos niveles basales globales de este metal, pues se ha estimado que la cantidad de mercurio liberado al ambiente durante el periodo de 1570 a 1810 fue de 257,400 t (196,000 t en Sudamérica y Centroamérica; 61,380 t en EUA) de las cuales, entre 60 y 65% pudieron ser directamente emitidas a la atmósfera (Nriagu, 1994).

A pesar de haber sido un método de beneficio utilizado intensamente durante casi tres siglos en nuestro país, se desconoce los niveles de contaminación por mercurio residual y los riesgos asociados a éste EPT en los sitios donde se aplicó el proceso de amalgamación, aunque los limitados estudios que se han reportado indican la presencia de elevadas concentraciones residuales, por ejemplo, en Zacatecas se han reportado concentraciones de mercurio hasta de

169 mg/kg en suelos impactados por la histórica aplicación del método de amalgamación que hubo en este sitio entre 1550 y 1900 (Ogura y col., 2003).

Considerando la imperante necesidad de evaluar sitios potencialmente contaminados por mercurio residual procedente del proceso de amalgamación, en este trabajo se realizó la evaluación de la contaminación por mercurio en Fresnillo, Zacatecas, uno de los centros mineros de mayor producción de plata por más de 400 años, y en donde se aplicó el proceso de amalgamación durante varios siglos. Además de mercurio, se incluyó la evaluación de la contaminación de otros metales y metaloides (As, Pb, Cd, Cu, Zn y Mn) que se podrían encontrar asociados mineralógicamente en el yacimiento explotado y por consiguiente, estar presentes en los residuos.

## 2. ANTECEDENTES

Como se mencionó anteriormente, la principal causa de contaminación en áreas mineras es el inadecuado manejo de grandes volúmenes de residuos que habitualmente contienen elevadas concentraciones de EPT (Nriagu y Pacyna, 1988; Klukanová y Rapant, 1999; Kemper y Sommer, 2002). La dispersión de los contaminantes presentes en los residuos puede afectar a los medios receptores (agua, aire, biota, sedimentos y suelo) mediante un mecanismo de liberación químico como podrían ser procesos de disolución y lixiviación, o bien por transporte físico por viento o arrastre hídrico (Siegel, 2002). Aunque esta dispersión puede afectar severamente todos los compartimentos del ambiente, la contaminación del suelo tiene una especial importancia por ser el principal receptor de metales y metaloides, en donde pueden permanecer por mucho tiempo, ya que actúa como regulador natural del transporte de elementos y sustancias químicas hacia la atmósfera, hidrosfera y biosfera (Kabata-Pendias, 2011).

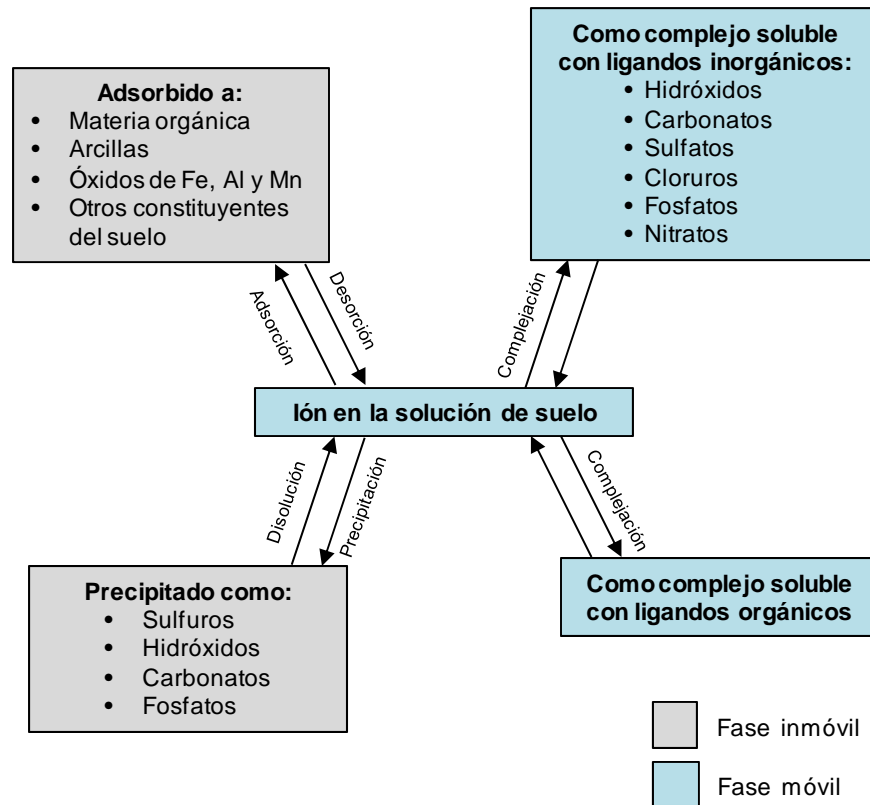
El contenido de EPT en suelos debería ser únicamente función de la composición del material original y de los procesos edafogénicos (Kabata-Pendias, 2011), pero la actividad humana incrementa el contenido de EPT en cantidades suficientes para afectar sus ciclos biogeoquímicos (López y col., 2006). Los factores involucrados en las transformaciones químicas que sufren los EPT durante su residencia en el suelo y los mecanismos de transporte hacia otros medios ambientales han sido ampliamente documentados y se describen a continuación.

El suelo es una mezcla compleja de materia inorgánica, materia orgánica, agua/aire y organismos vivos (Sposito, 2008). Los componentes minerales constituyen la fracción inorgánica y la distribución de sus tamaños (arcilla, limo y arena) y la forma de sus agregados establecen la estructura de un suelo (Buol y col., 1990). Los minerales que constituyen los suelos se dividen en primarios y secundarios; los primarios provienen de la roca madre que dio origen al suelo, mientras que los secundarios se forman en el suelo por procesos de disolución y precipitación, y son de suma importancia debido a su superficie reactiva y porque sirven como depósitos de agua, nutrientes y materia orgánica, por lo que constituyen gran parte de la fracción activa del suelo (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

Una vez incorporados en el suelo, los EPT pueden distribuirse en este medio mediante cuatro mecanismos diferentes: (1) pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la solución del suelo o bien, en fases sólidas formadas por procesos de adsorción y/o precipitación; (2) ser

absorbidos por las seres vivos y así incorporarse a la cadena trófica; (3) transferirse a la atmósfera por volatilización; y/o (4) pueden movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas (Bascones, 2003). La distribución de los EPT en el suelo y su capacidad para ser absorbidos por organismos vivos, están controladas por las propiedades intrínsecas del metal y las características fisicoquímicas de los suelos (López y col., 2006). De esta manera, una alta concentración total de algún EPT en suelo, no necesariamente representa un riesgo para el ambiente y/o la población; ya que éstos pueden presentarse en diferentes formas químicas, algunas susceptibles y otras no, de lixiviarse y transferirse a la solución del suelo o a cuerpos de agua, o de ser absorbidas por los organismos vivos expuestos al suelo contaminado (Siegel, 2002). Para determinar la capacidad de los EPT para transferirse al medio acuoso y/o ser absorbidos por organismos vivos, en la evaluación de suelos contaminados por EPT se han incluido los conceptos de **movilidad química**, que se refiere a la capacidad de migración de un EPT a través de soluciones acuosas después de su disolución (Smith y Huyck, 1999) y **biodisponibilidad**, que se refiere a la fracción del contenido total de un EPT que puede ser absorbido por un organismo (Ruby y col., 1993).

En este contexto, el concepto de movilidad de un EPT en suelo se puede ampliar como la migración o inestabilidad que presenta debido a la alteración de fases estables, o como el equilibrio entre la fase sólida y la solución del suelo (Kabata-Pendias, 2011). En la **Figura 2** se muestra de manera esquemática las formas en que los EPT pueden estar presentes en fases móviles o en fases inmóviles, y los procesos que permiten su transferencia de una fase a otra. Así, las condiciones de pH, potencial redox, humedad, conductividad (que depende del contenido de sales solubles), contenido de materia orgánica y el contenido de arcillas, entre otros, son factores que influyen en la movilidad de los EPT (Siegel, 2002). La composición mineralógica de los suelos también tiene una importante influencia en el control de la movilidad de los EPT, por ejemplo, la presencia de óxidos de Fe y Mn representa un importante control de la movilidad de EPT por mecanismos de adsorción (Siegel, 2002) particularmente del As (Smedley y Kinniburgh, 2002).



**Figura 2.** Diagrama de movilidad de metales pesados en suelo (Modificado de Bascones, 2003).

Aunque la movilidad de EPT en suelo depende de múltiples factores, para algunos de ellos la especie química en que se presentan es uno de los más relevantes, pues de ello dependerá la solubilidad del EPT y/o su forma de interactuar con los demás componentes del suelo, por ejemplo, el As (III) se adsorbe poco en óxidos de Fe en contraste con la elevada adsorción en los mismos minerales cuando se encuentra como As (V), por lo cual la movilidad del As se incrementa cuando el medio se vuelve más ácido y más reductor, y disminuye cuando ocurre el cambio contrario (Siegel, 2002). La movilidad de otros EPT depende en mayor medida de las condiciones de pH, como es el caso del Pb y Cd, cuyas sus movilidades aumentan cuando el medio se vuelve más ácido y más oxidante y viceversa (Siegel, 2002).

El potencial de oxidación-reducción también influye en la movilidad de los EPT, pues es responsable de que éstos se encuentren en estado oxidado o reducido. Los diagramas Eh-pH se utilizan para mostrar la estabilidad de compuestos de metales pesados y proporciona un método fácil para predecir el comportamiento de los metales pesados frente a cambios en las condiciones ambientales, por ejemplo: (1) un cambio directo en el estado de oxidación de algunos metales, como la reducción del  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , que es más soluble; o bien (2) las

condiciones redox pueden afectar indirectamente la movilidad de metales, cuando los EPT están asociados o adsorbidos a hidróxidos de Fe y Mn que no son estables en potenciales redox bajos y se convierten en FeS o FeCO<sub>3</sub> dependiendo de las condiciones químicas, cuando esto ocurre los metales que estaban asociados con los hidróxidos de Fe y Mn, se movilizan (Bascones, 2003).

La textura del suelo, que se refiere a su composición granulométrica (arena, limo, arcilla), influye en gran medida en la movilidad de los EPT, tanto porque influye en el movimiento de las soluciones a través del medio, es decir, determina su permeabilidad, y porque de ello dependerá la presencia de minerales que ofrezcan una superficie reactiva para la retención de los EPT mediante procesos de sorción, lo cuales son generalmente más abundantes en suelos arcillosos que en suelos arenosos (Bascones, 2003).

Por otra parte, una de las preocupaciones más importantes de la presencia de EPT en el ambiente son los potenciales efectos para la salud humana que representa la exposición a elevadas concentraciones de los mismos. No obstante que algunos de los EPT comúnmente reportados en los residuos mineros, como son Fe, Zn y Cu, son esenciales en la composición o funcionamiento de los organismos vivos, en concentraciones altas pueden causar efectos adversos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Pero otros EPT, como As, Cd, Pb y Hg, son reconocidos como los elementos químicos más tóxicos en la naturaleza porque aún en concentraciones bajas pueden causar efectos nocivos para los organismos vivos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

Sin embargo, los efectos tóxicos que podrían causar los EPT presentes en el suelo, no solo depende del tipo de elemento y de su concentración, sino también de su biodisponibilidad, la cual dependerá a su vez de la forma y especie química del EPT (Ruby y col., 1999), por lo que aquellos factores que determinan las transformaciones de unas a otras especies químicas de los EPT también influyen en sus potenciales toxicidades.

La **Tabla 1** muestra la dependencia de la biodisponibilidad de As, Cd, Hg y Pb con respecto a la especie química y algunas de las propiedades del suelo, así como el potencial efecto del tiempo de intemperización (“envejecimiento”) para determinadas especies químicas de los mismos EPT.

**Tabla 1.** Factores de controlan la biodisponibilidad de As, Cd, Hg y Pb en suelos contaminados (modificado de Kelley y col. 2002)

Condición del sitio	Biodisponibilidad		
	Baja	Media	Alta
<b>Especie química:</b>			
Sulfuros	X		
Elemental	X		
Sulfatos			<sup>1</sup> X
Carbonatos			<sup>1</sup> X
Óxidos			X
<b>Propiedades químicas del suelo:</b>			
pH ácido		X	
pH básico			<sup>1</sup> X
Suelos alcalinos (calcáreos)			<sup>1</sup> X
Alto contenido de óxidos de Fe y Mn		<sup>2</sup> X	
Suelos reductores (producción de sulfuro)		<sup>1</sup> X	
<b>Intemperismo/“envejecimiento”:</b>			
Sulfuros	X	→	
Elemental	X	→	
Carbonatos			← X
Óxidos			← X

<sup>1</sup>Cd, Hg y Pb; <sup>2</sup>As

En cuanto al efecto de la especie química, se ha determinado que las formas reducidas (sulfuros o elementales) presentan biodisponibilidades limitadas en comparación a las formas oxidadas (sulfatos, carbonatos u óxidos), de las cuales, los carbonatos y óxidos presentan las más altas biodisponibilidades (Ruby y col., 1999; Barnett y Turner, 2001; Kelley y col., 2002; Schroder y col., 2003).

El pH es una de las propiedades del suelo que influye en la biodisponibilidad de los EPT, pero en este caso y en contraste al caso de la movilidad química, la influencia del pH del suelo en la biodisponibilidad se relaciona al tipo de compuestos portadores de EPT que se formarán como consecuencia de la alteración de las fases primarias bajo condiciones ácidas o alcalinas, así, en suelos con pH ácidos generalmente los EPT se encuentran formando sulfatos complejos, arsenatos, u otros tipos de minerales que presentan biodisponibilidades relativamente bajas (Ruby y col., 1999; Kelley y col., 2002) mientras que en suelos con pH básicos, las fases que se presentan generalmente muestran una mayor biodisponibilidad, particularmente en suelos calcáreos donde los carbonatos son el principal producto de la alteración de las fases originales portadoras de EPT (Ruby y col., 1999; Kelley y col., 2002). Las condiciones de potencial de oxidación-reducción de los suelos también influyen en la biodisponibilidad de los EPT por determinar el tipo de fases secundarias que se formarán, así, en suelos reductores generalmente se presentan menores biodisponibilidades como consecuencia de la formación de

fase reducidas, en contraste a los suelos donde predominan las condiciones oxidantes, donde se presenta la formación de fases secundarias oxidadas de mayor biodisponibilidad (Kelley y col., 2002).

Finalmente, debe considerarse que el tiempo de exposición a las condiciones de intemperie también influye en la biodisponibilidad de EPT, debido a la transformación de las fases químicas originales hacia fases termodinámicamente más estables (Brown y col., 1999) y cuyo efecto dependerá de la naturaleza de la fase química original. Así, las fases químicas reducidas generalmente se transforman a fases de mayores biodisponibilidades, mientras que las especies oxidadas tenderán a transformarse en fases menos biodisponibles (Kelley y col., 2002).



### 3. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

En la evaluación de la contaminación de un sitio minero, es importante tomar en cuenta varias características geográficas y factores climáticos que son determinantes en el transporte de contaminantes en los diferentes medios ambientales, tales como las características topográficas, hidrológicas, geológicas, edafológicas, flora, fauna, meteorológicas y obras públicas (carreteras, canales, bordos y pozos).

La información de las características del área de estudio se documentó a partir de fuentes bibliográficas y cartográficas publicadas por el Instituto Nacional de Estadística y Geografía e Informática (INEGI), entre ellas:

- Carta Topográfica Fresnillo F-13-B-47. Escala 1:50 000
- Carta Hidrológica Aguas Subterráneas Fresnillo F-13-B-47. Escala 1:250 000
- Carta Hidrológica Aguas Superficiales Fresnillo F-13-B-47. Escala 1:250 000
- Carta Uso de Suelo Fresnillo F-13-B-47. Escala 1:50 000
- Carta de Efectos Climáticos Regionales Mayo-Octubre F-13-B-47 y carta de Efectos Climáticos Regionales Noviembre-Abril F-13-B-47. Escala 1:250 000
- Carta Edafológica Fresnillo F-13-B-47. Escala 1:50 000

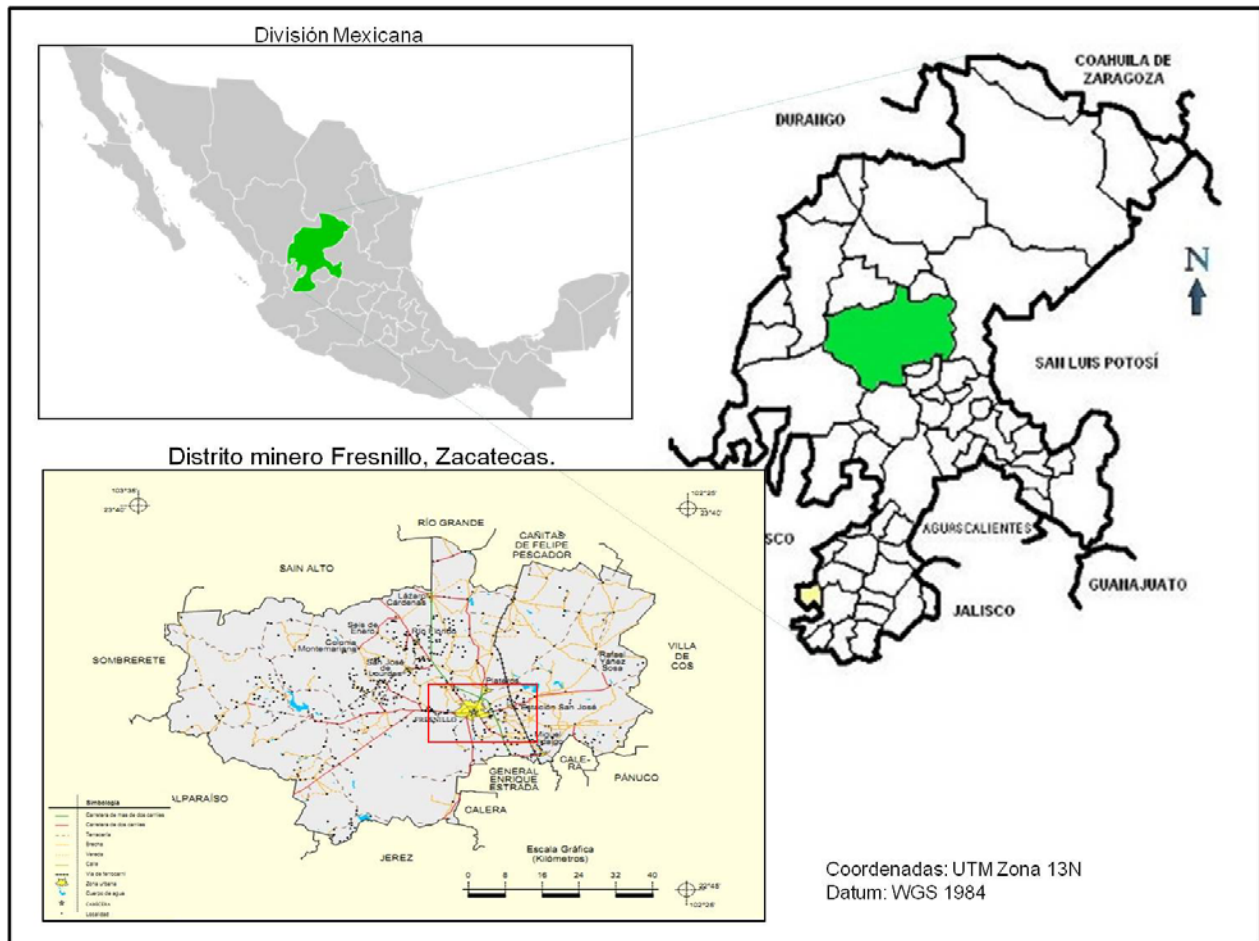
Además, la descripción del área de estudio se apoyó en ortofotos digitales, imágenes satelitales disponibles en Google Earth™, y datos vectoriales correspondientes a la carta topográfica F-13-B-47 (Esc. 1:50 000). Toda la información digital se procesó utilizando el programa ArcGIS 9.3 (ESRI, EUA).

Los registros históricos de las variables meteorológicas se obtuvieron a través de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) recabada en la estación meteorológica de Fresnillo por el Servicio Meteorológico Nacional. También se recabó información sociodemográfica de las cinco comunidades más importantes dentro del área de estudio a través de las bases de datos de INEGI y del Consejo Nacional de Población (CONAPO).

Finalmente, para enriquecer y verificar toda la información bibliográfica obtenida, se realizó una visita de reconocimiento al sitio de estudio.

### 3.1 LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA Y VÍAS DE ACCESO

El distrito minero Fresnillo se localiza en el municipio con el mismo nombre, ubicado geográficamente en la región central del Estado de Zacatecas (**Figura 3**). La ciudad de Fresnillo, cabecera municipal, se encuentra en las coordenadas 102°52'' Longitud Oeste y 23°11'' Latitud Norte, a 63 km de la capital en dirección NNW sobre la carretera Federal 45. La extensión territorial municipal es de 5,372 km<sup>2</sup>, lo cual equivale al 6.7 % de la superficie del Estado, y con una altura entre 1900 y 2,900 msnm.



**Figura 3.** Ubicación geográfica del municipio de Fresnillo, Zacatecas.

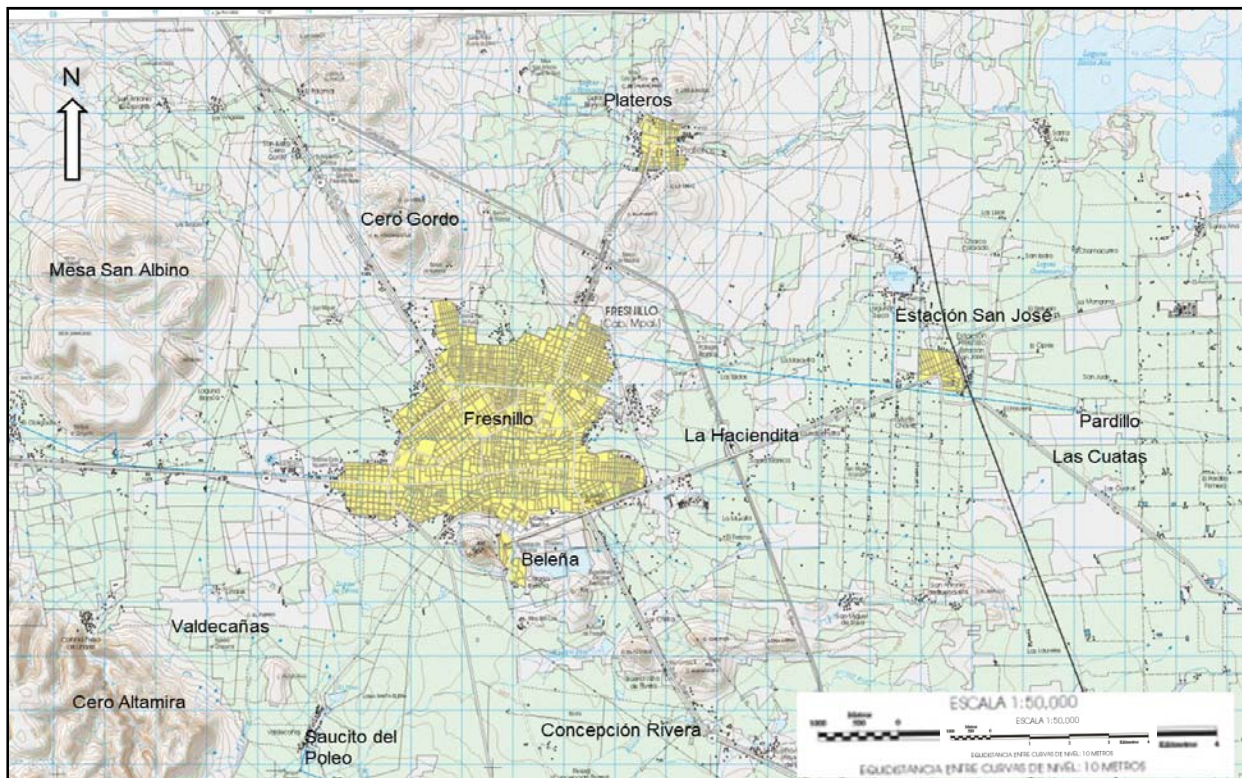
Debido a su ubicación geográfica, Fresnillo se encuentra en una posición para que haya una convergencia de las principales redes de carreteras, como por ejemplo la Panamericana Federal 45, lo que convierte principalmente a la cabecera municipal en un punto de importancia para el transporte terrestre nacional e internacional y para el acceso a otros Estados. Cuenta con una vía ferroviaria que se comunica con la vía nacional México-Ciudad Juárez, para

servicios de pasajeros y de carga, la estación ferroviaria se encuentra comunicada a escasos 7 km por carretera estatal.

El municipio está conformado por 546 localidades (INEGI, 2010), las más próximas al distrito son: Colonia Beleña al Sureste, Estación San José al Este, Plateros al Norte, Colonia presa Linares al Suroeste y Concepción Rivera al Sur (**Figura 4**).

### 3.2 OROGRAFÍA

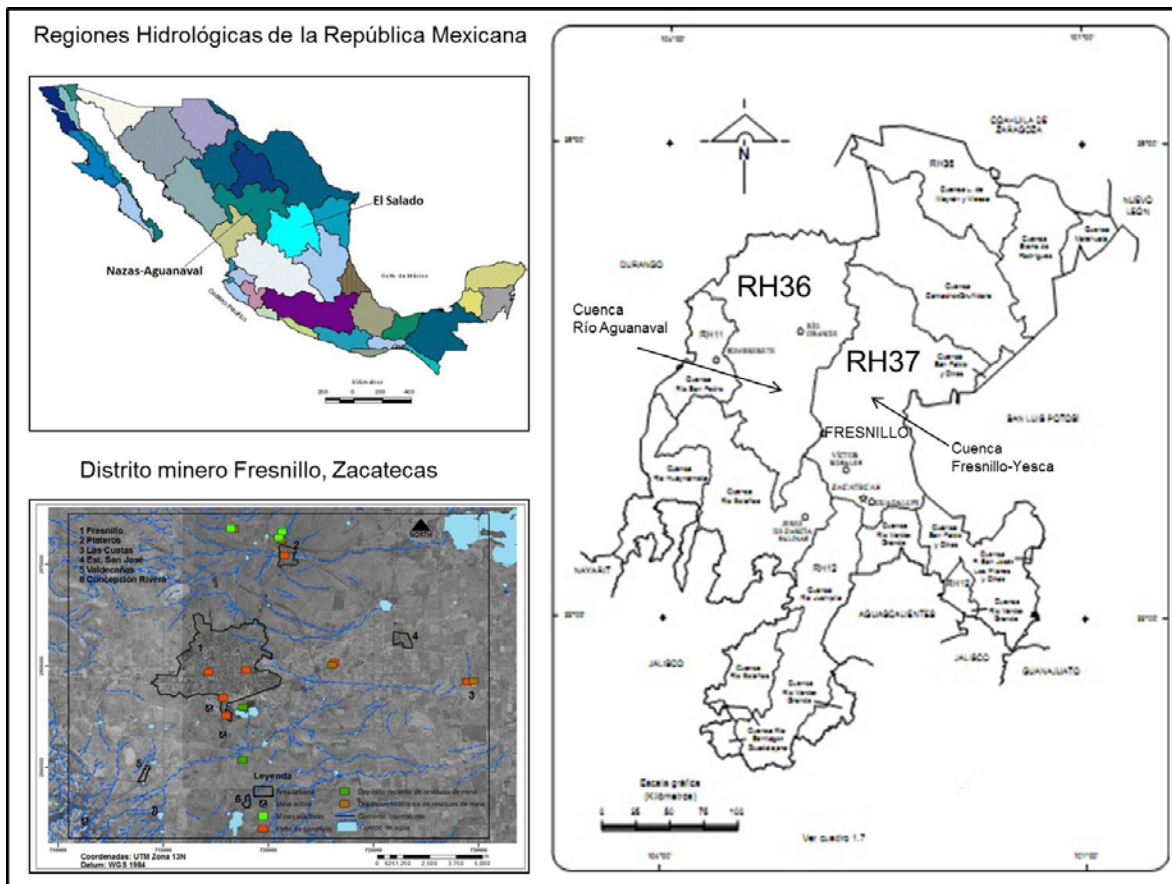
El Distrito Minero Fresnillo se encuentra en un valle cuyo centro topográfico se encuentra al Este de la cabecera municipal, en donde se concentran los principales cuerpos de agua superficial (**Figura 4**). Las serranías más altas en el municipio son Sierra de Fresnillo con una altura de 2850 msnm ubicada aproximadamente a 10 km al Sureste, y la Sierra de Chapultepec a 2920 msnm ubicada al Norte del sitio de estudio, ambas fuera del área de estudio, al Oeste de la ciudad se encuentra la Mesa San Albino con una altura de 2300 msnm aproximadamente. Los cerros más prominentes y cercanos son: Altamira, el cual se encuentra al Suroeste de Fresnillo a una altura máxima de 2300 msnm y El Cerro Gordo al Norte. Las cotas más altas están al Sur y al Norte con 2270 msnm y la más baja es de 2100 msnm al oriente de la cabecera municipal (INEGI, 1999a).



**Figura 4.** Carta Topográfica recortada al área de estudio (INEGI, 1999a).

### 3.3 HIDROLOGÍA SUPERFICIAL

El sitio de estudio se encuentra en el límite de dos regiones hidrológicas (**Figura 5**). La primera denominada “El Salado” (RH37) ubicada en la Altiplanicie Septentrional del país al Este de la ciudad de Fresnillo; dentro de la cuenca Fresnillo-Yesca con una superficie dentro del Estado de 11,840 km<sup>2</sup>, lo que equivale al 40.7 % de la superficie estatal. La segunda región hidrológica denominada “Nazas-Aguanaval” (RH36), localizada en la mesa del Norte del país al Oeste del área urbana, comprende una gran porción del norte del estado, caracterizada por ser la más crítica en cuanto a disponibilidad de agua, por la escasa renovación del recurso, baja transmisibilidad, una pobre capacidad de almacenamiento y con frecuencia agua de mala calidad. Ésta región corresponde a la cuenca cerrada del río Aguanaval con una superficie dentro del estado de 12,278 km<sup>2</sup>, (54.9 %) la corriente principal de esta cuenca tiene su origen en el Cerro Fraile.



**Figura 5.** Localización de las regiones hidrológicas y corrientes intermitentes propias al sitio de estudio.

Los escurrimientos más próximos al sitio de estudio (**Figura 6**) son los arroyos Chilitos, Rivera y Arroyo Prieto, los que tienen afluentes intermitentes hacia el sitio minero, sin embargo, la

mayoría fuera de la mancha urbana, cuando hay recarga por escurrimientos fluviales el flujo corre en dirección Este y Noreste hacia la parte más baja del valle. Los principales cuerpos de agua superficial y bordos son: Laguna de Santa Ana y Laguna Seca, al Noreste y Presa La Bomba también llamada Presa Rivera al Sur de la cabecera municipal. (INEGI, 2002).



**Figura 6.** Aspecto de los principales arroyos intermitentes y cuerpos de agua superficial. A) Arroyo prieto ubicado al Sur de la ciudad de Fresnillo; B) Arroyo Rivera el cual desemboca en la presa con el mismo nombre, C) Arroyo Chilitos, su corriente se dirige hacia la parte más baja del valle y se junta con las aguas negras de Fresnillo, D) Laguna Santa Ana es la que cuenta con mayor capacidad en el sitio de estudio, E) Presa la Bomba, los habitantes de los alrededores con bajos recursos se abastecen de ésta agua, F) Laguna Seca ubicada al Este de la ciudad de Fresnillo en la proximidades de la comunidad Estación San José.

### **3.4 HIDROLOGÍA SUBTERRÁNEA**

El distrito minero Fresnillo se localiza dentro de un área con características semidesérticas, en donde el agua subterránea representa la principal fuente de abastecimiento hídrico para algunas comunidades, donde es utilizada para la ganadería, agricultura, actividades industriales y para consumo potable. El flujo del agua subterránea es de Oeste-Este. La unidad hidrogeológica presente es de material granular con agua dulce donde el acuífero, desde su concepción hidrodinámica, es de flujo libre con características anisotrópicas y de heterogeneidad. Está constituido por suelos aluviales en donde existe una gran cantidad de obras en explotación, esta unidad se denomina unidad del grupo de aluviones. Los contornos de profundidad del nivel piezométrico se incrementan en dirección norte hacia el sureste del área de estudio (16-82 m), presentando los rangos más someros cerca de la ciudad de Fresnillo. Los valores de mayor elevación del nivel estático se encuentran en la parte central del área de estudio y van disminuyendo en dirección al oriente, en donde se ubica el poblado de Estación San José. Mientras que las partes más someras se localizan en la parte suroeste (INEGI, 1999b; Ávila, 2011).

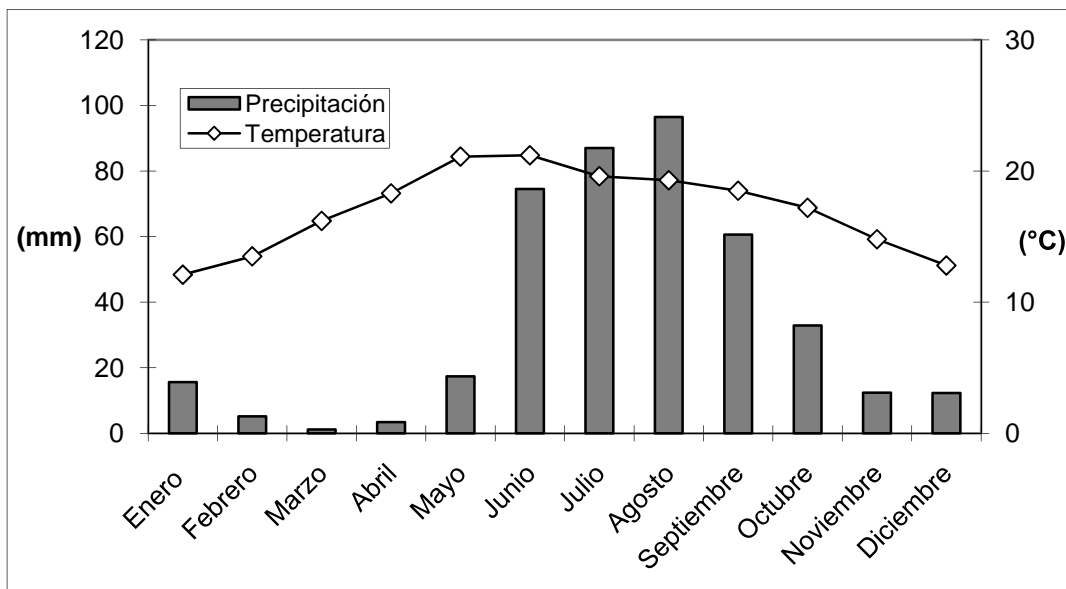
El abastecimiento de agua potable para el distrito minero Fresnillo se realiza a través de la extracción de agua subterránea, éste se lleva a cabo por medio de bombeo de pozos profundos, norias y galerías filtrantes, las cuales están concentrados alrededor de la comunidad Estación San José. En el caso de Fresnillo, el agua se abastece de dos acuíferos, uno el denominado Aguanaval Sistema Carrillo con cuatro pozos y el denominado Calera Sistema Pardillo con dos pozos. Sin embargo, en varias de las zonas rurales el abastecimiento de agua proviene de la acumulación del agua de lluvia por medio de bordos y represas (SIAPASF, 2010)

### **3.5 CLIMA Y METEOROLOGÍA**

El clima de la región es semiárido templado regular con mayor humedad dentro de los climas secos. Según el sistema de clasificación climática de Köppen modificado por García (1988) su fórmula es  $BS_1kw(e)g$ , donde  $BS$  es el grupo de climas secos esteparios;  $BS_1$  corresponde al clima menos seco de los esteparios con un cociente  $P/T > 22.9$ ;  $k$  indica un clima templado con verano cálido con temperatura media anual entre 12 y 18 °C correspondiendo al del mes más frío entre -3 y 18 °C y al del mes más caliente  $> 18$  °C;  $(w)$  indica régimen de lluvias de verano por lo menos 10 veces mayor cantidad de lluvia en el mes más húmedo de la mitad caliente del año que en el más seco, y un porcentaje de lluvia invernal  $< 5$  de la anual;  $(e)$  clima extremo con una oscilación anual de la temperatura media mensual entre 7 y 14 °C; y  $g$

indica marcha de la temperatura tipo Ganges cuando el mes más caliente del año es antes de junio.

La temporada de lluvias es de junio a octubre, sin embargo, se presentan lluvias ocasionales desde mayo, la precipitación promedio anual es de 419 mm y la precipitación promedio del año más lluvioso registrado es de 690.5 mm (SMN, 2000). Las temperaturas media normales durante los años de 1971 al 2000 oscilaron entre los 12 y 21° C, la temperatura mínima reportada es de 0° C en el mes de diciembre y enero, y la máxima reportada es de 34° C en el mes de junio (**Figura 7**).



**Figura 7.** Climograma del área de estudio correspondiente al periodo 1971-2000.

Los vientos predominantes en el período de mayo-octubre soplan en dirección Suroeste (frecuencia= 50 %) y Sureste; mientras que en el período de noviembre-abril soplan en dirección Norte, Noreste, Este y Sur (INEGI, 1989).

### 3.6 EDAFOLOGÍA

Los tipos de suelo predominantes que se reportan en la carta edafológica (**Figura 8**) son Litosol eútrico de textura media con horizonte petrocálcico a menos de 50 cm de profundidad (Fresnillo y Plateros), con asociaciones de Xerosol lúvico de textura media en terrenos planos a ligeramente ondulados con lecho rocoso de entre 25 y 50 cm de profundidad (San José y

Concepción Rivera) y Cambisol eútrico con duripan de entre 50 y 100 cm de profundidad al Norte de la mancha urbana. (INEGI, 1971).

El Horizonte petrocálcico, es un horizonte cálcico endurecido o cementado por carbonato cálcico, que contiene algo de sílice. Está continuamente cementado hasta tal extremo que los fragmentos secos no se sueltan al sumergirlos en agua y las raíces no pueden entrar en él. Es extremadamente duro en seco, de manera que una azada no puede penetrar y muy firme o extremadamente firme en húmedo. Los poros no capilares están llenos; la conductividad hidráulica es moderadamente baja a muy baja (Buol y col., 1990).

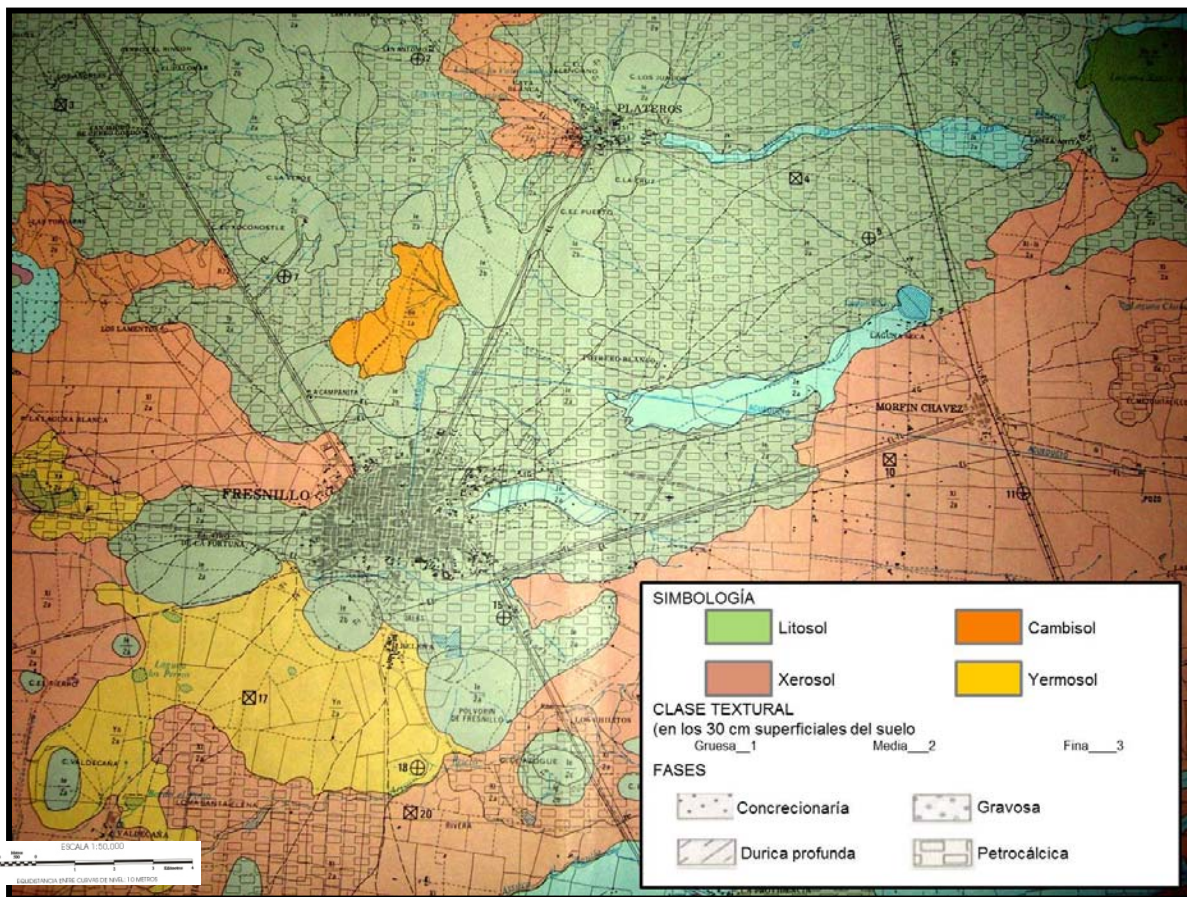


Figura 8. Distribución de las unidades edafológicas dominantes en el área de estudio. INEGI (2010).

La Figura 9 muestra el aspecto de los suelos predominantes presentes en el área de estudio que se observaron en diferentes sitios, en donde se puede apreciar el color rojizo característico de los suelos encontrados en las planicies (Figuras 9A y 9B) en contraste con el color claro de los suelos presentes en terrenos abruptos (Figuras 9C y 9D).

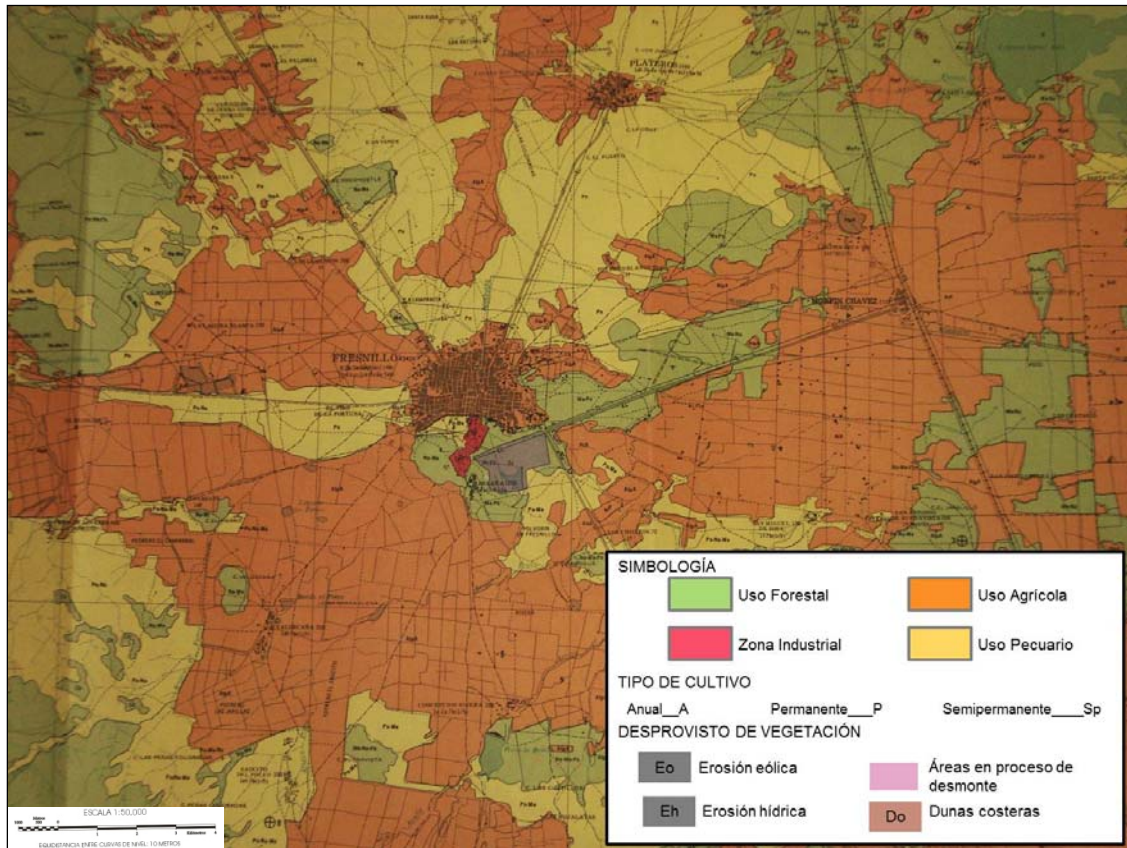




**Figura 9.** Aspecto de suelos característicos del área de estudio. A) Estación San José, B) suelo predominante en Fresnillo, C) faldas del cerro en Plateros, D) camino de Plateros a Santa Ana.

### 3.7 USO DE SUELO Y VEGETACIÓN

El uso de suelo en la mayoría del sitio de estudio es de tipo agrícola temporal y agrícola permanente con riego anual, en menor proporción es de tipo pecuario de pastizal natural y con asociaciones especiales de vegetación de nopaleras y matorrales espinosos (**Figura 10**). El INEGI (2010) reporta que la superficie agropecuaria y de aprovechamiento forestal en el municipio es de 284,877 hectáreas con un uso de suelo para la agricultura del 46.1 %, pastizal del 28.8 %, bosque del 14.1 %, matorral del 9.2 %, mezquital del 0.1 % y uso urbano del 0.7 % de la superficie municipal. Cabe resaltar además que la carta de usos de suelo de INEGI (1975) reporta una zona de tipo industrial de procesamiento al Sur de la mancha urbana, en donde se encuentran las principales minas de mayor producción del distrito y también se reporta una área de erosión eólica debido a los residuos mineros tipo jales que se localizan al Este de la zona industrial. No obstante, cabe mencionar que en años recientes estos residuos fueron restaurados instalando una cubierta vegetal, por lo que la erosión eólica seguramente se ha reducido.



**Figura 10.** Carta de uso de suelo presente en el sitio de estudio (INEGI, 1971).

Varias de las especies de flora presente en el distrito se han visto afectadas debido a las actividades humanas, como por ejemplo, el excesivo aprovechamiento de los recursos forestales maderables y no maderables. La flora que se presenta en la **Tabla 2** corresponde a la reportada por Ávila (2000) a partir de comunicaciones personales de habitantes del distrito y que se complementó con la reportada en literatura (Pinedo, 2004).

**Tabla 2.** Flora Regional presente en el sitio de estudio (modificada de Ávila, 2000 y Pinedo, 2004).

<b>Pastizal</b>	<b>Bosque</b>	<b>Matorral</b>
Navajita ( <i>Bouteloua gracilis</i> )	Pino piñonero ( <i>Pinus pinea</i> )	Gobernadora ( <i>Larrea tridentata</i> )
Zacate Banderilla ( <i>Bouteloua curtipendula</i> )	Encino Blanco ( <i>Quercus chihuahuensis</i> )	Hojasén ( <i>Flourensia cernua</i> )
Navajita Velluda ( <i>Bouteloua hirsuta</i> )	Encino Colorado ( <i>Quercus shumardii</i> )	Nopal de Duraznillo ( <i>Opuntia leucotrichia</i> )
Zacatón Liendrilla ( <i>Muhlenbergia spp.</i> )	Casuarinas ( <i>Casuarina spp.</i> )	Mezquite ( <i>Prosopis spp.</i> )
Zacate tres barbas ( <i>Aristida divaricada</i> )	Cipreses de Arizona ( <i>Cupressus arizonica</i> )	Palma ( <i>Yucca spp.</i> )
	Trueno ( <i>Ligustrum vulgare</i> )	

Durante la visita de reconocimiento al área de estudio, se observaron los usos de suelo de las áreas recorridas para verificar la información cartográfica reportada por INEGI. La **Figura 11** muestra diferentes usos de suelo representativos de área de estudio.



**Figura 11.** Interpretación gráfica de los usos de suelo y vegetación predominante en el sitio de estudio. A) Margen Noroeste del municipio de Fresnillo, B) Plateros, C) La Providencia, salida a Zacatecas, D) Parte Este de Fresnillo, E) Carretera a Valparaíso, F) Estación San José.

### 3.8 GEOLOGÍA

Las rocas que afloran en el municipio de Fresnillo son sedimentarias, volcanosedimentarias y volcánicas del Cretácico, del Terciario y del Cuaternario (SGM, 2006). La columna estratigráfica en el distrito es compleja (**Figura 12**) y no ha sido debidamente definida debido a los cambios litológicos laterales de las rocas sedimentarias, la ausencia de horizontes guía, la compleja estratificación cruzada, los fuertes plegamientos y un incipiente metamorfismo dinamotérmico, lo que quiere decir que carece de formaciones o rejuvenecimiento debido al bajo calentamiento (SEMIP, 1991). A continuación se hace una breve mención de las unidades litológicas de manera informal.

Formaciones del área estudiada	Era	Período	Época	(Ma)
Aluvión	Cenozoico	Cuaternario	Holoceno	
			Pleistoceno	0.01
Terciario		Neogeno	Plioceno	1.6
			Mioceno	5.3
		Paleogeno	Oligoceno	23.7
			Eoceno	36.8
	Paleoceno		57.8	
Mesozoico	Superior	Maestrichtiano	63.4	
		Campaniano		
		Turoniano		
		Cenomaniano		
	Inferior	Albiano	87.5	
		Aptiano	113	
		Barremiano	119	
		Hauteriviano		
		Valanginiano		
		Berriasiano		
	Superior	Tithoniano	144	
		Kimmeridgiano		
		Oxfordiano		
Medio	Calloviano	163		
	Bathoniano			
	Bajociano			
	Aaleniano			
Inferior	Toarciano	187 - 208		
	Pliensbachiano			
	Sinemuriano			
	Hettangiano			
Caliza Fortuna				
Grupo Proaño				
Complejo Las Pilas				
Grupo Volcánico Superior				
Conglomerado Polimítico Indiferenciado				

**Figura 12.** Columna estratigráfica regional y local del sitio de estudio (modificado de SGM, 2006).

**Cretácico.** Representado por (1) el *Grupo Proaño*, secuencia de rocas sedimentarias que se divide en tres sub-unidades de acuerdo con sus características litológicas y su posición estratigráfica: grauvasca inferior, lutitas calcáreas, carbonosas y grauvasca superior; (2) la *formación Chilitos* es una secuencia volcanosedimentaria constituida por lavas y aglomerados andesíticos con intercalación de sedimentos, tales como limolitas, areniscas y lentes de margas, calizas y lutitas. Las andesitas presentan estructuras de lavas almohadilladas (*pillow lavas*) de textura porfídica conformadas por plagioclasas y ferromagnesianos con vesículas rellenas de cuarzo, calcita y celadonita. Los mejores afloramientos de esta formación están sobre el Arroyo Chilitos. Esta formación descansa concordantemente sobre la grauvasca superior y está cubierta de manera discordante, por tobas riolíticas en los cerros del Pópulo y del Cristo. Su espesor aproximado es de 500 m (SEMIP, 1991).

**Terciario.** Está representado por (1) la unidad *Brecha sedimentaria* está constituida por fragmentos de areniscas, lutitas, calcáreas y calizas que afloran en el Cerro Proaño y alcanzan un espesor máximo de 300 m. Su contacto inferior con las rocas cretácicas es por falla (falla San Pedro) y está cubierta en algunas partes por tobas riolíticas; (2) la unidad *Tobas riolíticas* está constituidas por ignimbritas, brecha volcánica, tobas líticas y tobas riolíticas ampliamente expuestas en el distrito, principalmente, al sureste de Fresnillo. Alcanzan un espesor máximo de 500 m y en general, tienen una inclinación de 30° hacia el sur; (3) *riolitas* que están constituidas por fenocristales de cuarzo, biotita y feldespatos en una matriz afanítica con textura fluidal, se hayan asociadas con vidrios volcánicos y sus mejores afloramientos se encuentran hacia el sureste de la cabecera municipal: y (4) *pórfido cuarzomonzonítico* que se trata de una roca intrusiva constituida por fenocristales de cuarzo y feldespatos alterados en una matriz afanítica de color marrón. Afloran a 150 m al suroeste del tiro Fortuna como un dique de 15m de espesor, generalmente, vertical de rumbo N50° W y 700 m de longitud conocida. Este cuerpo está bien delimitado en el interior de la mina, donde intrusiona a la grauvasca inferior y las lutitas calcáreas carbonosas del Grupo Proaño. Las dataciones radiométricas por el método K-Ar dan una edad para este cuerpo ígneo intrusivo de 29 Ma, por lo que debió ocurrir durante el Oligoceno (SEMIP, 1991).

**Cuaternario.** Está representado por *Conglomerado y aluvión presentes* en las partes bajas, donde se presenta un conglomerado oligomictico que incluye fragmentos de riolitas y areniscas conglomeráticas, con estratificación subhorizontal, cubierto totalmente por suelo. Esta unidad es producto de la erosión de las partes positivas del distrito, en su mayoría riolitas y tobas riolíticas. El espesor del conglomerado alcanza un máxima de 30 m (SEMIP, 1991).

### 3.9 TIPOS DE YACIMIENTOS

Los yacimientos mineros de interés económico que se han explorado en el distrito se han dividido en cuatro tipos: stockwork, diseminados, mantos-chimeneas y vetas con mineralización polimetálica (Au, Ag, Pb, Zn) (SEMIP, 1991: SGM, 2006). La mineralogía de los yacimientos está principalmente conformada por esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), bornita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), argentita (Ag<sub>2</sub>S), polibasita (Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>), pirrotita (Fe<sub>1-x</sub>S), pirita (FeS<sub>2</sub>), arsenopirita (FeAsS) y sulfuantimoniuros de Ag y Pb (SGM, 2006).

Los yacimientos tipo stockwork se localizan en el cerro Proaño y se formó a partir de las principales vetas que afloran en la superficie, como la de San Pascual, Espíritu Santo, Providencia, Rosario, Amarillas, El Pilar y El Refugio, las cuales se ramificaron en los niveles superiores dando origen a innumerables vetillas con rumbos muy variados. La configuración de este tipo de yacimientos es muy irregular, pero, por lo general, es la de un embudo a lo largo de una estructura principal con un ancho en la porción superior, de 150 m y en el inferior de 10 a 15 m; la longitud a rumbo alcanza 300 m. La mineralización económica de estos yacimientos está compuesta por sulfosales de Ag no identificadas, Ag nativa, clorargirita (AgCl) y Au nativo; la ganga está constituida por cuarzo (SiO<sub>2</sub>), pirita (FeS<sub>2</sub>), calcita (CaCO<sub>3</sub>), esfalerita (ZnS), galena (PbS), pirolusita (MnO<sub>2</sub>) y óxidos de Fe. Estos yacimientos están emplazados a la grauvaca superior del Grupo Proaño. A pesar de que esta zona ha sido intensamente explotada desde el origen del distrito, para los años noventa aún quedaban siete millones de toneladas de mineral con leyes de 0.23 g/ton de Au, 85 g/ton de Ag y 0.62 % de Mn (SEMIP, 1991).

Los yacimientos diseminados se encuentran en la parte central de la mina Proaño y están íntimamente relacionados con las vetas, remplazando capas favorables del Grupo Proaño de manera principal, lutitas calcáreas, en las crestas de pliegues, la ley es más rica cerca de las vetas y disminuye al alejarse de éstas, presentando una aureola pirítica que pasa a una alteración propilítica. La forma de estos cuerpos es generalmente, lenticular y sus dimensiones varían de unos cuantos metros hasta 150 m. Los minerales más comunes de estos cuerpos son esfalerita (ZnS), galena (PbS), pirita (FeS<sub>2</sub>), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), pirrotita (Fe<sub>1-x</sub>S), tenantita (Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) y tetraedrita (Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>). En la década de 1990 se tenían reservas probadas del orden de 142 800 toneladas de este mineral con una ley promedio de 0.1 g/ton de Au, 57 g/ton de Ag, 1.4 % de Pb, 2.2 % de Zn y 0.04 % de Cu.

Los mantos y chimeneas se encuentran restringidos hacia la parte Norte poniente de la mina de Fresnillo y a una profundidad de 800 a 1,100 m en el área denominada Fortuna. Están encajonados en las grauvacas con lutitas calcáreas, y se relacionan íntimamente con un cuerpo

intrusivo de composición cuarzomonzonítica. El alto de los mantos compone un techo de lutitas y axinitas (borosilicato de aluminio y calcio con cantidades variables de Fe y Mn), y el bajo por grauvacas y hedenbergitas  $[\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2]$ . Los sulfuros de los mantos son masivos y comúnmente están estratificados siguiendo horizontes lutíticos a los que remplazan. La mineralogía de la mena, en orden de abundancia, es marmatita  $[\text{Zn}(\text{Fe})\text{S}]$ , pirita ( $\text{FeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), matildita ( $\text{AgBiS}_2$ ), y pavonita ( $\text{AgBi}_3\text{S}_5$ ). La ganga está compuesta por axinita y cuarzo con cantidades menores de calcita, hedenbergita, clorita, epidota, siderita y material carbonoso. Para el año de 1990 los mantos descubiertos eran: Manto Inferior, Manto Superior, Mantos 3060, 2981, 2939 y 3004. Las chimeneas son cuerpos tubulares que nacen del alto de algún manto en las cercanías del cuerpo intrusivo, el cual preparó el terreno deformándolo y fracturándolo para el emplazamiento de estas estructuras. Se tenían identificadas tres chimeneas que son: 2907, 2912 y 2990. La mineralización de estas estructuras es similar a la de los mantos aunque éstas son más ricas principalmente en plata. En la sección Fortuna, se tenían reservas de 168 200 ton con una ley de 54 g/ton de Ag, 2.0 % Pb, 3.5 % Zn, y 0.13 % Cu. En el manto inferior, fueron detectados por barrenación, entre los niveles 1030 al 1060, 118 400 ton con ley promedio de 63 gr/ ton de Ag, 3.5 % Pb, 9.3 % Zn y 0.30 % de Cu.

Las vetas o rellenos de fisura, fueron los que dieron origen al descubrimiento del distrito, por lo que a través de la historia de este distrito, estas estructuras tipo veta han constituido la mayor parte de la producción. Las primeras vetas que se descubrieron afloraban en el Cerro Proaño y al irse ampliando las exploraciones se descubrieron más de cien vetas en la parte central del área que actualmente está abandonada. La mayor parte de las vetas tienen un rumbo general NW-SE con buzamiento al Sur que varía de  $55^\circ$  a  $80^\circ$ . El promedio de espesor de las vetas es de 1.5 m, pero el bajo espesor es compensado por clavos que alcanzan hasta 1,100 m de longitud a lo largo de algunas vetas. La extensión vertical es, en general, de 180 a 750 m bajo la superficie actual, pero algunas como la Cueva Santa y la 2137 persisten hasta los 920 y los 1015 m de profundidad, respectivamente. Las rocas encajonantes de las vetas son de manera principal grauvacas y lutitas; algunas de las cuales también ocurren dentro del conglomerado y persisten hasta 100 m dentro de las tobas suprayacentes. Las andesitas de la Formación Chilitos y las rocas del Grupo Proaño, de la parte oriental del Distrito, son igualmente favorables para el emplazamiento de estas estructuras. De acuerdo con su mineralogía, las vetas de este Distrito han sido divididas en dos grupos (SEMIP, 1991):

**a) Vetas argentíferas o de “sulfuros livianos”.** Son vetas de cuarzo y calcita con cantidades variables de piritita, galena, esfalerita, calcopiritita y oro. El principal mineral de plata es la pirargirita y proustita. En las zonas más productivas, estas vetas tienen un promedio de 770 gr/ton de Ag, con menos de 2% de combinado Pb-Zn. Los clavos a profundidad se van haciendo más cortos hasta que dejan de ser económicos; presentan una zonificación vertical donde el contenido de combinado plomo-zinc alcanza hasta 6% a profundidad. Las vetas más importantes de este grupo son: 2270, Santo Niño, San Ricardo, Santa Elena, 2125, Agripo y las del sistema Esperanza.

**b) Vetas plomo-zinc o de “sulfuros pesados”.** Estas vetas se componen de piritita, esfalerita, galena, pirrotita, calcopiritita y arsenopiritita. El contenido de plata importante en estas vetas, está incluido en su mayor contenido en la galena, de forma de polibasita, tetrahedrita, argentífera y pirargirita. Los minerales de ganga más abundantes son la axinita y hedenbergita. A diferencia de las vetas de sulfuros livianos, éstas tienen una extensión vertical mayor y persisten a más profundidad. De este grupo, las más importantes son las vetas de Cueva Santa (extensión longitudinal de 1130 m) y la 2137.

### **3.10 ASPECTOS SOCIODEMOGRÁFICOS**

#### **3.10.1 POBLACIÓN**

De acuerdo a la información proporcionada por el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI, 2010), en donde se reportan los resultados del censo poblacional en el censo efectuado el año 2010, el total de habitantes en el municipio es de 213,139 de los cuales 120,944 viven en la cabecera municipal, el número de población total de algunas comunidades que se encuentran dentro del sitio de estudio se muestra en la **Tabla 3**, donde se puede observar que a excepción de la cabecera municipal, Plateros y Estación San José, las comunidades presentes no sobrepasan los mil habitantes.

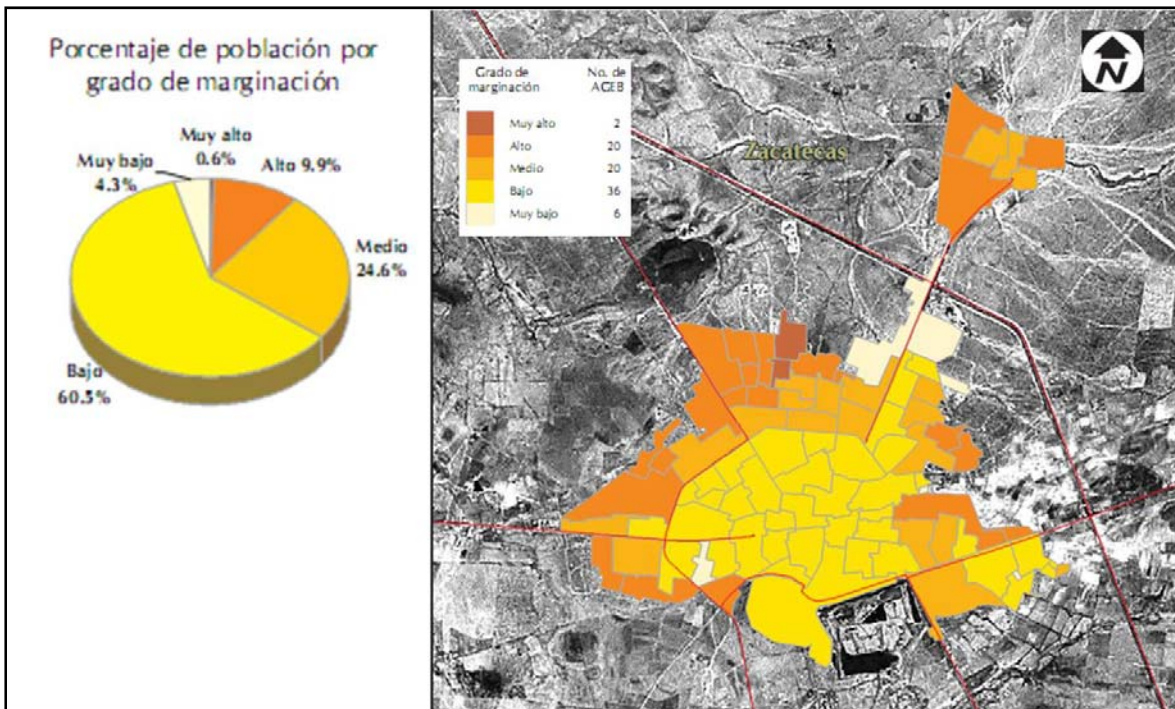
Considerando todas las comunidades presentes en el área de estudio, se estima que la población suma un total de 133,673 habitantes, lo que significa un 63 % de la población total del municipio.



**Tabla 3.** Población de las principales comunidades en el sitio de estudio (INEGI, 2010).

<i>Comunidad</i>	<i>Total de habitantes</i>	<i>Hombres</i>	<i>Mujeres</i>	<i>Niños de 0 a 11 años</i>
Fresnillo	120,944	58,325	62,619	32,344
Plateros	4,902	2,455	2,447	1,346
Estación San José	3,487	1,705	1,782	975
Laguna Seca	873	419	454	296
Morfín Chávez	586	281	305	152
Valdecañas	380	187	193	110
Concepción Rivera	355	184	171	91
Saucito del Poleo	310	152	158	84
Colonia Linares	206	99	107	58
<b>Total</b>	<b>132,043</b>	<b>63807</b>	<b>68,236</b>	<b>35,456</b>

Según la CONAPO (2005), tomando en cuenta las Áreas Geoestadísticas Básicas (AGEB) el nivel de marginación en el municipio de Fresnillo es clasificado como nivel **bajo**, lo que representa un porcentaje de población por grado de marginación del 60.5%, como lo muestra la **Figura 13**.



**Figura 13.** Porcentaje de población por grado de marginación en el municipio de Fresnillo (CONAPO, 2005).

### 3.10.2 NIVEL EDUCATIVO

El municipio de Fresnillo cuenta con 251 escuelas a nivel preescolar, 352 primarias, 164 secundarias, 2 instituciones de capacitación para el trabajo, 13 preparatorias y Bachillerato; y 4 instituciones para la formación de profesionales (INEGI, 2010).

Para el 2010 la población analfabeta de 15 años en adelante representaba el 3.1 % de la población municipal, el 19.3 % de las personas mayores a 15 años tienen como máxima escolaridad la primaria completa, el 27.6 % con secundaria completa y el 22.59 % con educación pos-básica. (INEGI, 2010).

### 3.10.3 SERVICIOS DE SALUD

Los habitantes de Fresnillo y sus comunidades cuentan con servicios de salud del ISSSTE, IMSS y Seguro Popular, del total de la población municipal el 70.2 % cuenta con servicios de salud, el 33.4 % cuenta con servicios del IMSS, el 4.6 % con ISSSTE y el 29.7 % con seguro popular. En la **Tabla 4** se muestra información tanto de los derechohabientes como los no derechohabientes a los servicios de salud disponibles.

**Tabla 4.** Salubridad en las principales comunidades en el sitio de estudio (INEGI, 2010).

<i>Comunidad</i>	<i>sin servicios de salud</i>	<i>con servicios de salud</i>	<i>IMSS</i>	<i>ISSSTE</i>	<i>Seguro Popular</i>
Fresnillo	31,041	86,504	60,937	8,489	16,360
Plateros	1,486	3,293	1,306	95	1,796
Estación San José	988	2,369	1,333	159	891
Laguna Seca	194	650	277	7	377
Morfín Chávez	146	432	225	11	182
Valdecañas	104	273	103	0	174
Concepción Rivera	94	261	169	5	87
Saucito del Poleo	52	258	227	0	34
Colonia Presa Linares	40	166	32	0	133
<b>Total</b>	<b>34,145</b>	<b>94,206</b>	<b>64,609</b>	<b>8,766</b>	<b>20,034</b>

### 3.10.4 VIVIENDA

De acuerdo a información proporcionada por el INEGI (2010) correspondiente al Censo Nacional de Población y Vivienda más reciente, en el municipio de Fresnillo existen 52,891 viviendas habitadas, de las cuales el 57.6 % están en la cabecera municipal. El 97.6 % son

propias, y el resto son rentadas. La mayoría son de tipo fijo, y los materiales utilizados principalmente para su construcción son el cemento y el tabique.

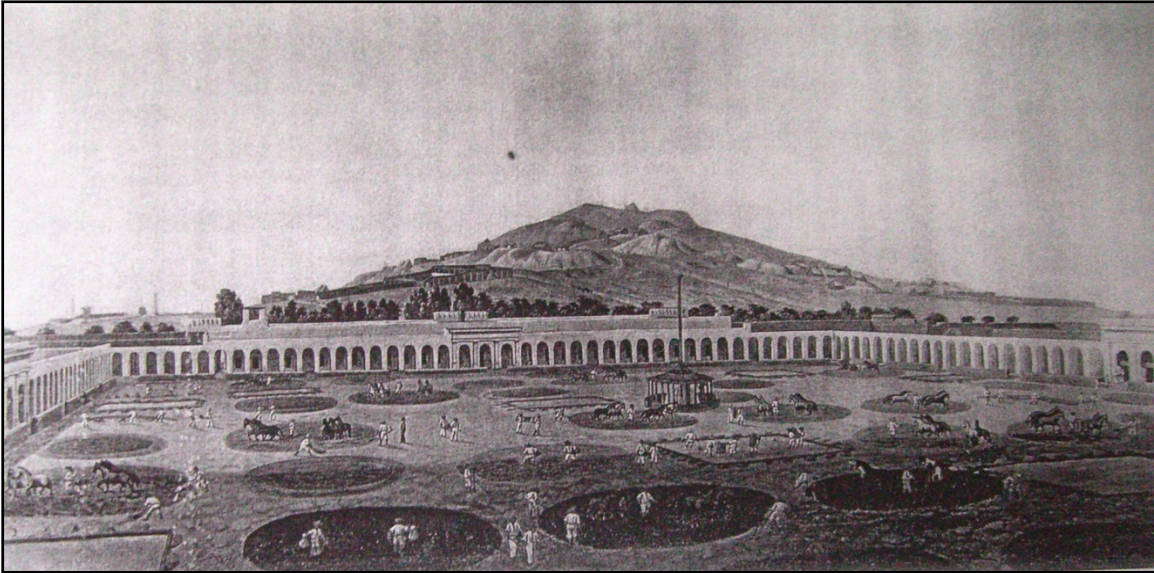
El 3.0 % de las viviendas habitadas particulares de la población municipal aún cuentan con piso de tierra. Los porcentajes de viviendas particulares habitadas que cuentan con servicios de luz eléctrica, agua entubada y drenaje son 98.6 %, 94.5 % y 89.6 %, respectivamente.

### **3.11 ACTIVIDAD MINERA**

#### **3.11.1 EXPLOTACIÓN MINERA HISTÓRICA**

Después del descubrimiento de las vetas de Zacatecas, Francisco de Ibarra se dirigió hacia el Norte para realizar exploraciones en las que descubrió en 1554 el distrito minero Fresnillo en el sitio que nombró “Aguas de Fresnillo”. Posteriormente, se exploró el Cerro Proaño, llamado así debido a su descubridor el capitán Diego Fernández de Proaño, quien anteriormente había descubierto algunas vetas argentíferas en ese lugar. Fue a partir del año de 1566 cuando formalmente se establecen los primeros mineros, año que se considera como en el que inició la actividad minera en el sitio. En los próximos años, las minas trabajaron con normalidad hasta que la actividad minera se suspendió en el año de 1757 por problemas económicos causados por la dificultad del desagüe. Fue hasta el año de 1830 que por decreto del Congreso del Estado el Gobierno Estatal adquiere las minas, el entonces gobernador de Zacatecas Francisco García Salinas reinicia el trabajo utilizando para ello a presidiarios, sin embargo, sólo tres años después se suspende el desagüe de las minas, y por lo tanto su producción, en esta ocasión debido a un epidemia de cólera (SEMIP, 1991).

En 1835, la compañía de capital inglés Zacatecano-Mexicana, opera las minas hasta 1872. En 1836, se importan de Inglaterra dos máquinas de vapor para el desagüe, las cuales fueron instaladas a un lado del tiro Beleña y San Francisco. En 1842, se construye la Hacienda Grande también conocida como Hacienda Proaño (**Figura 14**), en la cual se instalaron dos máquinas para el quebrado del mineral, con las que se lograba beneficiar 140 t/d de mineral mediante el proceso de amalgamación conocido como “beneficio de patio”. En 1847, a causa de la invasión de los Estados Unidos de América, se suspenden los trabajos y la compañía abandona algunas de sus minas, de 1857 a 1867 debido a la Guerra de Reforma y la ocupación Francesa, se suspenden las actividades de la mina Proaño hasta retirarse definitivamente en 1872. Entre 1835 y 1872 se extrajo mineral de 35 tiros, habiendo llegado los trabajos hasta el nivel 425 m (SEMIP, 1991; Ávila, 2000).



**Figura 14.** Patio de beneficio Hacienda Proaño de Fresnillo, siglo XIX (Brading, 2007).

En 1900, Robert Towne compra dos millones de toneladas de jales producto del proceso de patio que se encontraban al Norte de la Hacienda Proaño, operando una planta de lixiviación con hiposulfito; en 1910 el mismo organiza The Fresnillo Company of New York y en 1912 inicia la construcción de una planta de cianuración de 400 t/d para mineral oxidado. El cianuro facilitaba el tratamiento de minerales con bajas leyes de mena a mucho menor costo, por lo que independizaba la obtención de oro y plata de las grandes fundidoras. Por ello, se reabrieron viejas minas argentíferas, al mismo tiempo que cerraban sus puertas viejas haciendas de beneficio que utilizaban el proceso de patio Para el año de 1919 renta sus propiedades a la compañía inglesa Mexican Corporation (Bernstein, 1965, Coll-Hurtado y col., 2002).

En 1929, estas empresas unen sus intereses bajo el mismo nombre de The Fresnillo Company of New York operando hasta el 6 de Septiembre de 1961 en que, de acuerdo con la nueva Ley Minera, la empresa se nacionalizó cambiando su razón social a Compañía Fresnillo S.A. (**Figura 15**), a través de la compra del 60% de las acciones por el grupo Peñoles y el 40% restante de las acciones fueron propiedad del Grupo AMAX Inc. En 1996, Grupo Peñoles adquiere todas las acciones de AMAX, por lo que la actividad minera en el sitio pertenece al Grupo de Servicios Industriales Peñoles, S.A. de C.V., realizando sus trabajos bajo el nombre de Minera Fresnillo, S.A. de C.V. (SEMIP, 1991; Ávila, 2000).



**Figura 15.** Compañía Fresnillo S.A. (cortesía de Rafael Pinedo).

Las minas en el distrito minero Fresnillo han sido productivas con intensidad variable, ya que en ocasiones fueron abandonadas temporalmente debido a las fuertes inundaciones y a falta de recursos a lo largo de su vida útil. Simultáneamente a la explotación de las minas en los yacimientos del Cerro Proaño, en San Demetrio, ahora Plateros, también se desarrollaron actividades mineras donde el método que usaban para el beneficio de los metales también era el de amalgamación. Este método se aplicó en el distrito desde el comienzo de las actividades mineras hasta el año de 1911, cuando se inicia el empleo del método de lixiviación con cianuro (Brading, 2007). Otros insumos necesarios para el beneficio de patio (NaCl y agua), se abastecían de un llano de manera de olla al oriente de las minas, que juntaba mucha cantidad de agua cuando llovía y en la temporada de período seco quedaba una masa de sal cuajada encima de la tierra, de ésta fuente se proveían varias minas de la región (Herrera, 2007).

Según documentos encontrados de los primeros pobladores de Fresnillo, se menciona que hubo seis patios de beneficio en el municipio de Fresnillo: Beleña, Hacienda Proaño, Guadalupe y San José, gracias a pláticas con el Sr. Rafael Pinedo, cronista de la ciudad, se sabe que una cuarta hacienda se encontraba localizada en donde ahora es el Jardín Madero y una más al oriente de la cabecera municipal; y cuatro haciendas más en Plateros (Medina-Ruiz, 1585; Pinedo, comunicación personal)

Los patios de beneficio de mayor producción fueron Hacienda Proaño (**Figura 16**) y San José. La primera ubicada en lo que ahora son los límites de la mancha urbana y la Compañía Fresnillo, y la segunda en la Colonia Manuel M. Ponce al oriente de Fresnillo. La Hacienda Guadalupe se encontraba cerca de donde está ahora el tiro Buenos Aires y la Hacienda Beleña cerca del tiro San Luis (Vanegas, 1995).

La Hacienda San José adoptó el sistema de beneficio llamado procedimiento de patio, implantando con ello el método denominado de Russel en el siglo XVIII. Al dejar libres las aguas residuales que arrastraban gran cantidad de amalgama conteniendo azogue tomaron cauce sobre la presa de jales que se encontraba en esta hacienda, dispersando los residuos mineros hacia la estación San José y depositándose principalmente en dos zonas donde era más bajo el terreno, la primera en el lugar conocido como El Mezquitillo ahora La Haciendita, que se localiza al lado Norte del camino que lleva a la Estación San José. Posteriormente, en 1916 se construyó una planta para beneficiar estos residuos y que operó hasta el año de 1930. La segunda, depositándose en Las Lagunas Cuatas ubicadas a una distancia aproximada de 2500 m de hacia el oriente de la vía férrea formándose una gruesa capa de Jales, donde en 1917 se construyó una planta para beneficiar estos residuos que operó hasta finales de la década de 1920 (Vanegas, 1995).



**Figura 16.** Hacienda Proaño (cortesía de Rafael Pinedo).

En la actualidad, la Compañía Fresnillo, explota el yacimiento del Cerro Proaño produciendo Oro, Plata, Plomo, Zinc como productos de sus concentrados de flotación de plomo y de zinc. La capacidad de la planta de flotación es 7000 ton/día (Peñoles, 2008). En la **Tabla 5** se muestra la producción de esta mina para el periodo 2004-2008.

**Tabla 5.** Producción de la Compañía Fresnillo en el periodo 2004 a 2008 (Peñoles, 2008).

<b>Producto</b>	<b>Unidades</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>
<b>Mineral molido</b>	t	1,645,937	2,197,819	2,207,282	2,312,691	1,755,063
<b>Contenidos Producidos</b>						
<b>Oro</b>	kg	870	893	910	816	530
<b>Plata</b>	kg	982,994	1,055,182	1,046,908	1,042,608	794,095
<b>Plomo</b>	t	8,609	9,932	10,611	9,219	6,571
<b>Zinc</b>	t	13,774	14,738	14,793	12,349	8,521

### 3.11.2 FUENTES POTENCIALES DE CONTAMINACIÓN

La prolongada actividad minera en el Distrito minero Fresnillo ha generado una cantidad incuantificable de una amplia variedad de residuos, entre los que destacan los de tipo jales como son: de amalgamación, de reprocesamiento de residuos de amalgamación, de cianuración y de flotación. En la actualidad, sólo algunos de los residuos generados en el sitio son identificables.

Los depósitos de residuos más evidentes corresponden a las presas de jales de flotación localizados en los límites entre la mancha urbana y la mina del Cerro Proaño. En esta área se localizan tres presas de jales, de las cuales dos están fuera de operación, de ellas una fue restaurada mediante la instalación de una cubierta vegetal y la construcción de un parque recreativo que fue abierto al público en el 2004. La segunda presa fuera de operación está actualmente en proceso de restauración por forestación. Las presas de jales, restaurada, en restauración y en operación, cuentan con un sistema de monitoreo que consta de ocho pozos de monitoreo instalados con la finalidad de evaluar la calidad del agua en el acuíferos. Los análisis de agua subterránea en los pozos de monitoreo se realizan cada tres semanas y cada cuatro meses se realiza un reporte de muestreo a PROFEPA (Ávila, 2000). No obstante, se desconoce qué tipo de control se realiza para mitigar la erosión eólica e hídrica de las presas de jales en procesos de restauración y en operación.

En cuanto a los residuos históricos, en 1930 existía un depósito de jales generados por las operaciones de la hacienda que operó en el sitio ahora conocido como “La Haciendita”, los

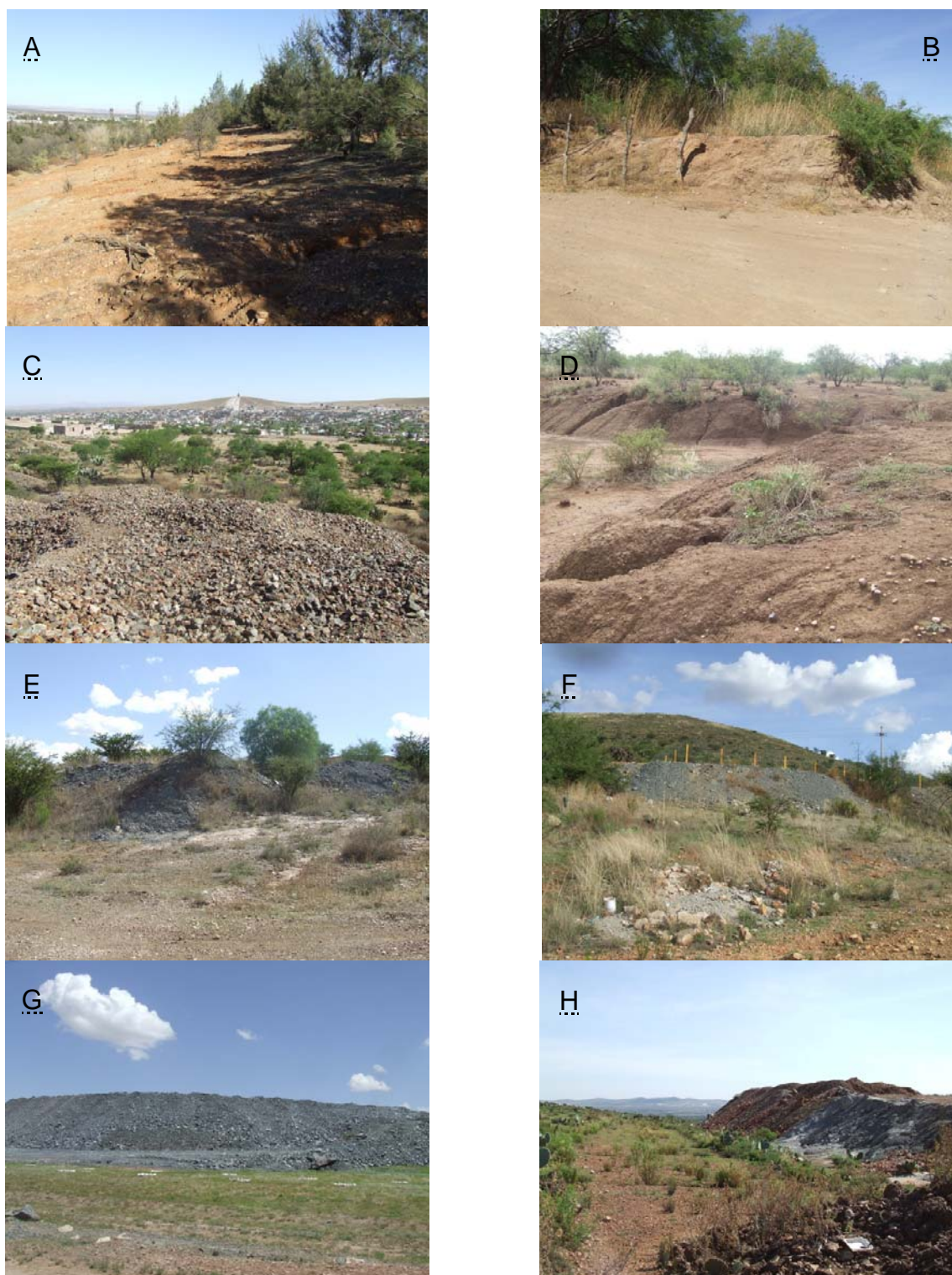
cuales han sido dispersados por acción del viento y la erosión hídrica hacia una extensa área al Este, aunque en la actualidad aún queda una considerable cantidad de jales en mismo sitio de su generación. Por otra parte, en el sitio conocido como “Las Cuatas”, también existe un depósito de jales, presuntamente producidos por el reprocesamiento de residuos recuperados de terrenos donde se depositaron aquellos transportados desde el área de Fresnillo por las escorrentías que drenan hacia las áreas más bajas del valle (Vanegas, 1995). El reprocesamiento de residuos también se ha aplicado en épocas recientes en la mina Proaño, donde en 1998 se invirtieron US\$5.8 millones en la construcción de una planta para tratar jales antiguos y recuperar 28,124 toneladas de concentrado de Zn, Pb, Ag, Cu y Fe en el periodo del 2000 a 2002. Además de las ganancias económicas que representó el re-procesamiento de estos jales, se menciona el beneficio ambiental al reducir el volumen de los jales y recuperar una hectárea de terreno (Peñoles, 2002), no obstante, no se tiene información precisa del origen de los residuos reprocesados ni de su ubicación.

Otro tipo de residuos identificados en el área de estudio corresponden a terreros localizados en la localidad de Plateros y otros al Sur de Fresnillo, cerca de la localidad Beleña. La **Figura 17** muestra fotografías de los diferentes depósitos de residuos tipo jales y terreros, identificados durante la visita de reconocimiento, donde se puede apreciar que con excepción de la presa de jales restaurada, los residuos históricos fueron abandonados sin medidas de control que previnieran su dispersión al entorno.

En la época actual, el Servicio Geológico Mexicano (SGM, 2008), reportaba dos empresas mineras metálicas en explotación y nueve empresas en etapa de exploración, las cuales se estiman entren en explotación a corto plazo. Existen dos plantas de beneficio activas empleando el método de flotación, la primera de la compañía Fresnillo PLC con una capacidad de procesamiento instalada de 7000 t/d, y la segunda de la compañía Saucito con una capacidad instalada de 3000 t/d.

En la **Figura 18** se muestran fotografías de las minas activas, mientras que en la **Figura 19** se presenta un mapa de localización de minas activas, minas inactivas, residuos y antiguas haciendas de beneficio.

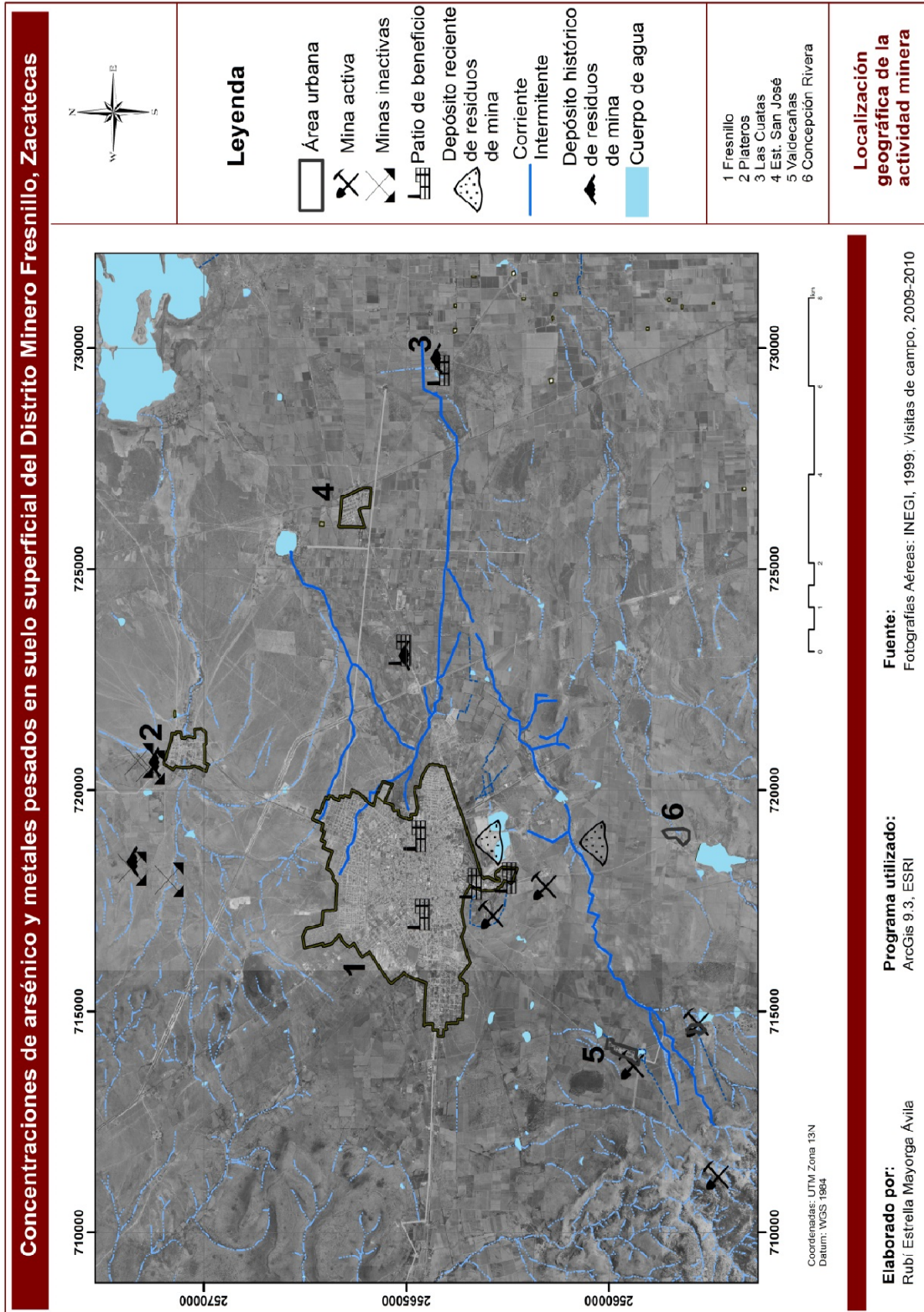




**Figura 17.** Residuos mineros identificados en el área de estudio: (A) Presa de jales de flotación restaurada; (B) Jales de la Hacienda San José o “La Haciendita”, (C) Terreros de la mina Cata de Plata en Plateros (D) Jales en Las Cuatas; (E) Terreros en Plateros, (F) Terreros en el cerro Proaño; (G) Terreros de la Mina Saucito; y (H) Terreros en Valdecañas



**Figura 18.** Empresas mineras activas, A) Fresnillo, B) Saucito, C) Valdecañas.



**Figura 19.** Localización geográfica de los residuos mineros históricos y recientes del sitio de estudio.

## 4. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

En el distrito minero Fresnillo se han realizado actividades mineras y metalúrgicas por más de 450 años, aplicando procesos de amalgamación, de lixiviación con cianuro y actualmente el proceso de flotación, y aunque se desconoce la cantidad precisa de residuos generados por cada tipo de proceso a lo largo de la historia del sitio, es evidente que una considerable cantidad de ellos se ha dispersado a extensas áreas, lo cual advierte que el sitio presenta un severo impacto por contaminación de suelo.

Por otra parte, los residuos aún identificables representan una fuente de contaminación actual para los diferentes medios, ya que están expuestos a los agentes de intemperismo, y a pesar de las acciones de restauración que se han realizado en algunos de ellos, es importante evaluar el suelo con el fin de saber si el sitio se encuentra contaminado con EPT debido a dispersión de los residuos, tanto históricos como recientes. Es por ello, que surgen las siguientes preguntas de investigación:

- ¿En qué medida influyó o influye la dispersión de residuos mineros en la contaminación ambiental del área de Fresnillo?
- ¿Influyen los residuos mineros actualmente identificables en la contaminación del suelo superficial?
- ¿Cuál es el principal medio de dispersión de los residuos mineros?
- ¿Cuáles son los EPT presentes?
- ¿Se encuentran los EPT disponibles para el ser humano? y ¿cuál es el potencial de los EPT para transferirse al medio acuoso?

## **5. OBJETIVOS**

### **5.1 OBJETIVO GENERAL**

- Evaluar los niveles y distribuciones de elementos potencialmente tóxicos en suelo superficial del distrito minero Fresnillo (Zacatecas, México) para determinar sus fuentes y mecanismos de dispersión.

### **5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Delimitar y describir espacial y temporalmente el área de estudio.
- Realizar muestreos sistemáticos y dirigidos de suelo superficial, sedimento y agua superficial.
- Implementar y estandarizar los métodos analíticos para la determinación de la fracción total en las matrices ambientales que se evaluarán, así como la fracción móvil y bioaccesible de EPT en las matrices sólidas.
- Determinar los niveles y las extensiones de la contaminación en suelo superficial mediante la generación de mapas de iso-concentración.

## 6. JUSTIFICACIÓN

No obstante de la indiscutible importancia de la industria minero-metalúrgica para satisfacer nuestras necesidades de minerales y metales, así como del beneficio que conlleva al impulsar el desarrollo económico y social de la región donde se instala, desde hace varias décadas prevalece la preocupación sobre sus impactos ambientales, particularmente los relacionados a la generación de residuos que en la mayoría de las ocasiones son depositados sin ningún tipo de control que prevenga la dispersión de los EPT que generalmente contienen.

La situación más preocupante que podría ocasionar la dispersión de los residuos expuestos a la intemperie, es la contaminación de las diferentes matrices ambientales receptoras (suelo, agua, aire y biota) y el consecuente riesgo para la salud de personas expuestas a elementos persistentes y potencialmente tóxicos (Pb, Cd, Hg, As, entre otros), situación que predomina en sitios minero-metalúrgicos históricos donde, desde décadas hasta por siglos, han existido residuos a los cuales no se les dio una gestión adecuada o simplemente fueron abandonados, lo cual resulta más preocupante en aquellos sitios donde se aplicaron métodos para la separación de minerales que implicaron el uso de sustancias tóxicas persistentes, como es el caso del Hg empleado en la amalgamación.

La contaminación en sitios minero-metalúrgicos es resultado de múltiples factores, entre los que destacan las condiciones geoambientales del sitio, la mineralogía del yacimiento, el tipo de minado y beneficio de minerales, y en general, los antecedentes históricos de la explotación del yacimiento. Es por ello, que para evaluar la contaminación asociada a una actividad minera y sus potenciales efectos, se requiere el diseño e implementación de metodologías que consideren las condiciones particulares de cada caso y sean capaces de valorar la influencia de los variados factores involucrados en el transporte de contaminantes y potenciales efectos a la salud humana y a la calidad de los recursos naturales, mediante la identificación de las fuentes, de los mecanismos de dispersión, los niveles y extensiones de la contaminación. Además, evaluar la biodisponibilidad y movilidad química de los contaminantes debe considerarse una etapa complementaria indispensable de la caracterización de sitios minero-metalúrgicos para predecir los potenciales efectos de la contaminación.

Nuestro país se ha distinguido por su tradición minera, que contrasta con una reciente regulación ambiental de las operaciones minero-metalúrgicas, por lo que es posible inferir un amplio legado de pasivos ambientales generados por este tipo de actividades que se han desarrollado por varios siglos en miles de sitios del territorio, y de los cuales se han evaluado

sólo unos pocos, pero en su mayoría se ha confirmado la ocurrencia de graves consecuencias por contaminación, advirtiendo serios riesgos para la salud y pérdida de la calidad de los recursos como resultado del desconocimiento de la situación de otros sitios aún no evaluados, que podría ser el caso del distrito minero Fresnillo, uno de los principales productores mundiales de Ag que ha operado casi ininterrumpidamente por más de 400 años.

Al igual que otros sitios mineros y metalúrgicos históricos de nuestro país, durante la mayor parte de su vida productiva el distrito minero Fresnillo se caracterizó por la ausencia de medidas de control y manejo de los residuos generados en las diferentes etapas de su desarrollo, y aunque en años recientes se implementaron medidas de control y manejo de los residuos que actualmente se generan, los impactos causados en el pasado no han sido mitigados, y por lo tanto, se consideró como una prioridad evaluar la potencial contaminación como consecuencia del inadecuado manejo de la gran cantidad de residuos mineros y metalúrgicos generados a lo largo de la extensa actividad minero-metalúrgica que se ha desarrollado en el sitio. Por otra parte, la evaluación de la contaminación en el distrito minero Fresnillo es relevante debido a sus antecedentes sobre la aplicación del método de patio para la recuperación de Ag por amalgamación, por los potenciales impactos por contaminación asociados a este proceso.

## 7. METODOLOGÍA

### 7.1 DELIMITACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

A partir de la información bibliográfica y de la visita de reconocimiento, se realizó el esquema descriptivo del área de estudio (**Figura 20**), donde se registró la localización geográfica de minas activas, minas inactivas, residuos y haciendas antiguas de beneficio consideradas como las potenciales fuentes de contaminación; así como el patrón de vientos predominantes y de corrientes intermitentes, como potenciales mecanismos de dispersión; y las poblaciones humanas y cuerpos de agua superficial, como potenciales receptores de la contaminación. En base a lo dicho anteriormente, el área de estudio se delimitó considerando incluir las diferentes áreas de extracción, los residuos identificados, y áreas receptoras con respecto a los potenciales mecanismos de dispersión identificados. Así, el área de estudio cubre una extensión de 320 km<sup>2</sup> y está limitada al Norte por la localidad Plateros, al Sur por la localidad Concepción Rivera, al Este por el depósito de residuos en Las Cuatas y al Oeste por la Sierra (**Figura 21**).

Además, considerando como un importante mecanismo de dispersión a la erosión hídrica y transporte de residuos a través de las escorrentías que drenan el sitio en dirección Este, se decidió delimitar un área de 60 km<sup>2</sup> donde era recomendable realizar el estudio de evaluación de la contaminación de suelo a mayor detalle.

A pesar de que la delimitación del área de estudio, no involucró directamente la influencia de alguna corriente superficial de agua, existe una corriente que atraviesa de Oeste a Este, drenando el agua del Cerro Altamira y desembocando en la comunidad Pardillo. El Arroyo Prieto es la corriente principal que en su cauce mayor atraviesa la mina más grande del distrito Fresnillo.



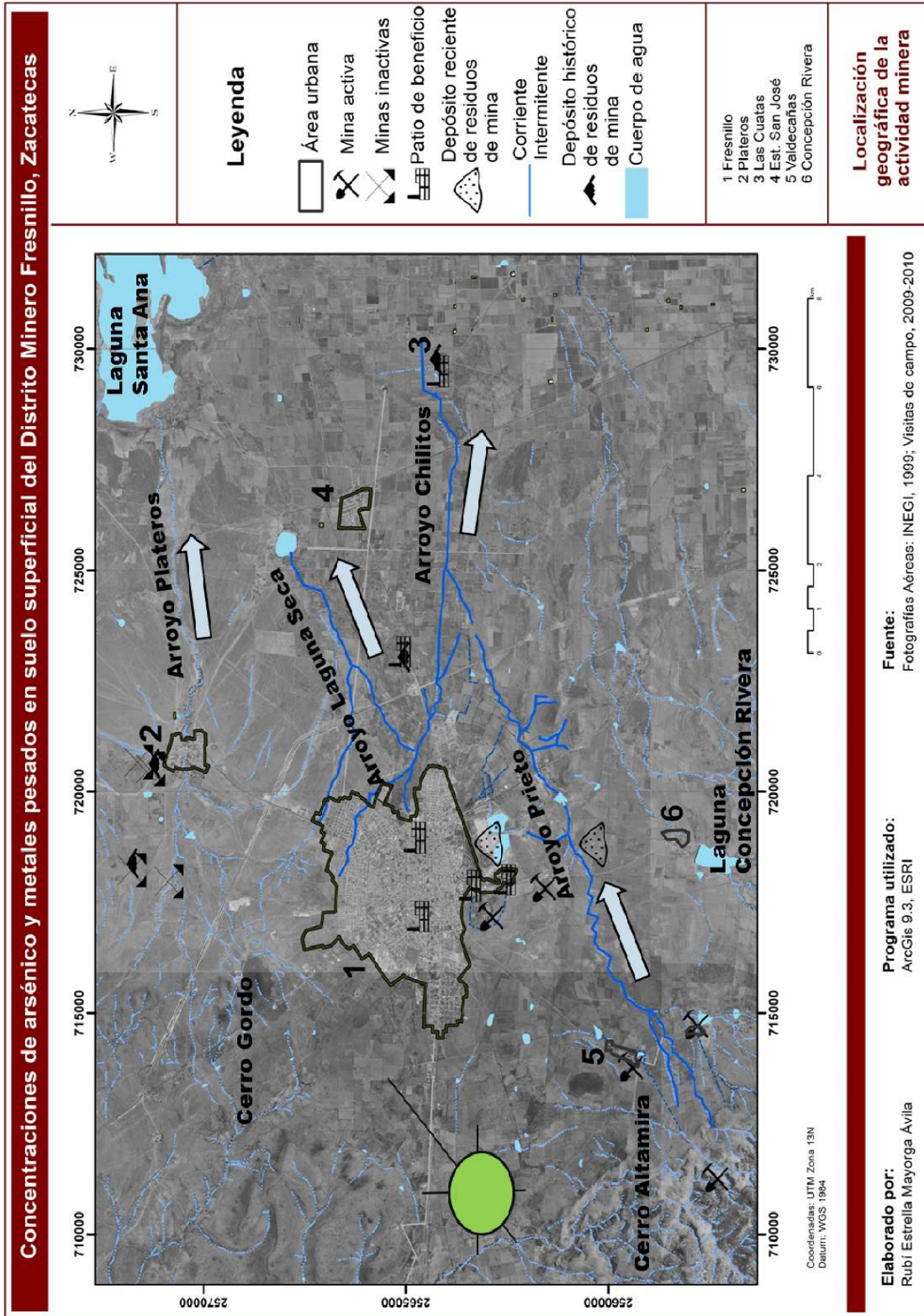


Figura 20. Esquema descriptivo del área de estudio.

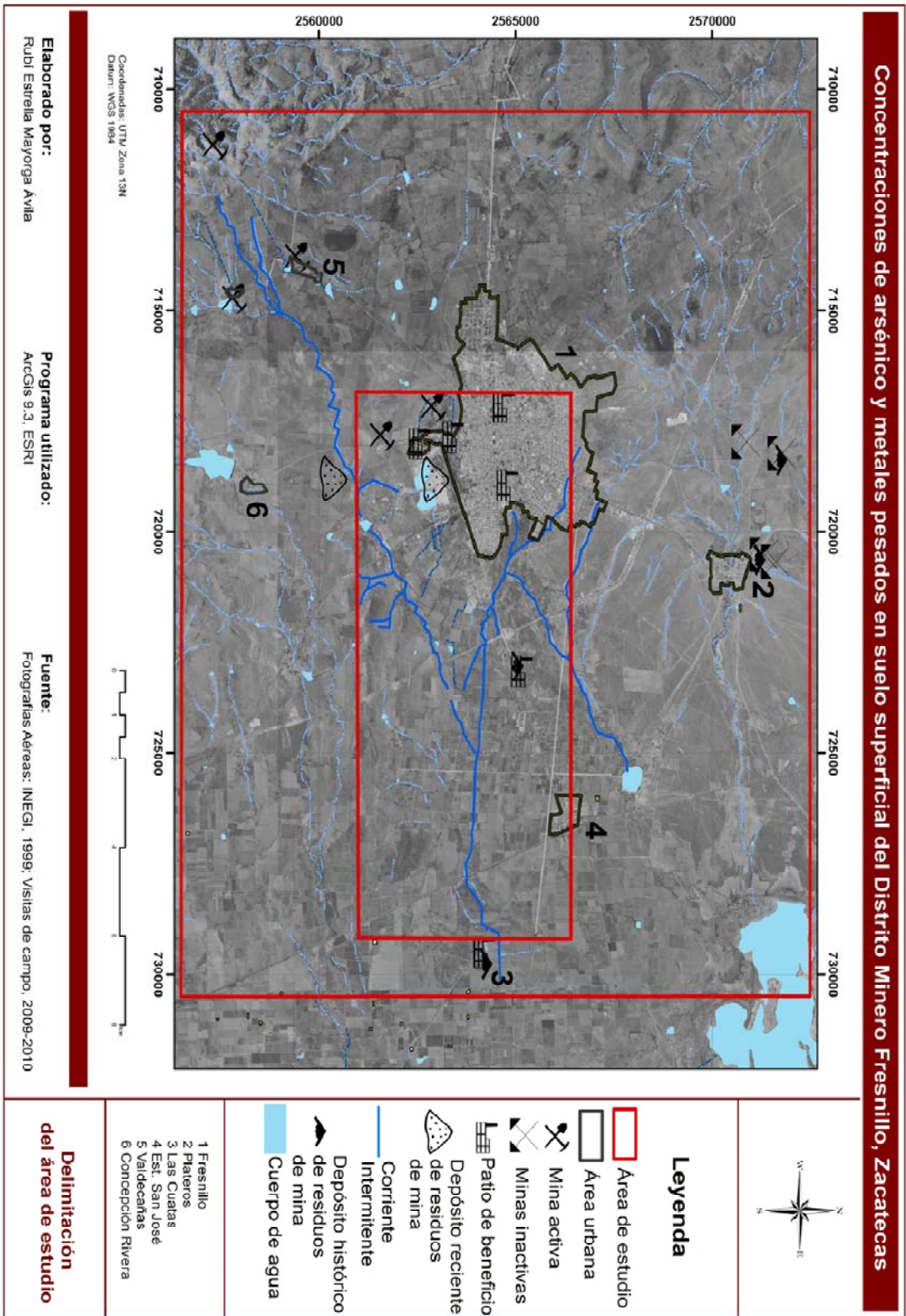


Figura 21. Delimitación del área de estudio

## 7.2 MUESTREO AMBIENTAL

Se realizó muestreo de suelo y agua superficial, y sedimentos de tanques de almacenamiento y arroyos, tomando en cuenta que estas matrices son los principales receptores de EPT dispersados desde las fuentes identificadas.

Durante la visita de reconocimiento se recolectaron cuatro muestras de suelo superficial, una de sedimento y tres de agua superficial, con el objetivo de realizar un análisis multielemental y así seleccionar los EPT de mayor importancia en la evaluación de la contaminación en el área de estudio. El muestreo a detalle de las diferentes matrices ambientales se llevó a cabo durante los meses de junio y julio de 2008.

### 7.2.1 SUELO SUPERFICIAL Y SEDIMENTOS

El plan de muestreo de suelo y sedimento, las técnicas, el transporte y la preservación de las muestras se realizaron de acuerdo a lo señalado por la norma NMX-AA-132-SCFI-2006, que establece las pautas del muestreo de suelo para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, así como el manejo de las muestras.

Se aplicaron muestreos sistemáticos aleatorios de alta y baja densidad en suelo superficial (Malherbe, 2002). Para la distribución de puntos de muestreo en el diseño de baja densidad se recolectaron 58 muestras de suelo superficial (0-5 cm) en intervalos de dos kilómetros, con el objetivo de asegurarse que una mayor área sea cubierta con una debida distribución de muestras. La superficie muestreada equivale a una extensión de aproximadamente 260 km<sup>2</sup> que corresponde al área donde se involucra la mayoría de las actividades extractivas. Para el muestreo de alta densidad, se diseñó una cuadrícula de 500 m por unidad, en ella se recolectaron 109 muestras cada kilómetro dentro de una superficie de aproximadamente 60 km<sup>2</sup>. Este diseño se realizó con el fin de determinar la dispersión preferente de los residuos mineros históricos y abandonados hacia el Este de Fresnillo causada por la erosión hídrica. Adicionalmente se tomaron seis muestras más de suelo en el margen izquierdo del área de estudio, con el objetivo de determinar las concentraciones de referencia de As y metales pesados. Se eligió ese sitio tomando en cuenta la topografía alta, por estar ubicadas aguas arriba y en dirección contraria a los vientos predominantes, así como por estar libre de yacimientos mineros explotados, en la **Figura 22** se presenta la ubicación de cada punto de muestreo sistemático, así como los puntos de referencia señalados con un recuadro.

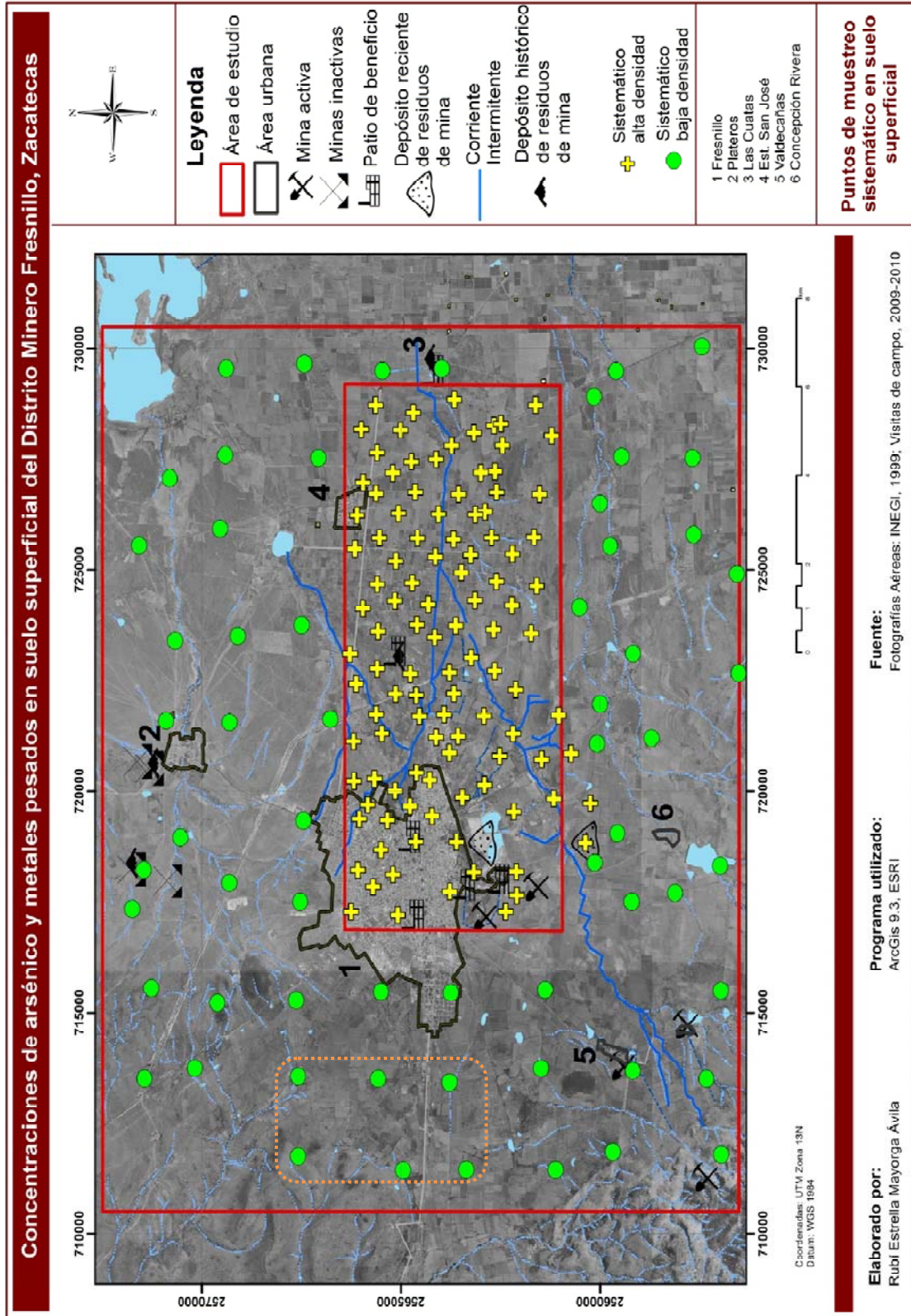
El muestreo sistemático aleatorio permite abarcar una amplia área donde la contaminación está supuestamente distribuida homogéneamente y orientada, sin embargo, en este tipo de muestreo, cualquier punto se considera como un sitio de potencial exposición, lo que podría llegar a provocar que áreas específicas de alto riesgo, por tomar ejemplos, las áreas pobladas y de recreación, no sean muestreadas adecuadamente y las ventajas del muestreo se invaliden (Malherbe, 2002). Para cubrir adecuadamente los principales factores de la contaminación asociados al riesgo para la salud (emisión, dispersión y exposición), el muestreo de suelo superficial se complementó con un muestreo dirigido en sitios donde la población se supone tiene una mayor probabilidad de exposición a la contaminación (Malherbe, 2002). Los puntos seleccionados para el muestreo dirigido fueron patios de escuelas, áreas de recreación, áreas de cultivo, patios baldíos accesibles de áreas urbanas y rurales. En la **Figura 23** se observa la ubicación geográfica de las 46 muestras dirigidas de suelo superficial recolectadas.

En cuanto a los sedimentos, se recolectaron 18 muestras, de las cuales, seis fueron tomadas de cauces de arroyos y doce en los bordos expuestos de tanques de almacenamiento de agua (**Figura 24**).

La recolección de la muestra en cada punto determinado de suelo superficial y sedimento se realizó con un cucharón de acero inoxidable sobre una superficie de aproximadamente de un metro cuadrado en los primeros cinco centímetros de profundidad, de ser necesario se removieron restos de plantas y piedras mayores a dos centímetros de diámetro.

En caso de que la muestra lo permitiera, el suelo superficial se tamizó en el sitio de su recolección a la fracción < 2 mm empleando un tamiz de acero inoxidable. La cantidad recolectada de suelo superficial fue aproximadamente de un kilogramo que fue colocado en una bolsa de polietileno y sellada con una liga para su transporte y almacenamiento. Cada muestra fue etiquetada con una clave única, incluyendo datos de fecha, hora y responsable del muestreo.

En cada muestra se realizó un registro fotográfico del punto de muestreo y las coordenadas geográficas UTM fueron registrados utilizando un geoposicionador (GPS) Garmin eTrex, de igual manera se describieron las características del suelo (color, textura al tacto, presencia de humedad, presencia de hojarasca y presencia de otros materiales eliminados durante el muestreo).



**Figura 22.** Ubicación de puntos de muestreo de suelo superficial en el área de baja y alta densidad de muestreo.

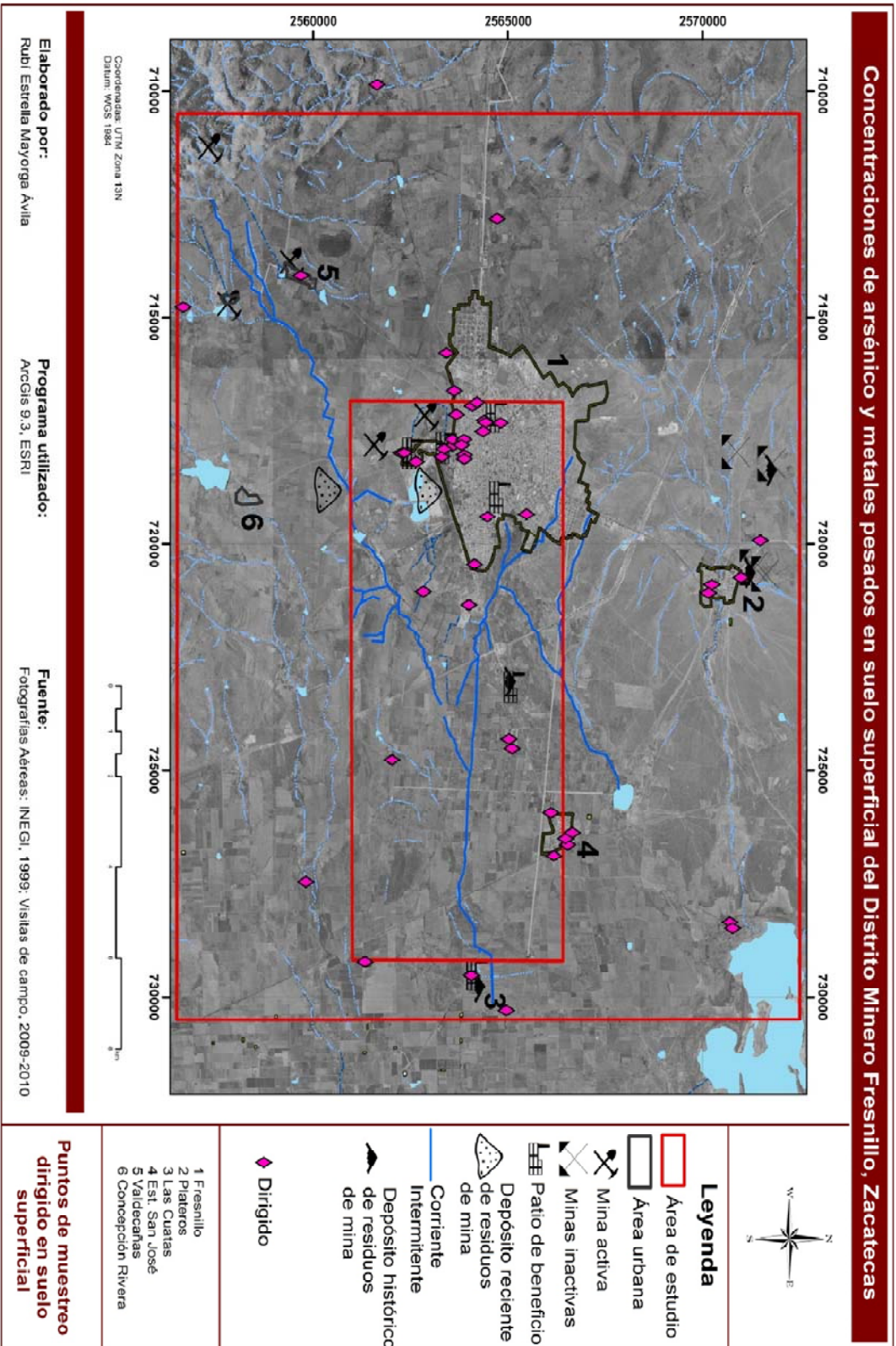
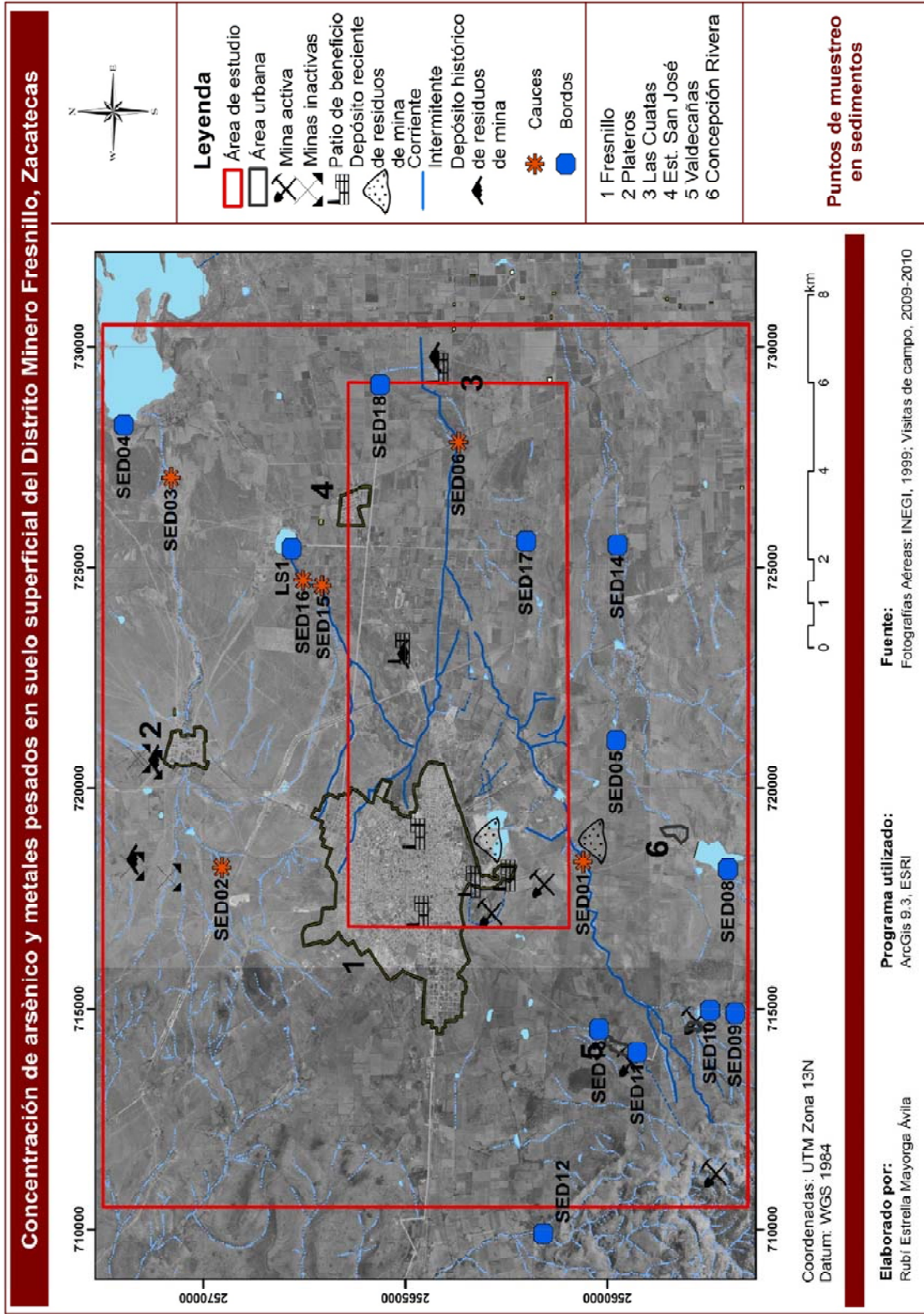


Figura 23. Ubicación de puntos de muestreo dirigidos de suelo superficial.



**Figura 24.** Ubicación de puntos de muestreo de sedimentos de cauces de arroyos y tanques de almacenamiento

### 7.2.2 MUESTREO DE AGUA SUPERFICIAL DE TANQUES DE ALMACENAMIENTO Y ARROYOS

Las muestras de agua superficial se recolectaron durante la temporada de lluvias (julio-agosto) en arroyos que drenan el área de estudio, así como en los tanques de almacenamiento donde descargan estos arroyos y en aquellos cercanos a los sitios de actividad minera. En total se recolectaron 25 muestras de agua superficial, de las cuales 16 fueron recolectadas en las orillas de los tanques de almacenamiento y 9 en cauces de arroyos. La ubicación de cada uno de los puntos de muestreo se puede apreciar en la **Figura 25**. El procedimiento para la colecta de la muestra se realizó conforme a lo señalado en la NOM-014-SSA1-1993, que establece los procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados.

Cada muestra de agua se recolectó en un envase de polietileno de 500 mL, previamente lavado con HNO<sub>3</sub> al 10% y enjuagado tres veces con agua desionizada. Para la toma de muestra, el envase se sumergió a una profundidad mayor a la superficie. Se consideró importante evitar tomar la muestra de la capa superficial o del fondo, donde puede haber nata o sedimento y en el caso de captación en cuerpos de agua superficial, no deben tomarse muestras muy próximas a la orilla o muy distantes del punto de extracción. Previó a la toma de muestra, el envase se enjuagó dos o tres veces con el mismo material de colecta.

El pH de cada muestra se determinó *in situ* empleando un medidor de pH portátil OAKTON RS232 equipado con un electrodo con referencia integrada y una sonda ATC para compensación de temperatura. El medidor de pH fue previamente calibrado con soluciones buffer de pH 7 y 10. Para evitar algún tipo de contaminación involuntaria, el envase se cerró herméticamente con papel de protección. Finalmente, los envases se etiquetaron con una clave de identificación, con número de registro, fecha y hora de muestreo. Durante todo el procedimiento se tomaron fotografías del punto de muestreo y las coordenadas geográficas UTM se registraron con un GPS Garmin eTrex, de igual manera las características de cada sitio de muestreo se describió en la libreta de campo.

El transporte de las muestras se realizó en una hielera y sumergidas en hielo para preservarlas a 4 °C hasta su análisis. Cabe señalar, que las muestras no fueron filtradas con el objetivo de determinar la concentración total de EPT (en solución y en suspensión).



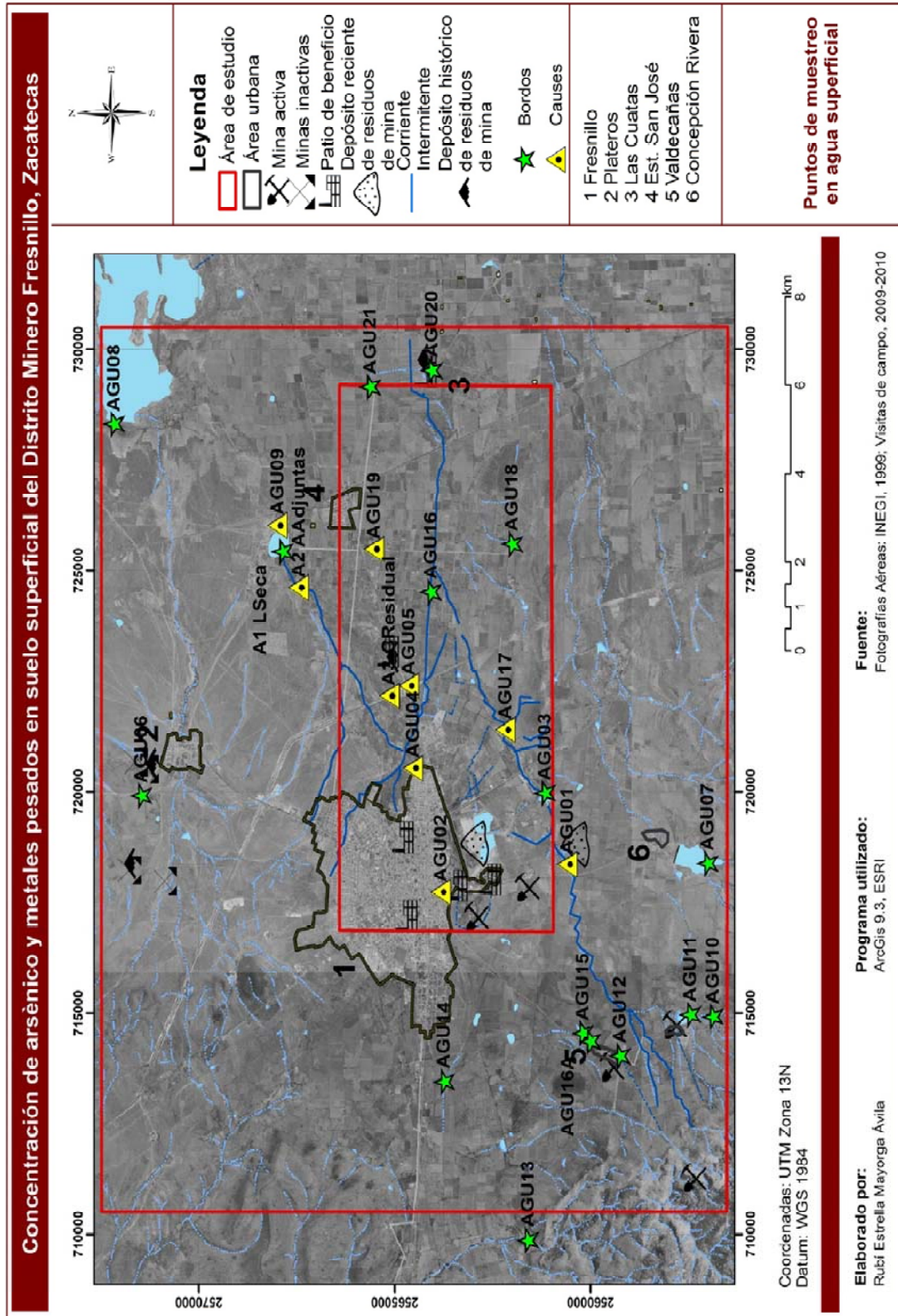


Figura 25. Ubicación de puntos de muestreo de cauces de arroyos y tanques de almacenamiento

## 7.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La preparación de las muestras es tan importante como el muestreo y análisis de las mismas. A continuación se describe la metodología para la preparación de las muestras de suelo, sedimento y agua superficial, previo al proceso analítico.

### 7.3.1 SUELO SUPERFICIAL Y SEDIMENTOS

El secado de muestras de suelo superficial y sedimentos se realizó con el propósito de facilitar el manejo de las muestras, mejorar la homogeneización y disminuir los cambios químicos indeseables. Las muestras de suelo superficial y sedimentos que así lo requirieron, se secaron a temperatura ambiente en un recipiente extendido depositado en un lugar cerrado. Cuando por condiciones ambientales no se pudo realizar el secado, las muestras se colocaron en un horno de secado (Modelo HS-33, Serie HSML) a una temperatura de 40 a 45° C. El tiempo de permanencia dentro del horno de secado dependió del contenido de humedad en las muestras.

En seguida al secado, las muestras se tamizaron con una criba de acero inoxidable para separar la fracción <2 mm. A continuación se homogeneizó y se redujo la cantidad de muestra mediante cuarteo, hasta obtener una cantidad representativa y necesaria para el análisis. Aquellas muestras que se lograron tamizar en campo, sólo se procedió a reducir su volumen por cuarteo. Las partes de las muestras que se obtuvieron al reducir el volumen, se almacenaron para posibles comprobaciones u otros usos.

Previo al análisis químico de las muestras de suelo y sedimento, se realizó una digestión en medio ácido, empleando un sistema de extracción con horno de microondas CEM MDS-2000. La técnica que se aplicó para la digestión es la mencionada en el método de digestión 3051 de la Agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés), con el objetivo de extraer la fracción total recuperable de EPT (EPA; 2007). La cantidad de muestra de suelo superficial y sedimento utilizada en la digestión varió entre 0.2 y 0.3 g, los cuales fueron pesados en balanza analítica y colocados en un vaso de teflón. A estos vasos se les agregó 15 ml de una solución de HNO<sub>3</sub> al 25%, para posteriormente proceder con la digestión de la muestra en el microondas.

El proceso de digestión se llevó a cabo de acuerdo a las siguientes condiciones de trabajo: (1) potencia 100%, (2) presión 80 psías, (3) tiempo de rampa 50 minutos (4) tiempo de residencia 30 minutos y (5) ventilación 100%.

Concluido el tiempo de digestión, el extracto obtenido se filtró utilizando papel filtro Whatman No. 1 (apertura de poro de 11  $\mu\text{m}$ ) realizando tres lavados del residuo sólido para finalmente aforar a un volumen conocido.

### **7.3.2 AGUA SUPERFICIAL DE TANQUES DE ALMACENAMIENTO Y ARROYOS**

En cuanto a la preparación de las muestras de agua superficial, se empleó el procedimiento establecido en la técnica del método 3015 de la EPA para muestras acuosas (EPA, 1994). Este método consistió en una digestión en medio ácido, empleando un horno de microondas CEM - MARSX. La digestión consistió en colocar una alícuota de 20 mL de la muestra en un vaso de teflón a los cuales se agregaron 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado.

El proceso de digestión se llevó a cabo en un calentamiento de 20 minutos, durante los primeros diez minutos se incrementó la temperatura hasta  $160\text{ }^\circ\text{C} \pm 4\text{ }^\circ\text{C}$ , para después incrementar lentamente la temperatura hasta  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . Finalizado el tiempo de digestión y una vez fríos los vasos de teflón, se procedió a transferir cuantitativamente el extracto final a un recipiente y aforar a un volumen conocido.

## **7.4 ANÁLISIS QUÍMICO**

### **7.4.1 ANÁLISIS QUÍMICOS PARA DETERMINAR CONCENTRACIONES TOTALES**

La determinación de EPT para las muestras recolectadas en la visita de reconocimiento, se realizó mediante un barrido multielemental (14 elementos) por la técnica de Espectroscopia de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), para el cual se utilizó un equipo marca Thermo Electron Model X-Series II. El barrido multielemental permitió identificar aquellos EPT que se encuentran en mayor abundancia y así tomar la decisión sobre el enfoque de la evaluación de la contaminación de EPT. A partir del resultado del análisis multielemental de las muestras de reconocimiento, se decidió realizar el análisis químico en muestras de suelo, sedimento y agua superficial para As, Pb, Hg, Cd, Cu, Zn y Mn.

El análisis químico de As en las matrices de suelo, sedimento y agua superficial se realizó por Espectroscopia de Absorción Atómica en la modalidad Generador de Hidruros (EAA-HG) utilizando un espectrómetro Perkin Elmer modelo Aanalyst 200 acoplado a un sistema de inyección de flujo (FIAS) marca Perkin Elmer FIAS-10. Mientras que para el análisis de Hg se utilizó la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica en la modalidad de celda de

absorción de vapor frío (EAA-CV), utilizando el mismo equipo en el análisis de As. En el caso de Pb, Cd, Cu, Zn y Mn, su análisis se realizaron por la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica en la modalidad flama (EAA-F) utilizando un espectrómetro Perkin Elmer modelo Aanalyst 200, para aquellas muestras que presentaron concentraciones de Cd por debajo del límite de detección de la técnica EAA-F, se analizaron por la técnica Espectroscopia de Absorción Atómica en la modalidad de horno de grafito (EEA-GF).

#### **7.4.2 CONTROL DE CALIDAD**

Previo a la determinación analítica de concentraciones de As, Pb, Hg, Cd, Cu, Zn y Mn en las muestras ambientales, se realizó la validación de los métodos analíticos para cada uno de los EPT considerados en este estudio. La validación consistió en establecer la curva de calibración de cada elemento y determinar la sensibilidad, repetibilidad, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación.

Como control de calidad tanto en las digestiones ácidas como en el análisis químico de suelo, sedimento y agua superficial, se incluyó la digestión y análisis de un blanco de reactivo y de Materiales Estándar de Referencia (SRM por sus siglas en inglés) por cada 50 muestras. En el caso de suelo y sedimentos se utilizó el SRM 2710a y para las muestras de agua superficial el SRM 1643e, los cuales están certificados por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos (NIST, por sus siglas en inglés). De igual manera, se analizaron duplicados del 10% las muestras.

Los resultados de la validación de los métodos analíticos se presentan en los **ANEXOS 1 y 2**, donde se puede observar que en todos los casos se obtuvieron recuperaciones aceptables cuando se analizaron los SRM.

#### **7.4.3 PH Y CONDUCTIVIDAD DE SUELOS Y SEDIMENTOS**

El procedimiento para la medición del pH de suelo y sedimento se realizó conforme a lo señalado en la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004. Para ello, se seleccionaron 43 muestras de suelo superficial y 3 de sedimento, procedentes de áreas que representaban los diferentes tipos de suelo. El procedimiento consistió en colocar 20 g de muestra en un vaso de precipitado, al cual se le agregaron 20 mL de agua desionizada, para posteriormente mantenerlo en agitación por un período de 15 minutos. Finalmente, una vez que las partículas suspendidas sedimentaron, se procedió a realizar la medición de pH en el sobrenadante utilizando un

medidor de pH OAKTON RS232 equipado con referencia integrada y una sonda ATC para compensación de temperatura.

La conductividad de suelo y sedimento se realizó utilizando un conductímetro portátil Thermo Electron Orion Star 5, en la misma solución donde se determinó el pH.

Como control de calidad en la medición del pH y conductividad, por cada diez muestras se leyó una muestra por duplicado y una solución amortiguadora de pH para verificar la calibración.

## **7.5 EVALUACIÓN DE LA MOVILIDAD DE EPT EN SUELO Y SEDIMENTO**

Para determinar la movilidad de As, Pb, Hg y Cd en muestras de suelo se aplicó el método establecido en la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004, la cual se elaboró con base en la prueba ASTM 3987-85, el cual establece la extracción de EPT a partir de residuos sólidos minerales con una solución que simula la influencia del agua meteórica (pH 5.5 ajustado con CO<sub>2g</sub>) en la movilización de elementos desde una matriz sólida.

El reactivo de extracción es agua desionizada, y en caso de que el pH del agua equivale a pH 5.5, se emplea directamente en la extracción, de lo contrario, el pH se ajusta a 5.5 adicionando agua carbonatada. El agua carbonatada se prepara burbujeando CO<sub>2</sub> en un volumen determinado de agua desionizada hasta que el pH sea el deseado. El procedimiento para la extracción de solubles con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub> se describe detalladamente en el **ANEXO 3**.

## **7.6 BIOACCESIBILIDAD DE EPT**

Como una estimación de sus biodisponibilidades en suelo superficial, se evaluaron las bioaccesibilidades de todos los EPT seleccionados para la caracterización del sitio de estudio, asumiendo que para que un EPT sea biodisponible, primero deberá ser liberado del suelo o la matriz que lo contenga, para que después pueda ser absorbido en el organismo, lo cual implica que durante su tránsito a través del tracto gastrointestinal deberá disolverse o desorberse (Ruby y col., 1999).

El método utilizado para la medición de la bioaccesibilidad fue el que establece la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para determinar la bioaccesibilidad de Pb en suelo. Este método fue desarrollado y validado por el Consorcio de Investigación de Solubilidad/ Biodisponibilidad (SBRC, por sus siglas en ingles), que considera la extracción de la fracción bioaccesible de los

EPT simulando únicamente las condiciones gástricas del proceso de digestión humana, y se eligió por ser sencillo de implementar con un reducido tiempo de análisis y costos (Kelley y col., 2002).

Ningún método de bioaccesibilidad ha demostrado ser adecuado para estimar la biodisponibilidad de todos los metales y metaloides, pero se ha sugerido utilizar algunos métodos dependiendo del EPT de interés (Gron y Andersen, 2003). Así, se recomienda utilizar métodos de bioaccesibilidad simples basados en el ambiente fisicoquímico gástrico (pH ácido controlado con HCl). Por ello, a pesar de que el método utilizado en este estudio ha sido aprobado únicamente para el Pb, se han reportado estudios con resultados positivos para estimar la biodisponibilidad de otros EPT con cierto grado de confianza cuando se aplicaron métodos similares, por ejemplo, para As (Rodríguez y col., 1999), Cd (Schroder y col., 2003) y Hg (Kelley y col., 2002), mientras que se ha sugerido que estos métodos podrían ser útiles para evaluar la bioaccesibilidad de Cu y Zn (Gron y Andersen, 2003).

El procedimiento que se llevó a cabo para determinar la bioaccesibilidad emplea una solución de extracción que se preparó disolviendo 60.06 g de glicina en 2 L de agua a 37 °C con pH  $1.5 \pm 0.05$  ajustado con HCl concentrado.

El procedimiento de extracción se realizó utilizando  $1 \pm .05$  g de muestra de suelo previamente tamizada utilizando un tamiz de malla 60 ( $250 \mu\text{m}$ ) de la serie Tyler, la cual se colocó en un matraz Erlenmeyer de 250 ml al que se le adicionaron 100 mL de la solución de extracción. En seguida se colocó la solución en un agitador orbital durante 60 min a 150 rpm, cuidando de mantener la temperatura a  $37 \pm 2$  °C. Finalizado el tiempo, se filtró la solución con la ayuda de un filtro de acetato de celulosa de  $0.45 \mu\text{m}$  de abertura de poro. El tiempo transcurrido entre el momento de detener la prueba y la conclusión del proceso de filtrado de la solución no superó una hora con treinta minutos.

Como control de calidad de las evaluaciones de bioaccesibilidad se realizó el análisis del estándar de referencia certificado SRM 2711, ya que se estableció que este estándar debe ser utilizado como control de calidad de las determinaciones. Así, para asegurar una buena ejecución del método, los extractos finales de bioaccesibilidad utilizando este material de referencia deben reportar concentraciones de  $9.22 \pm 1.50$  mg/L de Pb y  $0.59 \pm 0.09$  mg/L de As, que representan el  $79 \pm 13\%$  de Pb y  $56 \pm 8\%$  de As de la concentración certificada (Kelley y col., 2002).

## 7.6 ANÁLISIS GEOESTADÍSTICO

A partir de las concentraciones totales de EPT en el suelo superficial, se construyeron mapas de iso-concentración por medio de un análisis geoestadístico con el propósito de determinar la extensión y magnitud de la contaminación, identificar a las poblaciones potencialmente expuestas e identificar las fuentes potenciales y los factores involucrados en la dispersión de los contaminantes.

Para generar el mapa de iso-concentración de un contaminante se requiere inferir su distribución sobre la superficie continua del suelo a partir de las concentraciones obtenidas del análisis de muestras tomadas en puntos separados por distancias relativamente largas, lo que implica aplicar un análisis geoestadístico para interpolar la concentración del contaminante en aquellas áreas que no fueron muestreadas por medio de funciones matemáticas y estadísticas (Webster y Oliver, 2001).

Los métodos geoestadísticos de interpolación espacial se fundamentan en la autocorrelación espacial de las propiedades particulares que se distribuyen sobre una superficie continua (la concentración de un elemento en el suelo, por ejemplo), es decir, en el supuesto de que las características de puntos más cercanos son más parecidas entre sí que en aquellos que se encuentran más alejados. Así, durante la interpolación, los datos conocidos más cercanos al punto de estimación tienen mayor peso o influencia, que va disminuyendo conforme el punto de estimación se aleja del punto conocido. La manera en que se determina el peso de cada punto conocido para la estimación de uno desconocido, es lo que diferencia a los métodos de interpolación (Webster y Oliver, 2001).

Uno de los métodos más utilizados es el método kriging, en el cual la ponderación está determinada no sólo por la distancia entre los puntos conocidos y los desconocidos, sino también por el acomodo espacial de los puntos de muestreo (ESRI, 2003). Así, la variación espacial de los puntos de muestreo (autocorrelación) se describe cuantitativamente mediante el uso de un semivariograma, y se predicen valores en lugares no muestreados asignando factores de ponderación que minimizan el error de la estimación, es decir, la diferencia entre los valores reales y los estimados en los puntos de muestreo (Schloeder y col., 2001; Webster y Oliver, 2001; ESRI, 2003).

Tomando en cuenta lo anterior, se decidió construir los mapas de iso-concentración en suelos del área de estudio mediante un análisis geoestadístico aplicando el método de interpolación kriging empleando la herramienta *Geostatistical Analyst* del programa ArcGis 9.3 (ESRI, EU).

La creación de los mapas de iso-concentración se realizó conforme a lo señalado por Webster y Oliver (2001), teniendo como primera etapa la verificación de la posición geográfica de los puntos de muestreo, comprobando que las coordenadas UTM registradas durante el muestreo coincidan con los puntos reales respecto a las ortofotos digitales georeferenciadas.

Posteriormente se realizó un análisis estadístico de las concentraciones de EPT, usando el software Statistic 7.0 (StatSoft Inc., EU). Para dicho análisis se realizó la descripción de estadística básica y el análisis de normalidad de los datos mediante la prueba de Kolmogorov–Smirnov. En este caso, debido a que la normalidad de los datos es un requisito indispensable del método de interpolación, cuando fue necesario se realizó una transformación logarítmica de aquellos datos que presentaron una distribución log-normal.

Enseguida, a partir de las concentraciones de EPT registradas en las muestras de suelo superficial obtenidas de los muestreos sistemáticos (baja densidad y alta densidad de muestreo) y del muestreo dirigido, y utilizando la herramienta Geostatistical Analyst del programa ArcGis 9.3, se cuantificó la autocorrelación de las concentraciones en función de la distancia mediante la generación de un semivariograma. Para esto, se calculó la semivarianza de los pares de puntos separados por una determinada distancia mediante la ecuación [1].

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

Donde,  $y(h)$  es la semivarianza para todas las muestras localizadas en el espacio separado por el intervalo de distancia  $h$ ;  $N(h)$  es el número de pares de muestras separados por la distancia  $h$ ;  $Z(x_i)$  es el valor de concentración de EPT en el punto de muestreo  $x$ ;  $Z(x_i+h)$  es el valor de la concentración de EPT en el punto a la distancia de intervalo  $h$  desde  $x$ .

Una vez calculada la semivarianza, el siguiente paso fue determinar el modelo experimental del semivariograma con el que mejor se describió la autocorrelación de los puntos de muestreo. El semivariograma se obtiene graficando la semivarianza contra la distancia que los separa. Mientras más nos acercamos a la forma ideal del semiovariograma, mayor precisión obtendría la interpolación.

El último paso, es la interpolación de los valores de concentración de EPT en los puntos que no fueron muestreados, la interpolación de los valores obedecen a la ecuación [2].

$$Z(x_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(x_i) \quad [2]$$



Donde  $Z(x_0)$  es el valor de la concentración en el punto no muestreado  $x_0$ ;  $Z(x_i)$  es el valor o grupo de valores reales de los  $N$  puntos de muestreo considerados en la interpolación localizados en  $x_i$ ; y  $\lambda$  es el factor de ponderación correspondiente a cada valor  $Z(x_i)$ . El factor de ponderación depende del semivariograma que describe la relación espacial que presentan los puntos de muestreo, así, los más cercanos al punto de interpolación presentan un factor de ponderación mayor que aquellos que se encuentran alejados.

Al generar la interpolación de cada mapa, el método kriging permite estimar la incertidumbre de interpolación, mostrándonos los errores generados por la variación del valor estimado con respecto al real. Los errores obtenidos son Error Medio (EM), Error Estándar Medio (EEM) y la Raíz del Cuadrado del Error Medio (RCEM). Lo que se busca en el caso del EM es un valor igual o lo más cercano a cero ya que éste representa el promedio de las diferencias entre los valores estimados y los reales, por lo que sí se obtiene un valor mayor a cero, estaríamos subestimando los valores que predijo, en caso contrario, al obtener un resultado menor a cero estaríamos sobrestimando los valores de predicción. En cuanto al EEM, debe ser el valor más pequeño posible y el RCEM igual o lo más cercano a la unidad (Webster y Oliver, 2001).

Para poder acercarnos al semivariograma ideal y reducir el valor de los errores, el programa con el cual se trabajó, nos permitió variar algunos parámetros: (1) modelo del semivariograma; (2) número de clases; (3) clases de distancia; y (4) número de vecinos incluidos para la estimación. En el **ANEXO 4** se presentan los parámetros seleccionados para la generación de los mapas y el valor de los errores obtenidos en cada uno de ellos. Para todos los EPT analizados en el presente estudio, el modelo que mejor resultados arrojó fue el exponencial. Mientras que los EM para el Hg y Cd fueron mayores a cero, lo que significaría que se está subestimando las concentraciones reales, mientras que para los demás EPT, el valor del EM fue menor a cero (valores negativos), lo que significa que el modelo estaría sobreestimando las concentraciones de estos EPT. En el caso del EEM y RCEM se podría decir que se obtuvieron valores aceptables por ser pequeños y cercanos al cero, respectivamente.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.1 DISTRIBUCIÓN DE EPT EN SUELO SUPERFICIAL

#### 8.1.1 ESTADÍSTICAS DESCRIPTIVAS.

La selección de los elementos para la evaluación de la contaminación en suelo, se realizó en base a los resultados del análisis de 14 EPT en las muestras de suelo obtenidas en la visita de reconocimiento (**ANEXO 5**). Así, los EPT seleccionados fueron Pb, As, Hg, Cd, Cu, Zn y Mn; cuyas concentraciones en las muestras de reconocimiento se presentan en la **Tabla 6**, donde se puede apreciar que en algunos casos las concentraciones de Pb, As y Cd, superaron las concentraciones de referencia totales ( $CR_T$ ) para suelos de uso residencial, agrícola o comercial señaladas por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (**Tabla 7**), mientras que en una muestra el Hg presentó una concentración equivalente a la respectiva  $CR_T$ . Incluso en el caso del Pb y As, las máximas concentraciones encontradas superaron las  $CR_T$  establecidas para suelo de uso industrial en la misma Norma Oficial Mexicana.

**Tabla 6.** Concentraciones de EPT en suelo superficial obtenidas en la visita de reconocimiento.

Muestra	Comunidad	Concentración de EPT expresada en mg/kg						
		Pb	As	Hg	Cd	Cu	Zn	Mn
<b>S1-Agora</b>	Fresnillo	257	114	0.3	14	58	1,162	708
<b>S3-Mina Cata de plata</b>	Plateros	122	44	3	2	19	171	286
<b>S4-Hacienda Santa Ana</b>	La Haciendita	3,021	812	23	45	729	2,210	1,206
<b>S5-Escuela R.R.</b>	Fresnillo	395	40	2	3	31	242	481

Para el caso específico de los elementos que no se incluyen en la Norma Oficial Mexicana antes referida (Cu, Zn y Mn), sus concentraciones se compararon con los niveles de contaminación en suelo para investigación basada en salud establecidos en Australia (Imray y Langley, 2001), y a pesar de que éstos EPT no superaron dichos valores de referencia y que son considerados como elementos esenciales para el ser humano, se decidió incluirlos en la lista de los EPT analizados en el presente estudio debido a sus concentraciones relativamente altas y a la asociación con la mineralogía del yacimiento que se ha explotado en el sitio de estudio.

**Tabla 7.** Concentraciones de referencia totales (CR<sub>T</sub>) por tipo de uso de suelo y guía de evaluación para medios ambientales.

Elemento	NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004		Medio Ambiente Australia (mg/kg)*
	Uso agrícola/residencial/comercial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)	
As	22	260	---
Pb	400	800	---
Hg	23	310	---
Cd	37	450	---
Cu	---	---	1,000
Zn	---	---	7,000
Mn	---	---	1,500

\*Niveles de contaminación en suelo para investigación basados en salud establecidos en Australia (Imray y Langley, 2001)

En la **Tabla 8**, se presenta el resumen estadístico de las concentraciones de EPT registradas en las muestras de suelo superficial correspondientes a los muestreos sistemático y dirigido. Los resultados correspondientes a cada muestra se reportan en el **ANEXO 6**.

Como parámetros de tendencia central se presentan la media y la mediana. Dada las características de la distribución de los datos (distribución no normal), se recomienda para comparaciones el uso de la mediana como parámetro de tendencia central, al ser un estimador tolerante a la presencia de valores extremos (Hernández y col., 2003).

**Tabla 8.** Estadísticas descriptivas para EPT analizados en suelo superficial <2 mm y porcentaje de muestras que exceden la concentración de referencia total.

Elemento	N	Mínimo	Máximo	Media	Mediana	Desviación estándar	CR <sub>T</sub>	% >CR <sub>T</sub>
mg/kg								
As <sup>1</sup>	222	2	1,219	102	39	192	22 <sup>4</sup>	64
Pb	222	4	6,100	273	57	698	400 <sup>4</sup>	12
Hg <sup>2</sup>	197	0.1	292	7	1	25	23 <sup>4</sup>	7
Cd <sup>3</sup>	222	0.1	47	4	3	8	37 <sup>4</sup>	3
Cu	222	6	1,965	62	23	178	1,000 <sup>5</sup>	1
Zn	222	12	5,341	271	73	628	7,000 <sup>5</sup>	0
Mn	222	75	3,411	474	384	379	1,500 <sup>5</sup>	4

<sup>1</sup>Analizado por EAA-GH; <sup>2</sup>Analizado por EAA-VF; <sup>3</sup>Analizado por EAA-HG; <sup>4</sup>NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004; <sup>5</sup>Niveles de contaminación en suelo para investigación basados en salud establecidos en Australia (Imray y Langley, 2001)

De acuerdo al análisis estadístico descriptivo de las concentraciones de EPT en las muestras de suelo superficial, el As es el único EPT cuya mediana sobrepasa la  $CR_T$  establecida por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (hasta 31 veces), mientras que las medianas de concentración de los demás EPT no sobrepasaron las respectivas  $CR_T$ . No obstante, las concentraciones máximas de los EPT analizados, excepto en el caso del Zn, superaron claramente las  $CR_T$ . Por otra parte, se encontró que el 64 % de las muestras de suelo analizadas presentaron una concentración de As superior a 22 mg/kg, que corresponde a la  $CR_T$  establecida por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, mientras que en el caso del Pb, se registró una menor proporción de muestras que sobrepasaron la  $CR_T$  (12 %), en tanto que, para el Hg y Cd, los porcentaje de muestras que superaron las respectivas  $CR_T$  fueron aún menores (7 % y 3 % respectivamente). Por lo tanto, se pudo advertir que, de acuerdo a los criterios de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, el As es el EPT de mayor relevancia en la contaminación de suelo superficial del área estudiada.

Los puntos de mayor concentración de As se presentaron en las cercanías de los depósitos recientes de residuos de mina ubicados en el camino de Beleña a Concepción Rivera (1,219 mg/kg) y a un costado de las vías del ferrocarril que se dirigen a Estación San José, en el sitio donde estuvo ubicada la hacienda San José en Fresnillo; así como en los sitios donde se abandonaron los residuos del reprocesamiento de jales (Las Cuatas y La Haciendita). Además, elevadas concentraciones de As se registraron en áreas de potencial exposición para la población infantil que corresponden a suelo de patios de jardines de niños y de áreas recreativas en Fresnillo y en Beleña. Cabe mencionar que el valor máximo de As registrado en suelo superficial en este estudio resultó significativamente menor a los máximos registrados en otras zonas mineras bajo condiciones semiáridas del país donde históricamente se han explotado yacimientos similares al de Fresnillo, donde se han reportado concentraciones de As superiores de 17,000 mg/kg (Razo y col., 2004). Las concentraciones más bajas de As se presentaron en los márgenes S y W del polígono de estudio, recordando que al W del polígono se tomaron las muestras de referencia del área de estudio, por ser un área no mineralizada y sin alteraciones evidentes por actividades antrópicas.

En cuanto a Pb y Hg, las concentraciones más altas coinciden en varios de los puntos donde se presentaron las concentraciones más altas de As, esto es en Las Cuatas (6,000 mg/kg de Pb y 292 mg/kg de Hg), en la hacienda San José, en el Recreativo La Lagunilla y la hacienda Santa Ana, mientras que las concentraciones más bajas también se encuentran en la parte S y W del polígono. Con respecto al Cd, las muestras con mayor concentración se presentan en los

mismos sitios que los elementos anteriores, sin embargo, otros sitios de muestreo ubicados en el área urbana de la cabecera municipal, también sobresalieron por presentar concentraciones relativamente altas de Cd donde ninguno de los demás elementos presentó esta anomalía.

Para el Cu, Zn y Mn, al no existir una  $CR_T$  establecida en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, las concentraciones registradas para estos EPT en el suelo superficial de Fresnillo se compararon contra los niveles de contaminación en suelo para investigación basados en salud establecidos en Australia, para así determinar si las concentraciones de estos EPT representarían una preocupación ambiental, pues esos valores se establecieron como una guía para identificar sitios que requieren ser investigados con mayor detalle para determinar requerimientos específicos de remediación (Imray y Langley, 2001). En el caso del Cu, la mediana de sus concentraciones no sobrepasó el valor de referencia y sólo el 1 % del total de las muestras están por encima de esta concentración (1,000 mg/kg), pero a pesar de que un porcentaje bajo de muestras que sobrepasan el valor de referencia, se debe tener en cuenta que los puntos donde se registraron las mayores concentraciones están ubicados en el área de la hacienda abandonada de Las Cuatas (1,965 y 1,303 mg/kg) lo que advierte que en este lugar se presenta la fuente más importante de este EPT, mientras que las concentraciones más bajas se encuentran en los márgenes W, S y N del área de estudio. Para el Mn, el 4 % de las muestras analizadas presentaron concentraciones por encima del valor utilizado como referencia. Las concentraciones más altas de Mn se encontraron a un costado de la presa de jales en la cabecera municipal (3,411 mg/kg y 1,520 mg/kg), en la hacienda San José (1543 mg/kg) y en Las Cuatas (1,520 mg/kg). Para el Zn, tanto la mediana como el valor máximo no sobrepasaron la concentración de referencia establecida por la guía de evaluación para medios ambientales de Australia, no obstante, concentraciones considerablemente elevadas de Zn se registraron que al SE de la cabecera municipal, una de ellas en parque La Calera (5,341 mg/kg), el patio de un jardín de niños cercano a la hacienda Proaño (3,159 mg/kg) y en hacienda San José, y otra más en Las Cuatas, mientras que las concentraciones más bajas que se encontraron de Zn se encontraron en el margen S del área de estudio.

Al identificar las muestras de suelo superficial que presentaron las más elevadas concentraciones de EPT, fue posible observar que éstas consistentemente coincidieron en sitios cercanos a depósitos de residuos, históricos y recientes, y en los sitios donde se ubicaron las antiguas haciendas de beneficio, con lo que se logró confirmar la contribución de las actividades minero-metalúrgicas históricas y recientes como fuentes de EPT en el área de estudio. Por otra parte, fue evidente una asociación entre los EPT considerados en la

evaluación del área de estudio, al coincidir sus más elevadas concentraciones generalmente en los mismo puntos de muestreo, lo cual podría deberse a una asociación geoquímica que presentan en el yacimiento mineral cuya explotación y beneficio originó la presencia de las anomalías puntuales observadas. Por otra parte, otros sitios de muestreo que presentaron concentraciones de EPT relativamente elevadas y que no pudieron asociarse a una potencial fuente en particular (residuos o antiguas instalaciones metalúrgicas) advierten el efecto de la dispersión de los EPT desde las evidentes fuentes de contaminación, que ha afectado áreas tanto rurales como urbanas.

Por otra parte, las concentraciones más bajas de los EPT se registraron regularmente en los márgenes W y S del área de estudio, y aún cuando las más bajas concentraciones se registraron en puntos fuera del área de referencia seleccionada para el área de estudio (**Figura 22**), en general pudo observarse que el área de referencia coincidió con la región donde se registraron las menores concentraciones de los EPT analizados en suelo superficial, por lo que se pudo confirmar que fueron correctos los criterios de selección del área de referencia en el margen W del área de estudio. Así, de acuerdo a los resultados obtenidos, la región W del área de estudio no presenta una evidente influencia de las fuentes naturales (mineralizaciones) y antropogénicas (actividades minero-metalúrgicas) que se identificaron en el área de estudio. Una situación similar se presenta aparentemente en el margen S del área de estudio. Cabe mencionar que varias de las muestras que presentaron concentraciones bajas de algunos EPT, como el Cu, se encuentran cercanas a zonas de explotación minera en el SW del área de estudio (Saucito del Poleo). Esto podría deberse a que el área mineralizada de Saucito del Poleo consiste en alteraciones observadas superficialmente con silicificación (impregnación por sílice), oxidación y argilitización media (transformación de minerales y rocas no arcillosas a arcillosas), con manifestaciones de Au, Ag y Zn; con poco Cu (SGM, 2006).

Un resumen estadístico de las concentraciones de EPT correspondientes al área de referencia se presenta en la **Tabla 9**, donde puede observarse que las concentraciones que arrojaron las muestras en el área de referencia no presentaron una diferencia significativa en comparación con el promedio de las concentraciones en suelos no impactados en el Altiplano Mexicano (Chiprés, 2008), al igual que en aquellos suelos no contaminados del mundo (Han, 2007; Kabata-Pendias, 2011), indicando así que los niveles de EPT en el área de referencia, podrían ser característicos de las condiciones naturales del área de estudio y ser útiles para diferenciar entre suelos contaminados y no contaminados, al desconocer por el momento las concentraciones de fondo del sitio para estos EPT.

**Tabla 9.** Estadísticas descriptivas correspondientes a las concentraciones de EPT de a las muestras tomadas en el área de referencia.

Elemento	N	Mínimo	Máximo	Media	Mediana	Desviación estándar	Concentraciones reportadas en suelos no contaminados			
							A	B	C	
		(mg/kg)								
<b>As</b>	6	4	17	10	9	6	5	5-10 <sup>b</sup>		
<b>Pb</b>	6	13	38	23	22	9	19	10-100		
<b>Hg</b>	6	0.002	0.4	0.1	0.002	0.2	0.05	0.02-0.25		
<b>Cd</b>	6	1	3	2	1	1	0.2	0.01-2.0		
<b>Cu</b>	6	6	24	14	12	6	16	2-250		
<b>Zn</b>	6	24	57	47	52	12	70	<900		
<b>Mn</b>	6	196	594	371	324	153			488	

A: Mediana en el horizonte A de suelos no impactados en el Altiplano Potosino (Chiprés; 2008); B: Rango en suelos no contaminados del mundo (Han, 2007); C: Promedio de los suelos del mundo (Kabata-Pendias, 2011)

### 8.1.2 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE EPT EN SUELO SUPERFICIAL.

Para obtener la distribución espacial de EPT mediante la generación de mapas de iso-concentración, se realizó un análisis geoestadístico de las concentraciones de EPT en suelo superficial, de modo que fuera posible determinar y contrastar patrones de distribución para identificar fuentes de contaminación, así como para determinar la extensión y magnitud de la contaminación y los mecanismos de dispersión involucrados (Einax y Soldt, 1998).

Los mapas de iso-concentración obtenidos para cada uno de los EPT analizados en suelo superficial se muestran de la **Figura 26** a la **Figura 32**. Para la distribución de las clases de concentración en los mapas, se tomaron en cuenta las concentraciones registradas en el área de referencia, las CR<sub>T</sub> establecidas por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para As, Pb, Hg y Cd, así como los valores de la guía ambiental de Australia para Cu, Zn y Mn, lo que permitió que las áreas definidas por los mapas se visualizaran con respecto a las concentraciones consideradas como distintivas de suelos no contaminados del área de estudio y con valores establecidos para la protección de la población humana.

Considerando que el análisis geoestadístico requiere que los datos analizados presenten una distribución normal (Webster y Oliver, 2001) y debido a que las variables analizadas se encontraron sesgadas (**Tabla 8**), se realizó una transformación logarítmica de los datos previamente a la construcción de los mapas de iso-concentración de cada EPT (Gallardo, 2006) con lo que se logró que las concentraciones de cada EPT presentaran una distribución normal. Por otra parte, existen numerosos modelos de interpolación geoestadística, siendo los más

comúnmente utilizados el modelo esférico, exponencial, gaussiano, y lineal (Gallardo, 2006). En el caso de los mapas generados en este estudio, el modelo exponencial, fue el que mejor se ajustó al semivariograma generado para todos los EPT analizados en el área de estudio. Por otra parte, en los mapas fue necesario incluir las concentraciones extremas de algunos EPT representadas mediante puntos debido a que por efectos de la interpolación, las líneas de iso-concentración de los mapas no representaron adecuadamente sitios de muestreo donde se registraron las concentraciones más elevadas. En el **ANEXO 4** se presentan los parámetros utilizados para la construcción de los mapas de iso-concentración y los errores estimados de la interpolación resultado del análisis geoestadístico.

Con respecto a las fuentes de contaminación, puede observarse que a través de los mapas de iso-concentración de todos los EPT se corrobora la coincidencia de los puntos de mayor concentración con el sitio donde históricamente se ha desarrollado la actividad minera, con depósitos de residuos históricos y recientes y con los sitios donde se localizaron las antiguas haciendas de procesamiento y reprocesamiento, confirmando de esta manera la participación de las actividades minero-metalúrgicas como las principales fuentes de contaminación de EPT en el área de estudio. De esta manera, algunas de las principales fuentes de contaminación identificadas se localizaron en el área de actual explotación minera al S de la cabecera municipal, donde se encuentran los principales depósitos de residuos identificados en el sitio que son las presas de jales, y aún cuando las que se encuentran fuera de operación fueron restauradas o se encuentran en proceso de restauración, se debe considerar que en esta área se han realizado actividades extractivas por más de 400 años, por lo que ahí también se localizan numerosos depósitos no controlados de residuos tipo terreros, incluyendo el terrero de reciente depositación localizado al S del cerro Proaño, donde también se registraron elevadas concentraciones de EPT. Además, en las cercanías del área de explotación se instalaron y operaron las haciendas Proaño y Beleña. En consecuencia, la condición observada en los mapas de iso-concentración es esta área, seguramente corresponde al efecto acumulado de la dispersión de EPT asociada a varias etapas de desarrollo de la actividad extractiva y de beneficio que se ha presentado a lo largo de la vida productiva del sitio. Por otra parte, no puede descartarse que la presencia de mineralizaciones polimetálicas sea una fuente adicional de anomalías geoquímicas locales que se manifestarían en elevadas concentraciones superficiales de EPT (Hudson y col., 1997).

Otras importantes fuentes se identificaron en los sitios donde operaron haciendas de beneficio en el área actual de la mancha urbana de la ciudad de Fresnillo, y en las haciendas al E de



Fresnillo (La Haciendita y Las Cuatas) donde se sospecha que se reprocesaron residuos históricos. Cabe resaltar que a diferencia de La Haciendita y Las Cuatas, donde se encontró evidencia visible de las antiguas instalaciones de beneficio y sus residuos, en los sitios del área urbana de Fresnillo donde se ubicaron haciendas de beneficio no se observaron vestigios de estas antiguas instalaciones, y sus posibles ubicaciones se identificaron a través de registros históricos, sin embargo, las elevadas concentraciones de EPT registradas en suelo de estos sitios parecen confirmar las antiguas ubicaciones de estas haciendas. Por otra parte, se debe recordar que de acuerdo a los reportes históricos, en el área de Plateros operaron al menos cuatro haciendas de beneficio, pero en este caso no se obtuvo información acerca de sus posibles ubicaciones por lo que el muestreo dirigido de suelo superficial se realizó en puntos de potencial exposición (patios de escuelas, casas y áreas recreativas) y en un sitio de explotación minera histórica (Cata de Plata) donde se identificaron residuos tipo terreros como potenciales fuentes de contaminación (**Figura 17C**), pero las concentraciones encontradas en todas las muestras del área de Plateros fueron relativamente bajas, incluso la del sitio donde se localizaron los terreros (**Tabla 6**). No obstante, por el momento no es posible descartar que en esta área se presenten fuentes de contaminación asociadas a las haciendas que ahí operaron, por lo que sería recomendable realizar un estudio detallado de esta área con un esquema de muestreo sistemático de mayor densidad que permitiera confirmar o descartar la presencia de estas potenciales fuentes de contaminación. Por otra parte, los mapas de iso-concentración si permitieron identificar concentraciones anómalas de As, Pb, Hg, Cu y Zn asociadas al área de explotación minera al W de Plateros, donde también se identificaron depósitos de residuos tipo terreros que podrían representar las fuentes de estas concentraciones pero, no se debe descartar además que tales anomalías se deban a la mineralización de esa área.

Con respecto a los patrones de distribución, en general es posible apreciar que existen claras semejanzas entre todos los EPT analizados, particularmente entre As, Pb y Zn, y entre Hg y Cu. De acuerdo a los mapas de iso-concentración, los EPT presentan una dispersión preferente en dirección NE a partir de las diferentes fuentes identificadas, lo cual coincide claramente con la dirección en que drenan los arroyos superficiales en el área de estudio, pero además, coincide con la dirección de los vientos predominantes registrados en el periodo seco (noviembre-abril) por lo que es posible considerar que el patrón de distribución de los EPT es el resultado de la dispersión ocasionada por las erosiones hídricas y eólicas de residuos y suelos contaminados, ambas reconocidas como importantes mecanismos de dispersión física de EPT en sitios mineros bajo condiciones semiáridas (Razo y col., 2004). Cabe mencionar que con respecto al transporte eólico, los registros históricos indica que en la temporada húmeda (mayo-octubre) la

dirección del viento predominante es de Noreste a Suroeste, esto es, en la dirección contraria a la evidente dispersión de EPT, sin embargo, debido a que la humedad ambiental es un importante factor que condiciona la susceptibilidad de erosión de las partículas de los suelos y residuos (Ravi y col., 2004), pues la humedad contribuye en la cohesión de las partículas, por lo que la disminución de la humedad las partículas presentarán una menor resistencia a ser arrastradas por el viento (Laidlaw y col., 2005). No obstante, no se debe descartar el transporte eólico por la influencia de los vientos predominantes en la temporada húmeda, pero en este caso, por las razones mencionadas anteriormente, la magnitud de la dispersión es menor, aunque es posible identificar su contribución en las cercanías del cerro Proaño en la dirección de los vientos predominantes de la temporada húmeda, es decir, al SW, pues en todos los casos es posible observar halos de concentraciones relativamente elevadas que pueden asociarse principalmente al transporte eólico pues se encuentra en dirección opuesta a la trayectoria de las escorrentías.

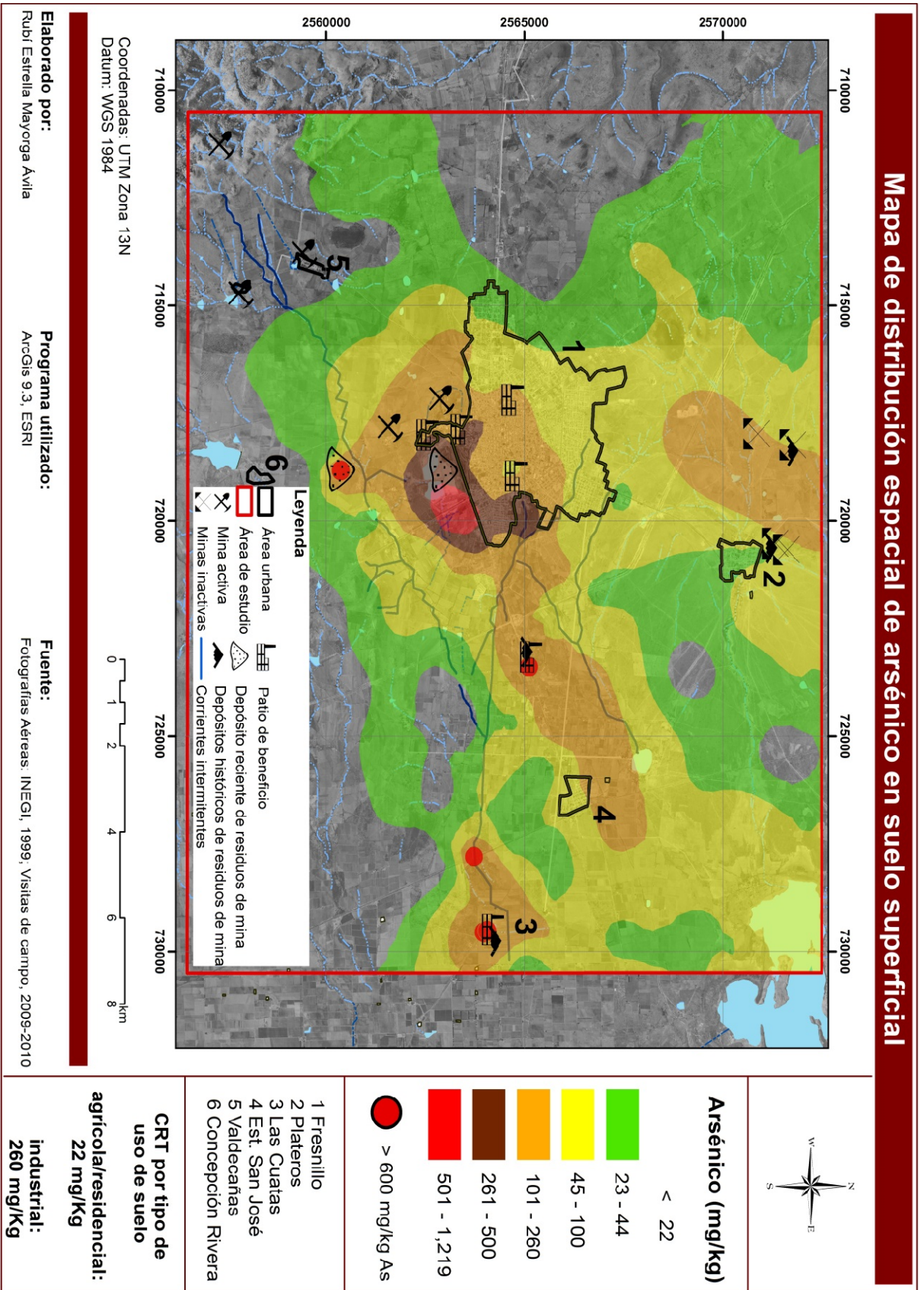
Con respecto al transporte eólico como mecanismo de dispersión, cabe mencionar que las presas de jales que se localizan en el sitio de explotación minera representaban una importante fuente de partículas suspendidas por efecto de la erosión eólica (**Figura 10**), situación que seguramente fue controlada, incluyendo la posible erosión hídrica, mediante los trabajos de restauración, sin embargo, los mapas de iso-concentración obtenidos en este estudio evidencian los impactos en suelo superficial asociados a la dispersión de EPT que ocurrió previo al control de estas fuentes.

Por otra parte, es importante considerar que las distribuciones de EPT en suelo superficial que evidencian los mapas de iso-concentración son el resultado de diversos factores además de las fuentes y de los mecanismos de dispersión antes descritos, los cuales incluyen el efecto de los mismos mecanismos de dispersión (hídrica y eólica) y de las actividades humanas sobre los suelos y sedimentos contaminados, así, la lluvia, el viento y la urbanización, seguramente han contribuido significativamente en la redistribución de EPT en una área más extensa que aquella originalmente impactada por las fuentes primarias (Andronikow y col., 2000; Machermer y Hosick, 2004).

No obstante de las similitudes generales observadas con respecto a las fuentes de contaminación y patrones de dispersión de los EPT descritas arriba, los mapas de iso-concentración obtenidos para cada EPT también permitieron distinguir algunas diferencias particulares que a continuación se describen.

Con respecto a la distribución espacial del As (**Figura 26**), se observa que el área mayor impacto ( $>260$  mg/kg) coincidió con el área de minado del cerro Proaño, donde se supera por más de 10 veces la  $CR_T$  establecida por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para suelo de usos residencial, agrícola y/o comercial (22 mg/kg) indicando que las principales fuentes de As en el área de estudio por la magnitud y extensión del impacto corresponden a los residuos de las operaciones mineras y metalúrgicas que se han desarrollado o desarrollaron en esta área, la cual abarca no sólo el área de minado, sino además los sitios donde se instalaron haciendas de beneficio por amalgamación. Por otra parte, otras fuentes de contaminación fueron identificadas al registrarse concentraciones puntuales de As superiores a 600 mg/kg en muestras cercanas a los residuos tipo terreros localizados al S del cerro Proaño y en los sitios donde operaron las plantas de reprocesamiento en La Haciendita y Las Cuatas, pero por un efecto de interpolación no se logran observar los halos asociados a estas fuentes, lo cual indica que seguramente en estos sitios la dispersión desde las fuentes señaladas ha sido menor. Otra área donde se aprecia una anomalía en la concentración de As es en la región minera de Plateros ( $>100$  mg/kg y  $<260$  mg/kg), específicamente en las minas abandonadas de San Antonio, Cata Blanca y La Valenciana en donde se localizaron vestigios de antiguas actividades mineras que incluyen depósitos tipo terreros, sin embargo, no se debe descartar la posibilidad de que esta anomalía se deba a la manifestación superficial de la mineralización ahí presente.

Con respecto al patrón de distribución de As, se aprecia que un halo de distribución claramente asociado a un mecanismo de dispersión a través de los arroyos superficiales ( $>100$  mg/kg y  $<260$  mg/kg), particularmente a través del Arroyo Prieto y a otro que drena hacia el NE y desemboca sus aguas en la Laguna Seca de la comunidad Estación San José, por lo que se puede considerar que los residuos de la cabecera municipal (jales y terreros) han sido transportados por el efecto del arrastre hídrico. Cabe mencionar que en el sitio se ha reportado la dispersión de residuos de amalgamación históricos desde la hacienda San José hacia la comunidad Estación San José, mismos que depositaron en las áreas de La Haciendita y de Las Cuatas, en donde precisamente se instalaron plantas de beneficio para reprocesar los residuos que fueron dispersados por las corrientes superficiales y depositados en estas áreas de inundación (Vanegas, 1995).



**Figura 26.** Distribución espacial de arsénico en suelo superficial, obtenida por el método de interpolación geoestadístico kriging.

En el mapa de isoconcentración del As, es posible apreciar el efecto del depósito de residuos en la planicie de inundación de Las Cuatas y en La Haciendita, donde la anomalía se extiende hasta el N de la comunidad Estación San José, lo cual sugiere que en ambas áreas aún persisten suelos impactados por la depositación de residuos que no fueron recuperados para su reprocesamiento, aunque también puede deberse al efecto de la dispersión de los residuos de estas operaciones metalúrgicas, los cuales persisten en ambos sitios sin ninguna medida de control que prevenga su dispersión al ambiente. El efecto de un segundo mecanismo de dispersión se aprecia en el halo que representa las concentraciones de As menores a 100 mg/kg pero mayores de 44 mg/kg, es decir, que rebasan de 2 a casi 5 veces el  $CR_T$ . En este caso, aunque se observa una asociación con el cauce de las corrientes superficiales, también es posible advertir amplias extensiones al N de la ciudad de Fresnillo y hacia el extremo NE del área de estudio (Laguna de Santa Ana), que no podrían explicarse por un fenómeno de dispersión hídrica, pero si por la dispersión eólica ocasionada por los vientos predominantes de la temporada seca que ocurren en las mismas direcciones hacia donde se extienden estas anomalías. Con respecto al mecanismo de dispersión eólica, es importante hacer notar además que en el área del cerro Proaño se registraron halos de distribución de As en direcciones que no corresponden a dispersión hídrica, pues se presentan en dirección contraria al flujo de las corrientes superficiales, pero que podrían deberse a la dispersión eólica de residuos considerando que tanto en la temporada seca como en la húmeda se presentan vientos no predominantes en varias direcciones que podrían explicar esta dispersión y su limitada extensión.

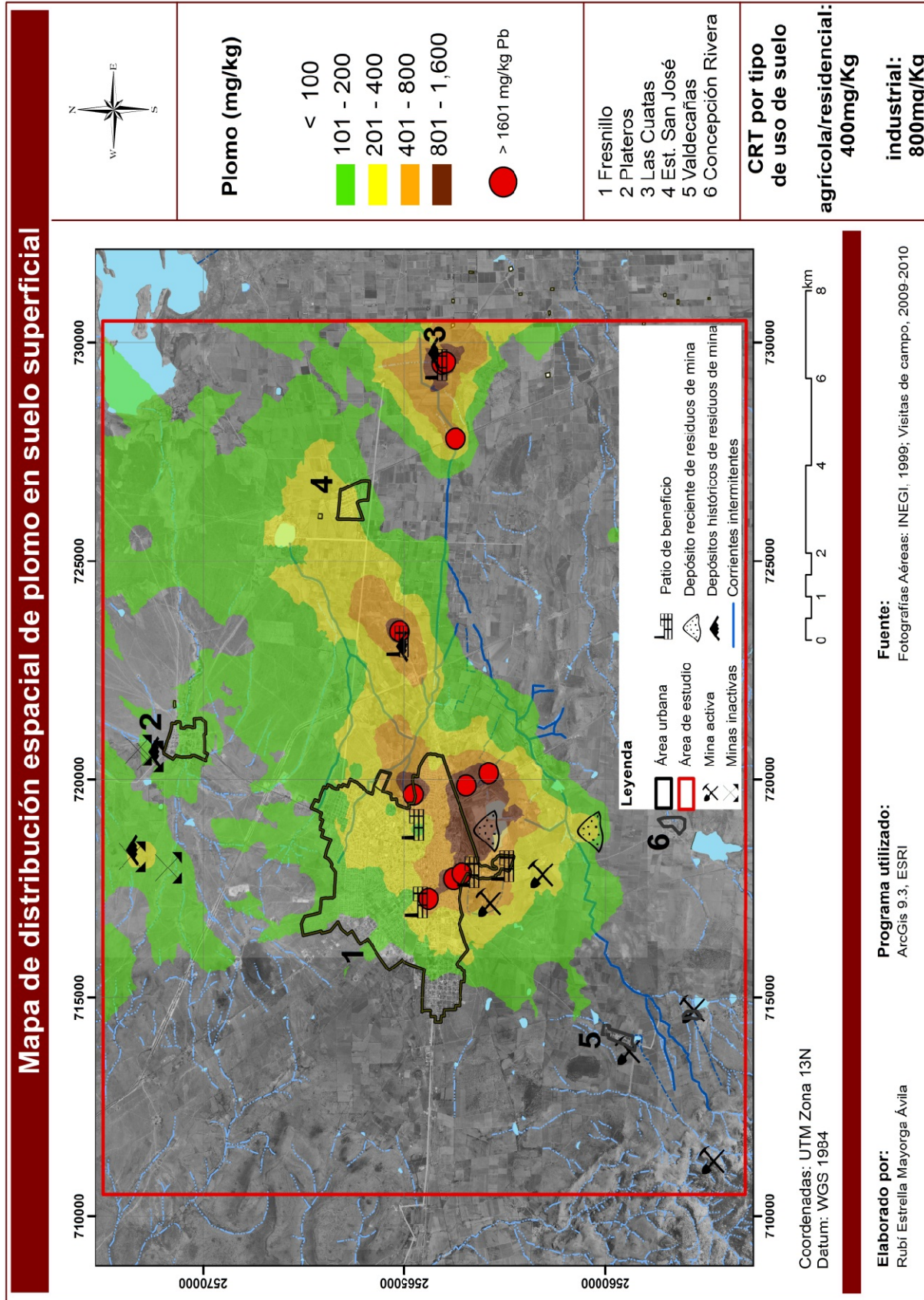
Finalmente, el halo de concentración de As que coincide con la  $CR_T$  establecida en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 se extiende preferentemente hacia los márgenes N y W del área de estudio, y que podría explicarse por el efecto de la dispersión eólica desde las principales fuentes identificadas (residuos no controlados de operaciones mineras y metalúrgicas y manifestaciones naturales de mineralizaciones), pero también por la redistribución de As generada por la erosión eólica de suelos y sedimentos contaminados. También es posible observar una anomalía en el margen E que no tiene una clara asociación con las fuentes antropogénicas identificadas, pero cabe la posibilidad de que corresponda a una manifestación superficial de la mineralización cuya explotación inició recientemente en el área de Valdecañas. Es importante señalar que la  $CR_T$  de As en suelos de uso residencial, agrícola y/o comercial (22 mg/kg) podría ser significativamente menor a las concentraciones asociadas a anomalías geoquímicas naturales del área de estudio, por lo que para este caso, las decisiones de intervención deberán ser guiadas por criterios de riesgos para la salud y/o concentraciones

basales de acuerdo a los lineamientos que establece la misma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, pero que se encuentran fuera del alcance de este estudio.

Con respecto al mapa de iso-concentración de Pb (**Figura 27**) la característica más sobresaliente observada es la extensión de suelos que presentan concentraciones superiores a la  $CR_T$  establecida para usos residencial, agrícola y/o comercial (400 mg/kg) que resultó ser menor en comparación a la de suelos con concentraciones de As superiores a la  $CR_T$  correspondiente. Así, en el caso del Pb, las posibles anomalías geoquímicas naturales asociadas a las mineralizaciones presentes en la región de Plateros y Valdecañas, no resultaron significativas con respecto a la  $CR_T$ , pero en el área de explotación minera del cerro Proaño, sólo es posible advertir que las elevadas concentraciones de Pb, que superan incluso la  $CR_T$  para suelo de uso industrial (800 mg/kg) podrían incluir la influencia de anomalías naturales, sin embargo, el efecto de las fuentes antropogénicas seguramente es mayor. Por otra parte, la contribución en la contaminación de suelo por Pb por las actividades metalúrgicas que se desarrollaron en las haciendas de beneficio que se ubicaron en Fresnillo y de las haciendas donde se reprocesaron residuos en La Haciendita y Las Cuatas, quedó claramente evidenciada al registrarse las mayores concentraciones de este EPT en muestras obtenidas en los puntos más cercanos a los sitios donde éstas operaron. En el caso de La Haciendita y Las Cuatas, pudieron ser identificadas las áreas probablemente impactadas por la depositación de residuos arrastrados hídricamente desde Fresnillo, aunque también cabe considerar que estos halos de alta concentración pudieran estar relacionados a la dispersión de los residuos que se localizan en esos sitios.

En cuanto a los mecanismos que intervienen en la dispersión de Pb, es evidente la erosión hídrica a través de las corrientes superficiales que drenan el área de estudio en dirección NE, pero además se aprecia un halo de baja concentración de Pb (100-200 mg/kg) que se distribuye preferentemente hacia el extremo NE y que podría asociarse a la dispersión eólica de Pb desde las fuentes primarias identificadas, pero también desde suelos y sedimentos impactados.

Un aspecto que merece resaltarse en el caso del Pb, es que en la región SW del área de estudio, donde recientemente se inició la explotación de yacimientos metálicos en Valdecañas, los resultados de Pb en suelo superficial no reflejaron anomalías de acuerdo a las clases de concentración seleccionadas para representar los halos de distribución. Cabe recordar que la concentración promedio de Pb registrada en el área de referencia fue apenas superior de 20 mg/kg, pero se decidió utilizar un valor de 100 mg/kg por ser el valor basal reportado para suelos de regiones mineralizadas del Altiplano mexicano (Chiprés, 2008).

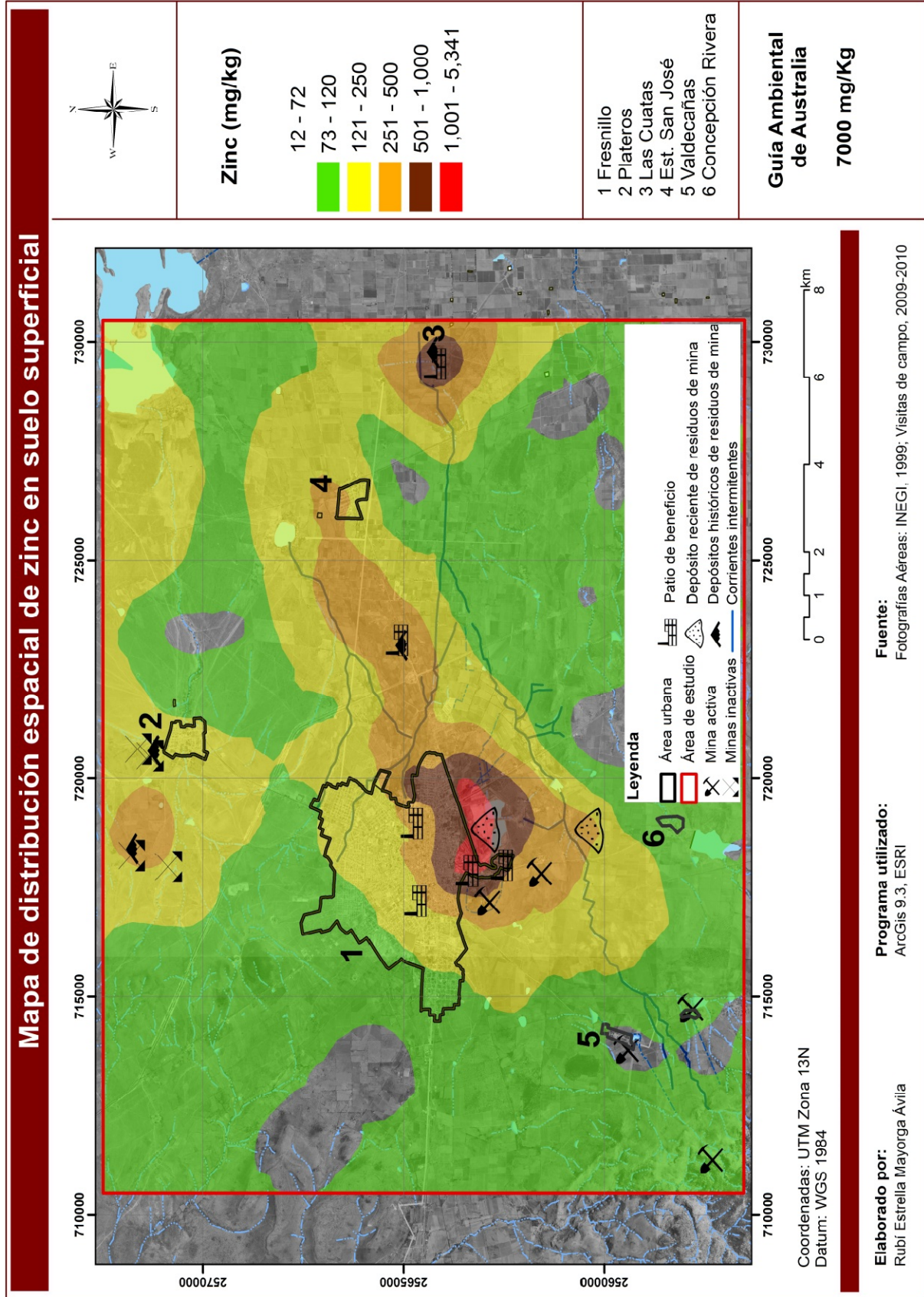


**Figura 27.** Distribución espacial de plomo en suelo superficial, obtenida por el método de interpolación geostatístico kriging.

Otro EPT de interés ambiental en el área de estudio es el Zn, principalmente por ser uno de los metales de interés económico que ahí se benefician, no obstante que en ninguna muestra de suelo superficial superó el nivel de contaminación en suelo para investigación basados en salud establecida en Australia (7,000 mg/kg) en suelos cercanos a las fuentes identificadas se registraron concentraciones significativamente superiores a las encontradas en el área de referencia, mientras que la distribución que muestra su mapa de iso-concentración (**Figura 28**) confirma la influencia de las actividades minero-metalúrgicas en el enriquecimiento de Zn en suelos superficiales del área de estudio. Esencialmente, la distribución de Zn no es muy diferente a la observada para As y Pb, coincidiendo en cuanto a las principales fuentes y mecanismos de dispersión. Sin embargo, el halo que representa el posible efecto que han tenido la erosión hídrica y eólica en la dispersión de EPT (121 a 250 mg/kg) también se observó en el margen N del área de estudio, para el cual sería una posible explicación la operación de instalaciones minero-metalúrgicas en el área de Plateros y el efecto de la dispersión hídrica de residuos a través de las corrientes que drenan hacia la Laguna de Santa Ana, aunque cabe resaltar que sólo en el caso del Zn fue posible apreciar este patrón de distribución de tal extensión. La manifestación de esta anomalía en la concentración de Zn en el N del área de estudio sugiere que los minerales extraídos y/o procesados en Plateros presentaban un importante contenido de Zn, sin embargo, no es posible aún confirmar esto debido a la carencia de una descripción de la mineralogía de los yacimientos que se presentan en esa área. Es importante hacer notar además que con excepción del área de referencia y algunas zonas distribuidas preferentemente al S del área de estudio, las concentraciones más bajas de Zn que predominaron en el suelo superficial (>70 mg/kg) fueron muy cercanas a las concentraciones del mismo elemento reportadas en suelos no contaminados (**Tabla 9**) por lo que no es posible asociarlas exclusivamente al efecto de la dispersión de residuos o de suelos contaminados.

Resulta interesante que el mapa de iso-concentración de Cd (**Figura 29**) muestre una extensa anomalía en los suelos del N del área de estudio, además de las evidentes asociaciones con las fuentes y mecanismos de dispersión anteriormente descritos para As, Pb y Zn. Así, el patrón de distribución de Cd muestra una clara relación con el observado en el de Zn en el margen N, y considerando que comúnmente el Cd está asociado al Zn por reemplazamiento en la red cristalina de la esfalerita (Hurlbut y Klein, 1992), es muy probable que la distribución de ambos EPT esté controlada por los mismos factores. Por otra parte, la dispersión de este contaminante se diferencia a la de los demás EPT, debido a que no se ve tan influenciada por la forma en que drenan los arroyos superficiales.





**Figura 28.** Distribución espacial de zinc en suelo superficial, obtenida por el método de interpolación geoestadístico kriging.

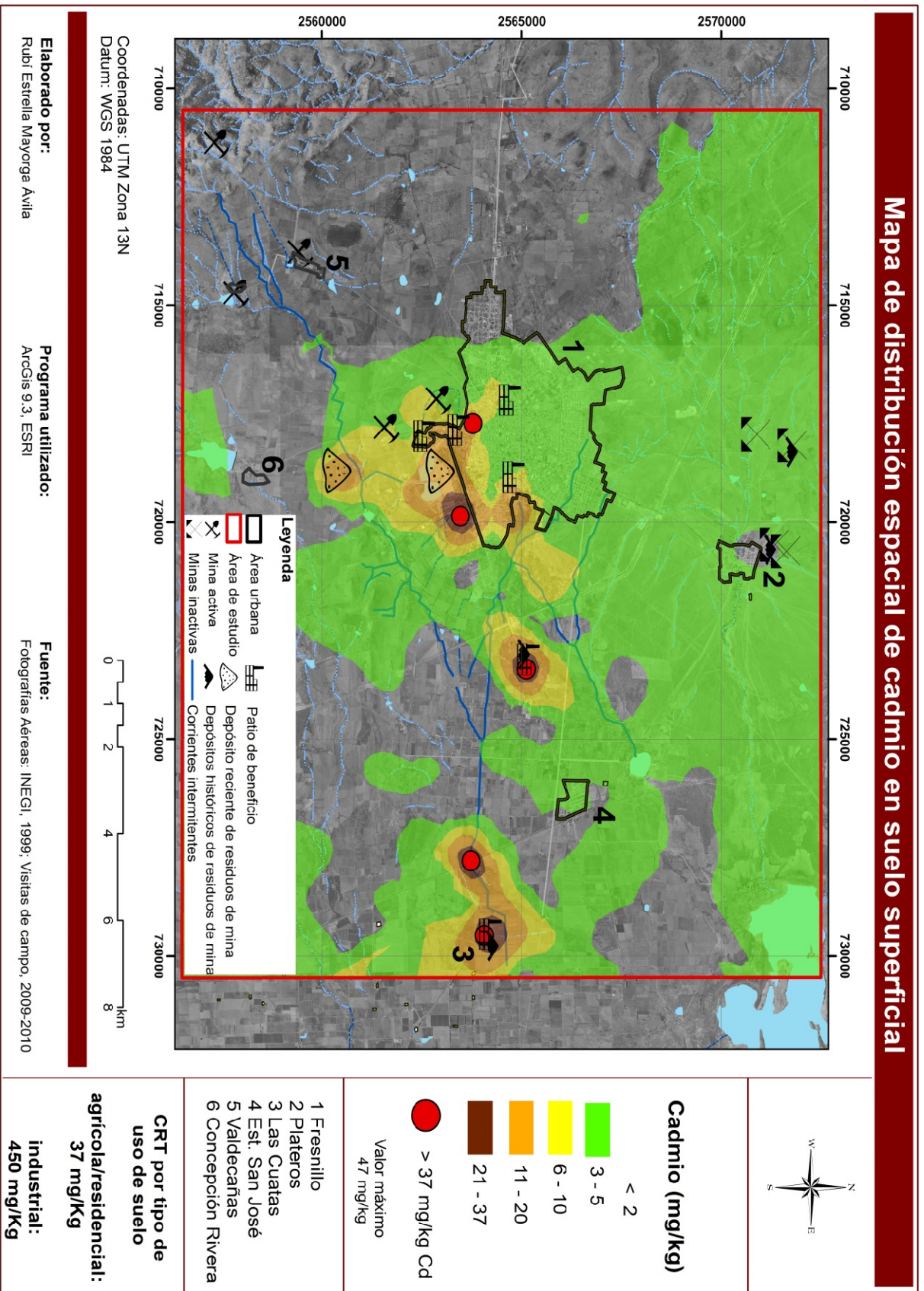


Figura 29. Distribución espacial de cadmio en suelo superficial, obtenida por el método de interpolación geostatístico Kriging.

El caso del Hg es de especial interés en este estudio, por los antecedentes históricos de la aplicación del proceso de amalgamación por el método de patio. Así, las elevadas concentraciones de Hg registradas en el suelo superficial y que están claramente asociadas a los sitios donde se localizaron antiguas instalaciones de beneficio o reprocesamiento de residuos (**Figura 30**), podrían explicarse por su uso en los procesos metalúrgicos históricos para la recuperación de metales preciosos, en los cuales la merma de azogue (mercurio) era completamente reconocida por implicar una pérdida económica para el empresario. Al respecto, en 1599, Gonzalo Gómez de Cervantes, en su descripción del beneficio de metales con azogue, señalaba como la más moderada aquella pérdida de una libra de azogue (460 g) por cada marco de Ag obtenido (230 g), es decir, por cada parte de Ag recuperada, se emitían al ambiente dos partes de Hg (Gómez, 1599). Aunque el principal destino del Hg perdido era la atmósfera, pues se ha estimado que cerca del 65 % del Hg no recuperado se volatilizaba (Nriagu, 1994), una cantidad considerable de Hg quedó retenida en formas no volátiles en los residuos también llamados jales de amalgamación (Lacerda y Salomons, 1999) por lo que al dispersarse éstos, el suelo fue también un importante receptor del Hg residual de los procesos de amalgamación. Por ello, no es raro que en sitios donde se aplicó históricamente la amalgamación, se encuentren concentraciones anómalas de Hg en suelos o sedimentos, por ejemplo, en los alrededores de la ciudad de Zacatecas se han reportado concentraciones de Hg cercanos a 200 mg/kg en suelos impactados por la dispersión histórica de residuos de los procesos de amalgamación que hubo en este sitio entre 1550 y 1900 (Ogura y col., 2003; Santos y col., 2006; Gavilán-García y col., 2008).

Resulta interesante notar que las concentraciones más elevadas de Hg se encontraron en suelo superficial del área de Las Cuatas, en donde se superó hasta por más de 10 veces la  $CR_T$  para suelo de uso residencial, agrícola o comercial de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Debido a que los residuos localizados en Las Cuatas fueron reprocesados para la recuperación de metales preciosos seguramente por el proceso de lixiviación con tiosulfato de calcio ( $CaS_2O_3$ ) el cual era bien conocido en la época en que operaron las plantas de reprocesamiento de La Haciendita y Las Cuatas (González, 1944) se debe tener en cuenta que el Hg es soluble en soluciones diluidas de  $CaS_2O_3$  y después recuperado como subproducto para su comercialización, por lo que la concentración original de Hg residual disminuye significativamente después de su reprocesamiento (Ogura y col., 2003). Por lo tanto, es poco probable que las elevadas concentraciones de Hg halladas en Las Cuatas correspondan a la dispersión de los residuos actuales, sino a la depositación de residuos arrastrados desde Fresnillo que no fueron recuperados para su reprocesamiento.

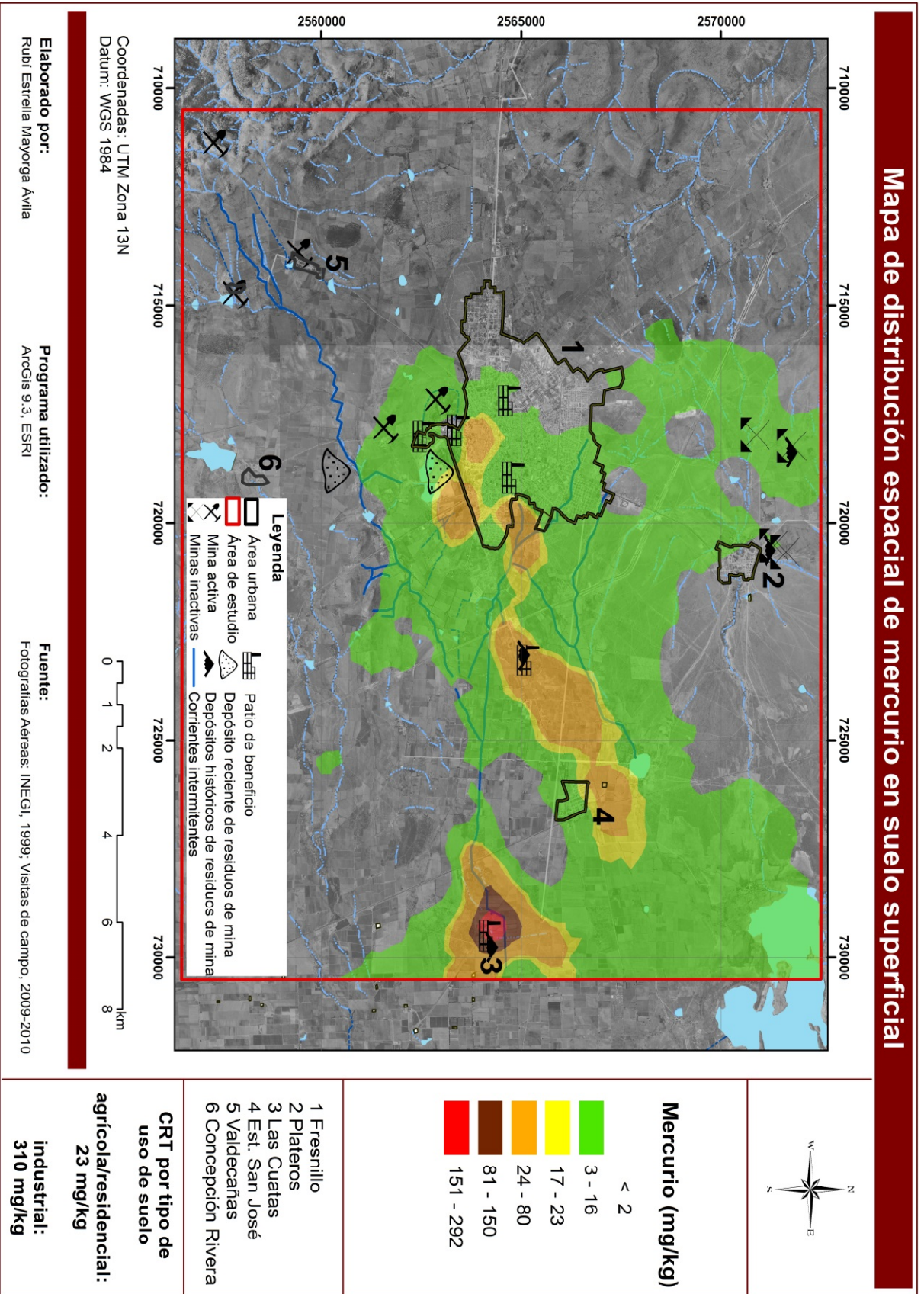


Figura 30. Distribución espacial de mercurio en suelo superficial, obtenida por el método de interpolación geoestadístico kriging.

El impacto por depositación de residuos transportados fluvialmente desde Fresnillo, también se aprecia en los halos de concentraciones superiores a la  $CR_T$  ( $>23$  mg/kg) que abarcan desde Fresnillo hacia Estación San José. Cabe resaltar que uno de estos halos indica un área aparentemente impactada por los residuos recientes en el área de Fresnillo (jales de flotación), sin embargo, aunque los yacimientos polimetálicos pueden contener Hg, éste generalmente se presenta en concentraciones traza (Petersen y col., 2001), por lo que las elevadas concentraciones de Hg registradas en esta área y que son comparables con las asociadas a las haciendas de amalgamación, quizá indican que en las inmediaciones de la presa de jales restaurada se localice otra zona de inundación donde se depositaron residuos de amalgamación que fueron arrastrados hídricamente.

Un caso particular se observa en la región minera de Plateros, en donde se aprecia una anomalía geoquímica que podría estar asociada a manifestaciones superficiales de las mineralizaciones que ahí se presentan, aunque no se debe descartar que tales anomalías también se deban a la dispersión de los residuos de mina que se identificaron en el área, pues no se observaron en otras áreas mineralizadas (Valdecañas y Saucito del Poleo), incluso no se descarta la influencia de las haciendas de beneficio que supuestamente operaron en la zona. Tal anomalía corresponde en concentración con el halo que se aprecia como consecuencia de la dispersión de Hg desde las fuentes localizadas en Fresnillo (3-16 mg/kg) y que representan concentraciones significativamente superiores de las registradas en el área de referencia o las que se han registrado en suelos no contaminados (**Tabla 9**).

Una situación similar a la del Hg se observó en el caso del Cu (**Figura 31**) pues las más altas concentraciones estuvieron asociadas a los sitios donde operaron las plantas de beneficio y reprocesamiento de residuos y no necesariamente al sitio de explotación del Cerro Proaño, como ocurrió con otros EPT. Es importante considerar que el Cu no es un metal de interés económico de esta región minera, aunque se han reportado leyes hasta de 0.30 % de Cu en el yacimiento, pero las concentraciones halladas en suelo superficial no reflejan la influencia de una fuente tan enriquecida en Cu, por lo que es posible que las leyes de Cu no se mantengan regularmente tan altas. No obstante, la importante anomalía que se aprecia en la zona de extracción del Cerro Proaño podría explicarse por la explotación de yacimientos con contenidos de Cu relativamente elevados. El efecto de las manifestaciones naturales de la mineralización es más claro en la región de Plateros, donde se observa un halo de baja concentración que podría estar asociado a anomalías geoquímicas naturales.

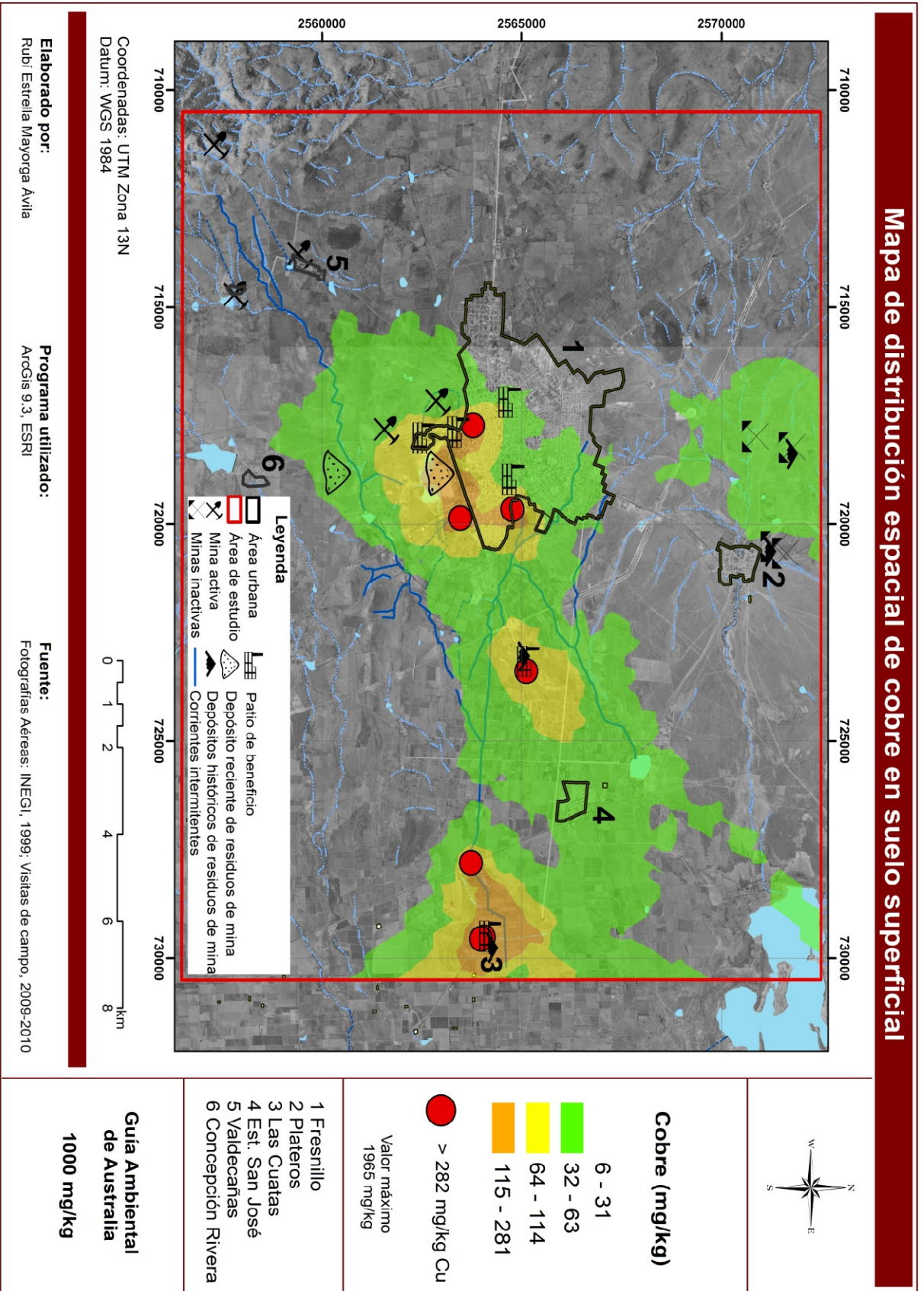


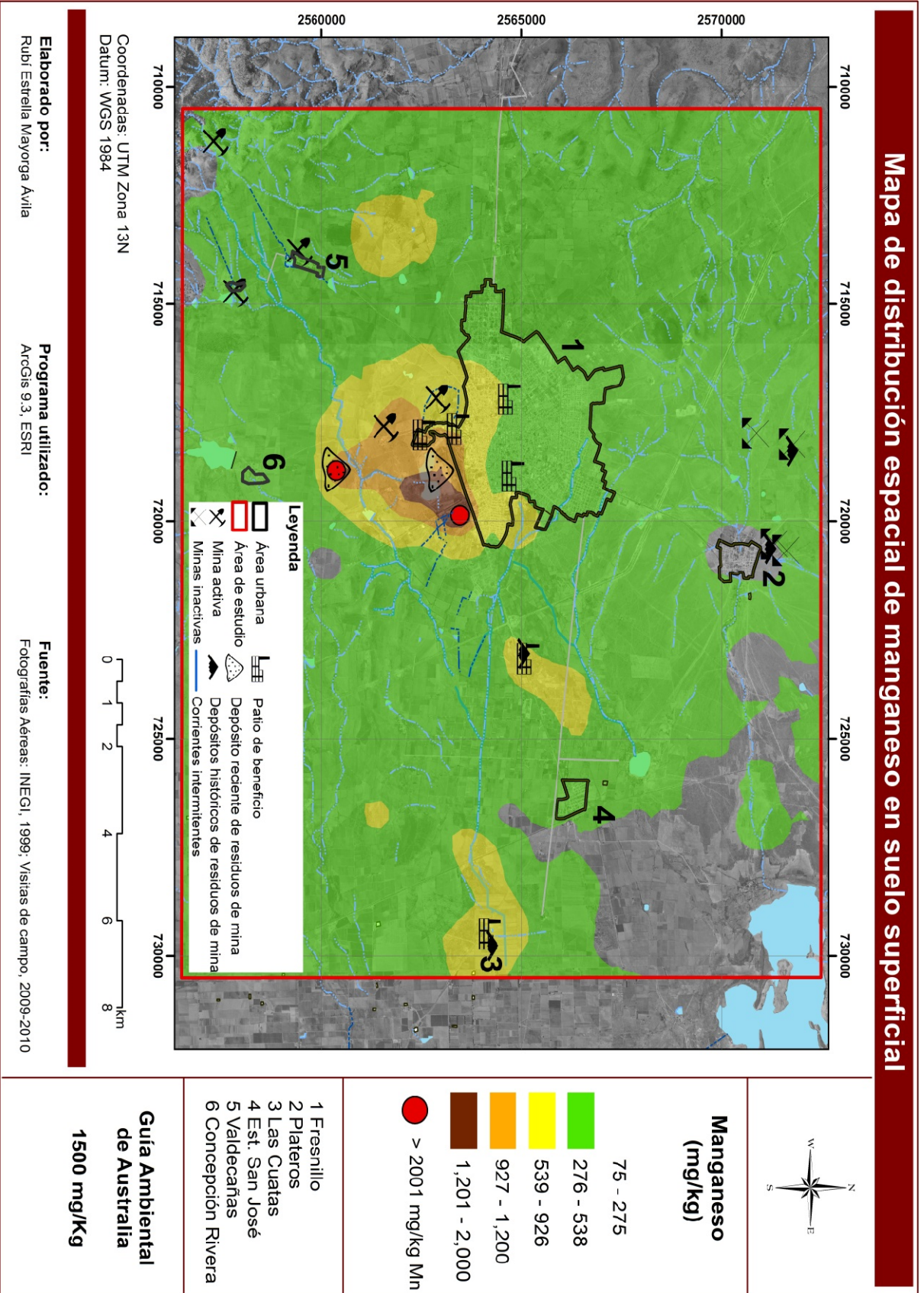
Figura 31. Distribución espacial de cobre en suelo superficial, obtenida por el método de interpolación geoestadístico kriging.

Las más elevadas concentraciones de Cu en el área de estudio se registraron en Las Cuatas, donde se tomaron las únicas dos muestras de suelo superficial que sobrepasaron el nivel de contaminación en suelo para investigación basados en salud establecido en Australia (1,000 mg/kg). Estas elevadas concentraciones de Cu, así como las anomalías asociadas a los sitios donde operaron haciendas de beneficio o se reprocesaron sus residuos, podrían relacionarse al uso de *magistral* en el proceso de amalgamación por el método de patio, el cual era un insumo preparado a partir de la tostación de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{FeS}_2$ , resultando una mezcla de sulfatos de cobre y óxidos de hierro (Sonneschmid, 1983).

Finalmente, en el caso del Mn (Figura 32) el mapa de iso-concentración muestra claramente la influencia de la actividad minera y la dispersión de residuos en el área del Cerro Proaño y posiblemente también de la mineralización, pues se ha reportado que los cuerpos mineralizados presentan leyes hasta de 0.62% de Mn (SEMIP, 1991). De esta zona proceden las únicas cinco muestras de suelo superficial que presentaron concentraciones de Mn superiores al nivel de contaminación en suelo para investigación basados en salud establecida en Australia (1,500 mg/kg).

Además, se hallaron anomalías evidentemente asociadas a las haciendas de reprocesamiento de La Haciendita y Las Cuatas, pero que son comparables con los niveles registrados en la región de Valdecañas donde la anomalía seguramente está asociada a la manifestación de las mineralizaciones. Es importante resaltar que la dispersión del Mn no está claramente asociada a la trayectoria de las corrientes superficiales, excepto por las anomalías observadas en La Haciendita y Las Cuatas, por lo que es posible suponer que el halo de menor concentración que muestra el mapa de iso-concentración de Mn (276-538 mg/kg) representa las condiciones naturales de los suelos del área de estudio, que además, coinciden con el valor promedio de concentración de Mn que se ha reportado para suelos del mundo (**Tabla 9**).

De acuerdo a lo anterior, los mapas de iso-concentración de los EPT evaluados en suelo superficial del área de estudio permitieron identificar las principales fuentes de contaminación entre las que se deben resaltar las operaciones minero-metalúrgicas y sus residuos, pero sin descartar una posible influencia natural de las mineralizaciones. También se evidenció la influencia del viento y el transporte hídrico en la dispersión de EPT desde las fuentes primarias (residuos) y secundarias (suelos contaminados), y por otra parte, se lograron identificar las áreas con diferentes grados de impacto, de las cuales, aquellas donde se registraron concentraciones de los EPT analizados significativamente superiores a las  $\text{CR}_T$  nacionales y extranjeras utilizadas como referencia, son evidentemente las más relevantes.



**Figura 32.** Distribución espacial de manganeso en suelo superficial, obtenida por el método de interpolación geoestadístico kriging.



Un importante resultado derivado del análisis de las distribuciones espaciales de los EPT a través de los mapas de iso-concentración, es haber identificado la existencia de áreas rurales y urbanas donde los suelos presentan elevadas concentraciones que podrían representar potenciales efectos negativos en la salud de poblaciones o de los recursos naturales, dependiendo de los usos actuales o futuros. Así, en el caso de las áreas rurales, se identificaron suelos de uso agrícola, pecuario o forestal (**Figura 10**), donde las concentraciones de EPT representan potenciales efectos adversos a los recursos bióticos, hídricos y de la producción primaria; mientras que en las áreas urbanas o de potencial urbanización, la principal preocupación se relaciona con la posible exposición de la población a EPT en concentraciones que superan las  $CR_T$  que fueron establecidas en base a un criterio de protección a la salud. No obstante, todas las posibles consecuencias anteriores no sólo dependen de la existencia de elevadas concentraciones de EPT, sino de diversos factores, como es la biodisponibilidad de los contaminantes (Ruby y col., 1999). Por ello, en este estudio se determinó la bioaccesibilidad y movilidad de los EPT analizados en suelo superficial para estimar los potenciales efectos de manera más precisa.

Con respecto a los mapas de iso-concentración es importante recordar que los métodos geoestadísticos asumen que la variable que se interpola es una propiedad que se distribuye sobre una superficie continua (Webster y Oliver, 2001), aunque en realidad, el medio donde se midieron las variables interpoladas se presenta en forma de una superficie discontinua, por ejemplo, en las áreas urbanas las superficies donde es posible encontrar suelo expuesto son muy escasas en comparación con las superficies pavimentadas, por ello, el muestreo sistemático de suelo superficial se complementó con un muestreo dirigido mediante el cual se obtuvieron muestras de suelo en terrenos baldíos, calles no pavimentadas, patios de escuelas y áreas recreativas, y fue en estas muestras donde precisamente se registraron las elevadas concentraciones de EPT a partir de las cuales se obtuvieron los halos de las áreas urbanizadas, pero debe considerarse que dichos halos cubren áreas pavimentadas o áreas sin suelo expuesto, donde las concentraciones no coincidirán con las interpoladas. No obstante, los halos representan áreas donde hay una alta probabilidad de encontrar sitios de potencial exposición a suelo con concentraciones de EPT que superan los criterios de protección a la salud.

Las similitudes observadas entre la mayoría de las distribuciones de los EPT, sugieren la influencia de las mismas fuentes de contaminación y rutas de dispersión, es por ello, que para confirmar esta hipótesis se realizó un análisis de correlación de Pearson entre EPT. En la **Tabla 10** se presentan los resultados de éste análisis, donde se encontró que existe una correlación

estadísticamente significativa y positiva entre todos los posibles pares de EPT ( $p < 0.01$ ). Entre los elementos de mayor correlación significativa se encuentran el Cu-Hg, Zn-Cd, Cd-As y Cu-Pb. Por otro parte, correlaciones menos acentuadas se observaron para el Mn con Pb, Hg y Cu, fortaleciendo la hipótesis de que el Mn es un elemento cuya presencia en el suelo superficial del área de estudio se debe a factores que no comparte con la mayoría de los EPT incluidos en el estudio. Resulta interesante observar que el Hg fue uno de los EPT que presentó bajas correlaciones con algunos otros elementos como el As, por ejemplo, lo que podría deberse a la contribución de fuentes de Hg diferentes al resto de los EPT.

**Tabla 10.** Análisis de correlación de concentraciones de EPT en 222 muestras de suelo superficial. Todas las correlaciones entre EPT resultaron estadísticamente significativas ( $p < 0.01$ ).

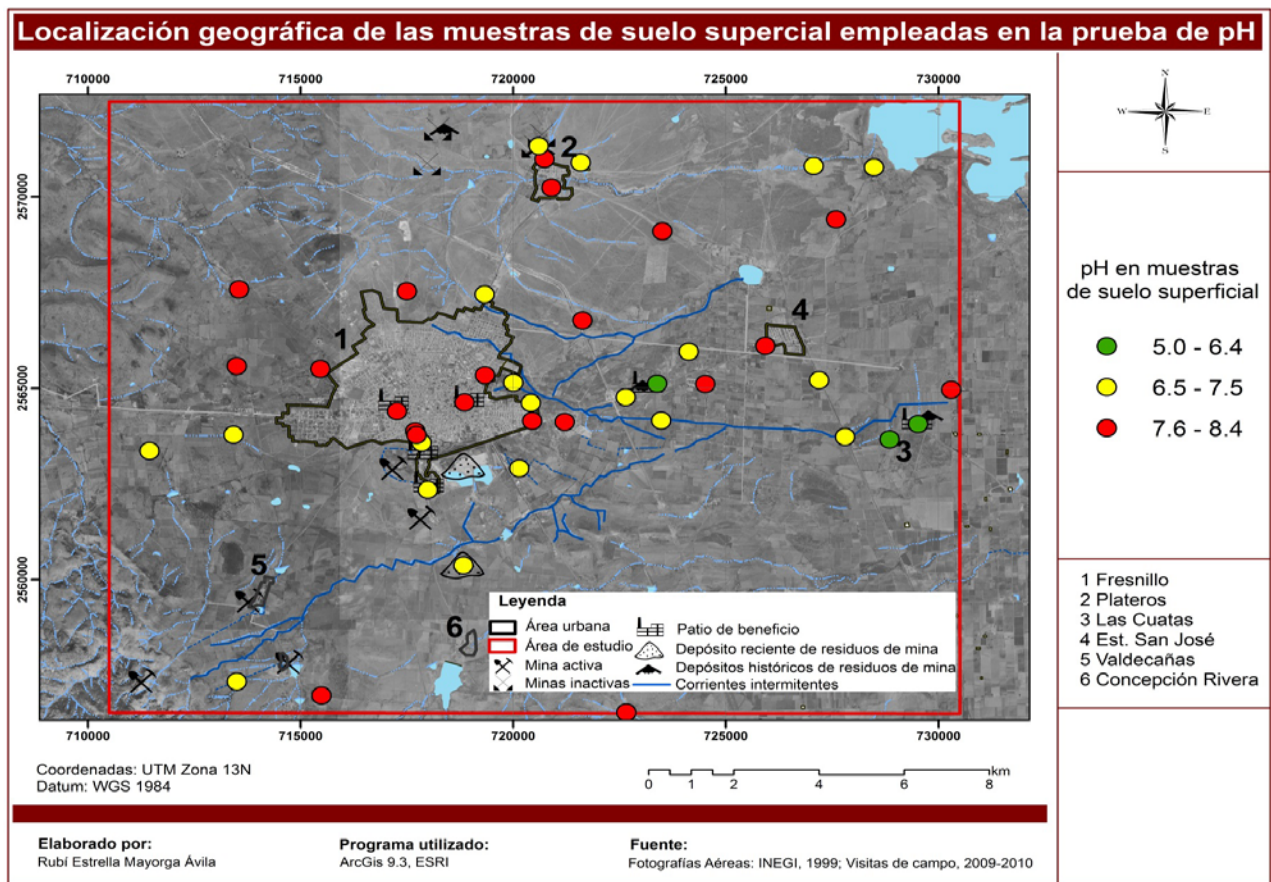
Elemento	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Zn
<b>Pb</b>	0.741					
<b>Hg</b>	0.499	0.759				
<b>Cd</b>	0.823	0.795	0.688			
<b>Cu</b>	0.634	0.839	0.891	0.754		
<b>Zn</b>	0.770	0.695	0.635	0.880	0.665	
<b>Mn</b>	0.759	0.561	0.389	0.721	0.463	0.704

De acuerdo a estos resultados se observa que la correlación entre Zn y Cd es alta y significativa, esto se puede explicar por la típica presencia de Cd en la estructura de la esfalerita (Zn,Cd)S, en cuanto a las demás correlaciones acentuadas se deberían a la asociación esfalerita-calcopirita-galena (Arispe y col., 2009; Moreno y col., 2009), representando parte de la mineralogía primaria de los yacimientos en el área de estudio y a las fuentes de contaminación.

### 8.1.3 PH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE SUELO SUPERFICIAL

Para complementar la evaluación de las condiciones de los suelos superficiales del área de estudio, se analizó el pH y conductividad eléctrica de 43 muestras representativas de los diferentes tipos de suelos existentes. Los resultados de pH y conductividad por tipo de suelo, se presentan en el **ANEXO 7**. Estos resultados indican que el rango de valores de pH oscila entre 5.0 y 8.4, clasificando a los suelos presentes en el sitio de estudio de moderadamente ácidos a ligeramente alcalinos (Sposito, 2008). En la **Figura 33** se presenta un mapa de puntos de la

distribución de muestras de suelo superficial en las que se midió pH, donde se clasificaron los resultados en tres clases: suelos ácidos (5.0-6.4), suelos neutros (6.5-7.5) y suelos alcalinos (7.6-8.4). Los niveles de pH ligeramente alcalinos predominaron ligeramente sobre las otras clases (49 % de las muestras analizadas), seguido de los suelos neutros (44 %). Estos valores de pH podrían estar directamente relacionados con el tipo de suelo que en su mayor parte son *Litsoles*, *Xerosoles* y *Yermosoles*, ya que algunos de estos tipos de suelos se caracterizan por estar saturados en bases, lo que explicaría los niveles de pH ligeramente alcalinos (IUSS, 2007). La distribución de las muestras de suelo que presentaron valores de pH alcalinos o neutros se contrastó con la distribución de unidades edafológicas (**Figura 8**) y los diferentes usos (**Figura 10**) observando que no existe una dependencia apreciable entre estos niveles de pH y el tipo de suelo o su uso.

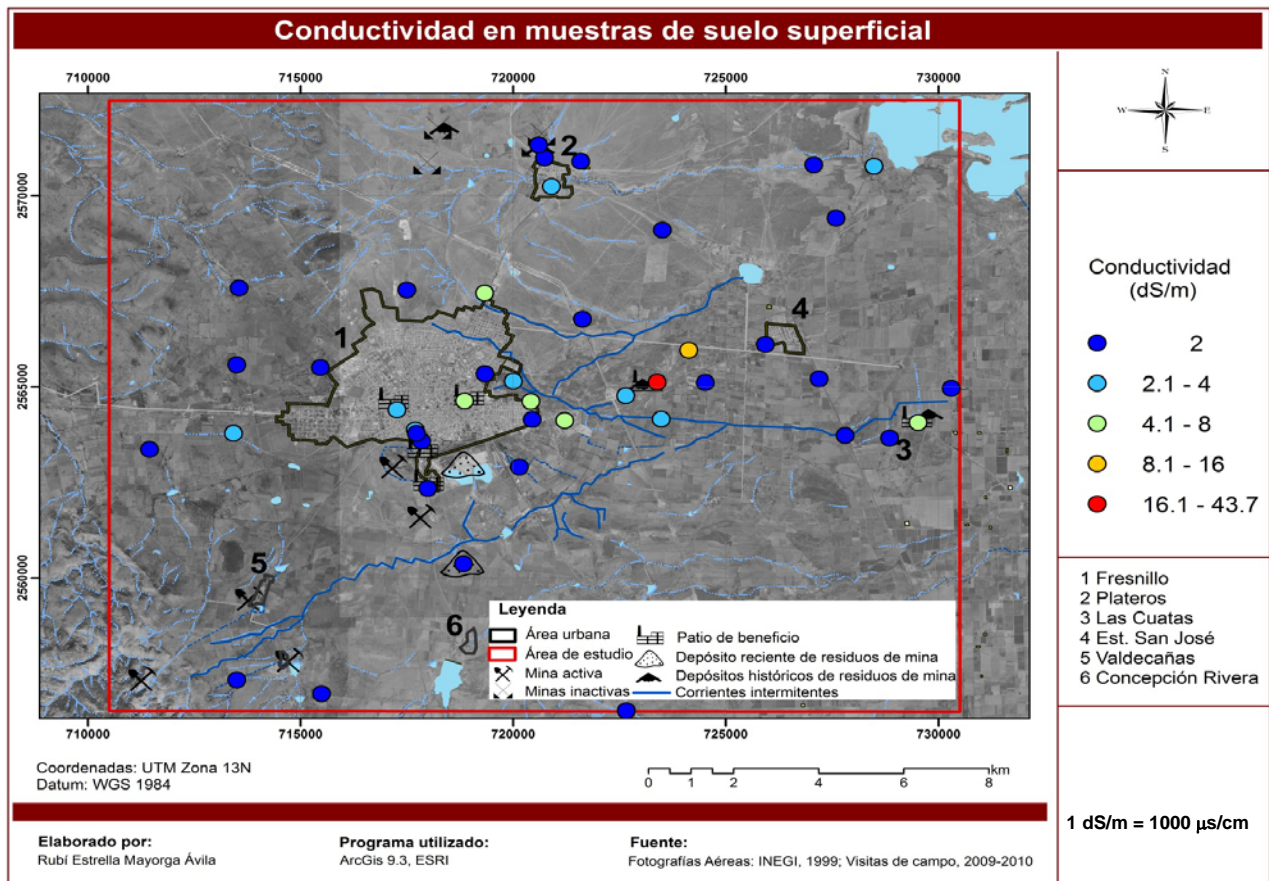


**Figura 33.** Distribución de niveles de pH en suelo superficial.

Caso contrario se observó en las tres muestras de suelo que presentaron niveles de pH ácidos, pues estas correspondieron a las muestras obtenidas La Haciendita y en Las Cuatas (**Figura**

33), lo que indica que la acidez identificada en los suelos podría deberse a los productos de alteración de los sulfuros metálicos contenidos en los residuos (reprocesados o no procesados) que al oxidarse por exposición al oxígeno atmosférico generan  $H^+$  promoviendo la acidificación del medio que los contiene (Lottermoser, 2007).

En cuanto a los resultados de conductividad eléctrica de suelo, en las 43 muestras analizadas se manifestaron niveles que varían desde  $<2$  dS/m a 43.7 dS/m, por lo que se clasificarían desde suelos no salinos hasta suelos muy fuertemente salinos (Richards, 1954). No obstante, como se puede apreciar en la **Figura 34**, la mayoría de las muestras (65 %) presentaron bajos valores de conductividad que corresponden a suelos no salinos ( $<2$  dS/m), mientras que un menor número de muestras correspondieron a suelos ligeramente salinos (2 a 4 dS/m) y suelos salinos (4 a 8 dS/m) y sólo dos muestras presentaron valores extremos de conductividad que indican suelos fuertemente salinos (8.1 a 16 dS/m) y muy fuertemente salinos ( $>16$  dS/m).



**Figura 34.** Distribución de conductividad eléctrica en muestras de suelo superficial.

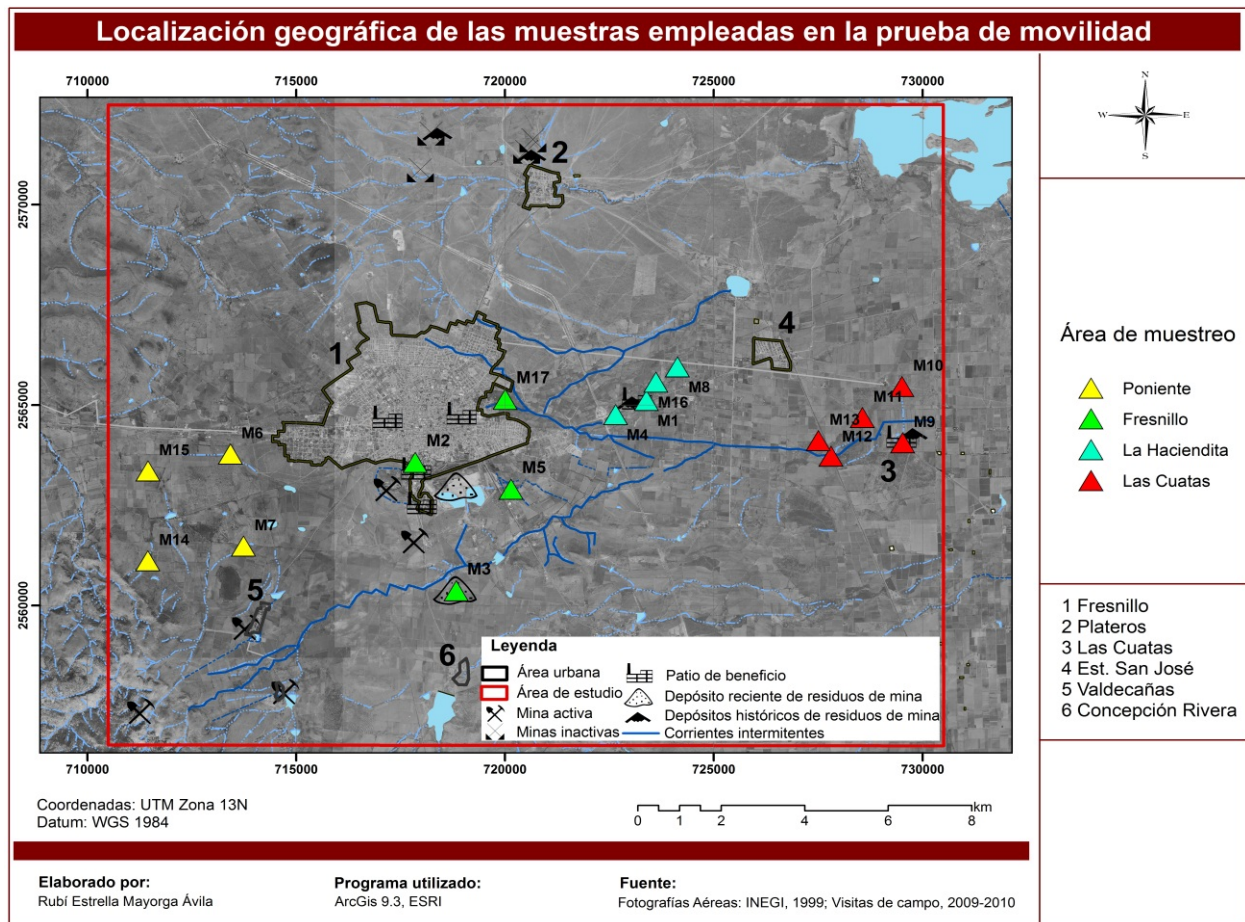
Al observar la distribución de las muestras de suelos que resultaron no salinos o ligeramente salinos, es posible apreciar que no existe una relación clara con respecto al tipo de suelo o su uso, pero la homogeneidad de la distribución de estos niveles de conductividad sugiere que corresponden a la condición natural de los suelos del área de estudio. Sin embargo, la distribución de las muestras de suelos moderadamente salinos parece mostrar una asociación con el patrón de drenaje de las corrientes que provienen del área urbana de Fresnillo y con la localización de las antiguas haciendas de beneficio que se localizan en esta área de drenaje. En cuanto a las muestras extremadamente salinas, se encuentran cercanas a La Haciendita y en un punto aguas debajo de ese sitio

La elevada salinidad del suelo puede ser producto de causas naturales como es la disolución de minerales formadores de suelo y el consecuente incremento de iones solubles (Sposito, 2008), sin embargo, los resultados globales del sitio indican que los suelos son de baja salinidad bajo condiciones naturales, tal como se observó en la mayor parte del área de estudio, con excepción de la región central donde la elevada salinidad detectada en los suelos podría ser de tipo exógena o inducida, es decir, originada por el aporte externo de sales solubles, que en el caso de esta área del sitio de estudio, podría asociarse a dos diferentes fuentes, una de ellas podría deberse al uso de las aguas residuales de Fresnillo en el riego de cultivos lo cual seguramente contribuye en el incremento de la salinidad de los suelos (Méndez y Zapata, 2010), pero también se debe considerar la contribución de las actividades metalúrgicas que aplicaron el beneficio de patio durante el que se aplicaban cantidades considerables de NaCl al mineral que se procesaba (Sonneschmid, 1983) y además, durante el reprocesamiento que se realizó en La Haciendita y Las Cuatas mediante la lixiviación con soluciones de hiposulfito de sodio o calcio, pudo ser una causa adicional del incremento de sales iónicas solubles que se identificaron a través de la elevada conductividad de los suelos potencialmente impactados por el transporte hídrico de jales de amalgamación o los residuos de su reprocesamiento.

#### **8.1.4 EVALUACIÓN DE LA MOVILIDAD QUÍMICA DE EPT EN SUELO SUPERFICIAL**

La extensión de la contaminación de suelo superficial evidenciada en los mapas de iso-concentración advierte la potencial afectación de los cuerpos de agua superficial que se localizan en el margen Este del área de estudio, por lo que en este estudio se consideró relevante evaluar la movilidad química de los EPT regulados por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 y utilizando el método establecido por la misma. La evaluación de la movilidad se realizó en 17 muestras de suelo superficial seleccionadas en función de las

concentraciones de As, Pb, Hg y Cd, sus ubicaciones y sus niveles de pH y conductividad. Así, las muestras de suelo para el estudio de movilidad procedieron de las áreas (1) poniente, (2) Fresnillo, (3) La Haciendita y, (4) Las Cuatas, obteniendo así grupos de muestras en dirección Oeste a Este (**Figura 35**) que coinciden con el gradiente de concentración observado en los EPT en la misma dirección. En el **ANEXO 8** se presentan las concentraciones totales recuperables y concentraciones móviles de EPT en las muestras utilizadas para la prueba de movilidad.



**Figura 35.** Localización geográfica de las muestras utilizadas en la prueba de movilidad.

En la **Tabla 11**, se muestran los resultados de la concentración de As, Pb, Hg y Cd en el extracto final expresada en  $\mu\text{g/L}$ , que representa la fracción soluble de cada EPT filtrada a través de una membrana de  $0.45 \mu\text{m}$ , así como la concentración móvil de cada EPT expresada en miligramos de EPT móvil por cada kilogramo de suelo. Las concentraciones obtenidas en el

extracto final se comparan contra las concentraciones de referencia solubles (CR<sub>s</sub>) establecidas por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para los EPT analizados.

**Tabla 11.** Concentración en el extracto y movilidad de arsénico y metales pesados analizados en el sitio de estudio.

Área	Muestra	Concentración en el extracto (µg/L)				Concentración móvil (mg/kg)			
		As	Pb	Hg	Cd	As	Pb	Hg	Cd
Poniente	M6	1				0.02			
	M7	3				0.1			
	M14	3		ND		0.1		ND	
	M15	3				0.1			
Fresnillo	M2	265	21		ND	5.3	0.4		ND
	M5	174				3.5			
	M3	40			ND	0.8			ND
	M17	123				2.5			
La Haciendita	M1	220	11	<b>36</b>	0.1	4.4	0.2	0.7	0.002
	M4	301				6.0			
	M8	168			ND	3.4			ND
	M16	183	ND	3	ND	3.7	ND	0.1	ND
Las Cuatas	M9	187	88	4	0.4	3.7	1.8	0.1	0.01
	M10	257	6		ND	5.1	0.1		ND
	M11	129	10	3	ND	2.6	0.2	0.1	ND
	M12	<b>671</b>			ND	13.4			ND
	M13	18	6		ND	0.4	0.1		ND
<b>CR<sub>s</sub></b>		500	500	20	100	-	-	-	-

ND: Concentración por debajo del límite de detección (No Detectable). CR<sub>s</sub>: Concentraciones de referencia de contaminantes solubles establecidas en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

En la **Tabla 11** se puede observar que el As resultó ser el único EPT que presentó concentraciones detectables en todos los extractos finales de la prueba de movilidad, siendo destacable que incluso las muestras del área Poniente, donde las concentraciones totales de As fueron menores a la CR<sub>T</sub> (22 mg/kg) se lograron detectar concentraciones solubles de este EPT, mientras que las concentraciones del resto de los EPT analizados sólo fueron detectables en menos de la mitad de las muestras evaluadas, indicando que el As es el EPT de mayor movilidad en suelos no contaminados y contaminados del área de estudio.

Un efecto de la concentración total recuperable de As se pudo apreciar en los resultados de movilidad, pues generalmente aquellas muestras que presentaron una alta concentración total de As también presentaron una alta concentración soluble de este EPT en los extractos finales,

no obstante, en algunas muestras y en el caso del resto de EPT analizados, no se observó esta correspondencia, lo cual indica que seguramente se presenta el efecto de otros factores además de la concentración total.

La liberación de EPT a la fase acuosa del suelo depende principalmente de la solubilidad de los minerales portadores (Smith y Huyck, 1999). Una vez que los EPT se disuelven, su movilidad estará controlada por la estabilidad de las especies en solución bajo las condiciones particulares del suelo como pH, conductividad, potencial redox, contenido de materia orgánica y la carga superficial de adsorbentes que depende a su vez del pH (Siegel, 2002). La influencia que tienen estos factores es dependiente del tipo de EPT, así, en el caso del As, su movilidad se incrementa cuando el medio se vuelve más ácido y más reductor, y disminuye cuando ocurre el cambio contrario. En el caso del Pb y Cd, sus movilidades aumentan cuando el medio se vuelve más ácido y más oxidante y viceversa (Siegel, 2002). Por otra parte, la composición mineralógica de los suelos también tendría una importante influencia en el control de la movilidad de los EPT, por ejemplo, la presencia de óxidos de Fe representa un importante control de la movilidad de As por mecanismos de adsorción (Smedley y Kinniburgh, 2002). En el caso del Hg, se ha reconocido una importante influencia de su forma química, así el  $\text{HgCl}_2$  tiene una muy alta solubilidad acuosa (69 g/L a 20 °C), seguida de sus compuestos orgánicos (0.1 a 1 g/L a 21 °C), mientras que las solubilidades del  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y el  $\text{HgS}$ , son muy bajas ( $<2 \times 10^{-3}$  g/L a 25 °C) (ATSDR, 1999). No obstante, la movilidad del Hg no dependen exclusivamente de la especie química presente, sino además de las características fisicoquímicas del medio en que se presente, de tal manera que la presencia de iones  $\text{Cl}^-$ , el pH, el potencial de óxido-reducción, el contenido de materia orgánica, entre otros, son factores que controlan la disolución y movilidad química de Hg en los medios naturales (Gabriel y Williamson, 2004).

De acuerdo a lo anterior y a partir de los resultados de la caracterización complementaria de suelos que se realizó en este estudio, es posible señalar que el pH y la conductividad de los suelos podrían tener un efecto relevante en la movilidad de EPT en los suelos del área de estudio, pues las áreas donde se registraron la mayores movilidades de As y EPT coincidieron con aquellas donde los suelos registraron los menores valores de pH (**Figura 33**) y las más elevadas conductividades (**Figura 34**). Sin embargo, por el momento no es posible proponer el mecanismo o los mecanismos específicos que favorezcan o disminuyan la movilidad de los EPT debido a que se carece de información adicional referente a otros parámetros involucrados, como es la capacidad de intercambio iónico, el contenido de materia orgánica o la mineralogía de los suelos (Siegel, 2002).



Las concentraciones de EPT registradas en los extractos finales se compararon contra las concentraciones de referencia solubles ( $CR_S$ ) que establece la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 como criterio para definir si la fracción soluble de un EPT que puede moverse a través de los poros del suelo y subsuelo, representa un riesgo al ambiente por la potencial contaminación de cuerpos de agua. De esta manera, se encontró que sólo una muestra procedente del área de Las Cuatas presentó una concentración soluble de As que superó la  $CR_S$  (500  $\mu\text{g/L}$ ), mientras que en los otros EPT, se identificó una muestra del área de La Haciendita que alcanzó una concentración de Hg superior a la  $CR_S$  correspondiente. Ninguna muestra presentó concentraciones solubles de Pb o Cd superiores a las respectivas  $CR_S$ .

El análisis de movilidad pretende evaluar la capacidad de los EPT para transferirse a la fase acuosa y mantenerse ahí mientras ocurre su transporte, lo que podría ocasionar la contaminación de cuerpos de aguas (Keimowitz y col., 2005), por lo que de acuerdo a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, los resultados obtenidos en este estudio indican que existe un riesgo ambiental de contaminación de los recursos hídricos del área de estudio. Sin embargo, la baja proporción de muestras que superaron las  $CR_S$  de As ó Hg, también indica que el riesgo ambiental por transferencia a la fase acuosa se presenta puntualmente en sólo dos de las áreas evaluadas, La Haciendita y Las Cuatas. No obstante, se debe considerar que las concentraciones solubles de los EPT que no superaron las  $CR_S$ , no necesariamente resultarían inocuas al ambiente, pues una vez liberados a la fase acuosa del suelo, los EPT también podrían quedar disponibles para ser adsorbidos por las plantas con la potencial consecuencia de que se manifiesten efectos fitotóxicos (Kabata-Pendias, 2011). Sin embargo, aún cuando las concentraciones solubles de As, Pb, Cd y Hg registradas en algunas muestras podrían representar un riesgo ambiental por sus potenciales efectos en la vegetación (An, 2004; Song y col., 2006; de Vries y col., 2007) la fitotoxicidad depende de múltiples factores entre los que podemos mencionar a todos aquellos que influyen en la fitodisponibilidad del EPT, como son la especie química del EPT y las características fisicoquímicas del suelo (pH, conductividad, capacidad de intercambio catiónico, contenido de materia orgánica, contenido de arcillas, entre otros), así como la especie vegetal y su estado de desarrollo (Naidu y col., 2003). De esta manera, al igual que para comprender mejor los mecanismos de movilidad de los EPT, será necesario complementar la caracterización de los suelos para determinar la potencial fitotoxicidad y/o transferencia de los EPT a la flora nativa y cultivos del área.

Con respecto a la potencial contaminación de los recursos hídricos que advierten los resultados de movilidad de EPT en suelo, cabe mencionar que en un estudio realizado recientemente por

Ávila (2011) para evaluar la calidad del agua subterránea mediante el muestreo y análisis de galerías filtrantes, norias y pozos profundos del área de Fresnillo, en cuatro puntos de muestreo se reportaron concentraciones de As superiores al límite máximo permisible (25 µg/L) que establece la NOM-127-SSA1-1994 para agua de uso y consumo humano, casos contrarios fueron los de Hg, Pb y Cd, los cuales no sobrepasaron los límites máximos que establece la misma Norma Oficial Mexicana. Las fuentes de agua subterránea que presentaron concentraciones de As por encima del límite máximo se localizan entre la ciudad de Fresnillo y la localidad Estación San José, así como en el margen E del área de estudio, coincidiendo con las áreas circundantes a La Haciendita y Las Cuatas. En dicho estudio se concluye que las elevadas concentraciones de As en el agua subterránea se deberían al producto de actividades antrópicas más que de procesos geogénicos debido a que este EPT no obedece las distribuciones graduales a lo largo del flujo subterráneo y que posiblemente se deban al mal manejo operacional y de aprovechamiento (Ávila, 2011). No obstante que las muestras con mayores movilidades de As en suelo registradas en este estudio coincidieron con la ubicación de las muestras que sobrepasaron los límites máximos permitidos del mismo EPT en el trabajo de Ávila (2011), no sería posible aún establecer una relación directa entre los suelos como fuente del As registrado en el agua subterránea del área de estudio, pues el transporte a través de la infiltración de soluciones enriquecidas con As desde la superficie debe evaluarse considerando las condiciones de permeabilidad y capacidad de atenuación por mecanismos de inmovilización (Lumsdon y col., 2001). Para determinar la potencial infiltración de As, sería necesario realizar un estudio de la distribución de As y de su movilidad a través de los diferentes horizontes del suelo y/o estratos del subsuelo (Volke-Sepúlveda, 2005). Además, deberá considerarse evaluar la contribución de otras potenciales fuentes de contaminación, pues cabe recordar que el área al E de Fresnillo es el destino de las aguas residuales urbanas que se utilizan para el riego de cultivos. También cabe considerar que otros mecanismos de transporte podrían estar involucrados, pues las condiciones de operación de varias de las norias y galerías filtrantes que se muestrearon en el estudio de Ávila (2011) indican que no se encuentra protegidas contra posible aportaciones directas de suelos y/o residuos a través de los brocales.

Por otra parte, las concentraciones solubles de As y Hg que superaron la  $CR_s$  también advierten el riesgo ambiental por contaminación de agua superficial, pues las muestras de suelo de estas características se obtuvieron en las áreas donde se localizan los principales cuerpos de agua superficial en el margen E del área de estudio. Cabe mencionar que al tratarse de un sitio con condiciones climáticas semiáridas, el riesgo de presentarse elevadas concentraciones

de EPT en agua superficial se incrementa debido a que en este tipo de climas el índice de evaporación supera al de precipitación ocasionando generalmente un efecto de incremento de los niveles de EPT por concentración en cuerpos de agua superficiales, dependiendo de la temporada (Han, 2007). Por ello, en este estudio se complementó la evaluación del sitio mediante un muestreo y análisis de cuerpos de agua superficial, cuyos resultados se presentan adelante.

En la **Tabla 11**, se incluye la movilidad expresada en masa de EPT móvil (mg) por masa de suelo (kg), de tal manera que puede observarse que en el área poniente, donde se registraron concentraciones solubles de As relativamente bajas (hasta 3  $\mu\text{g/L}$ ), se movilizan en promedio cerca de 0.1 mg/kg de As, mientras que en el área de Fresnillo, donde los extractos alcanzaron concentraciones entre 40 y 265  $\mu\text{g/L}$  de As, los resultados indican que se movilizan entre 1 y 5.3 mg/kg de As (promedio= 2.8 mg/kg), lo cual advierte un incremento de la movilidad de As con respecto al área Poniente. Otro incremento se observa nuevamente en dirección E, en La Haciendita, donde se registraron concentraciones solubles de As entre 168 y 301  $\mu\text{g/L}$  como consecuencia de la movilidad que varió entre 3 y 6 mg/kg (promedio= 4.3 mg/kg), y posteriormente, se observa nuevamente un incremento en la movilidad del As, pues en el área de Las Cuatas, donde se obtuvo la única muestra que rebasó la  $\text{CR}_s$ , la movilidad de As varió entre 0.4 y 13 mg/kg (promedio= 5.1 mg/kg). La **Figura 36** presenta la variación espacial de movilidad de As en donde se aprecia que en dirección W a E, se presenta gradualmente un incremento en las diferentes áreas evaluadas, aunque también es posible advertir que algunas muestras de las áreas de Fresnillo y Las Cuatas, presentaron movilidades similares a las registradas en el área Poniente, lo cual parece confirmar lo advertido anteriormente sobre la distribución puntual de las elevadas movilidades de As ( $>\text{CR}_s$ ) en suelos superficiales.

La correlación entre las concentraciones total y móvil de As resultó ser media y positiva ( $r= 0.562$ ) pero estadísticamente significativa ( $p<0.5$ ), por lo que se confirma que la concentración total tiene una influencia significativa en las concentraciones móviles de As y por tanto, en las concentraciones solubles. No obstante, otros factores inherentes al EPT (especiación química) y al medio (pH, conductividad, capacidad de intercambio iónico, contenido de materia orgánica, entre otros) también deben influir en el control de la movilidad del As.

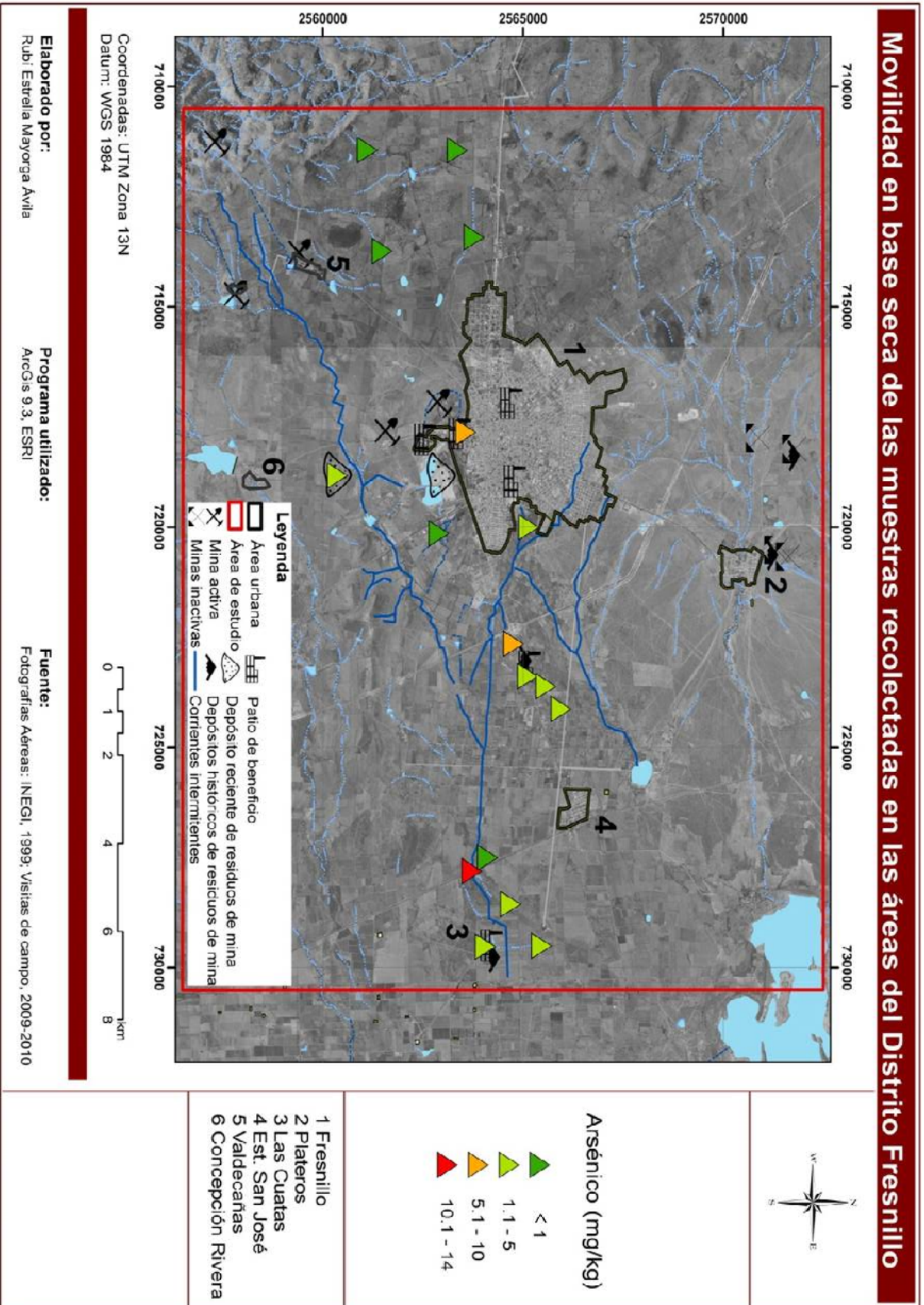


Figura 36. Variación espacial de la movilidad de As (mg/kg) en suelos superficial

Para excluir el efecto de la concentración total, se calculó el porcentaje de As móvil de cada muestra. En el área Poniente el porcentaje de As móvil varió entre 0.1% a 0.6% (promedio= 0.4%), que no fue diferente del área Fresnillo donde se registró de 0.1% a 0.6% (promedio= 0.3%), pero más hacia el E se registraron mayores proporciones de As móvil, como en La Haciendita donde los resultados variaron de 0.5% a 2.9% (promedio= 1.7%) y Las Cuatas, donde se presentaron las más altas proporciones de As móvil, variando de 0.5% a 3.1% (promedio= 1.7%). Así, además de confirmar un efecto de incremento de la movilidad de As hacia el margen E del área de estudio, se demostró que la proporción de As móvil es relativamente baja, pero debido a las elevadas concentraciones totales, resultó suficiente para superar la CR<sub>S</sub> en una muestra que contiene sólo 1.2% de As móvil.

Con respecto a la evaluación de la movilidad de otros EPT, los resultados muestran en primer término que sus movilidades son menores a las registradas para As. Así, en el caso del Pb, fue hasta el área de Fresnillo donde se manifestó en sólo una muestra una concentración soluble en el extracto final de la prueba de movilidad (21 µg/L), y posteriormente otra muestra de La Haciendita registró una concentración soluble de Pb (11 µg/L), pero la movilidad de Pb se manifestó más contundentemente en el área de Las Cuatas donde se registraron concentraciones solubles en cuatro muestras y en una de ellas, se detectó la concentración soluble de Pb más alta del estudio (88 µg/L), no obstante, ninguna muestra analizada superó la CR<sub>S</sub> de 500 µg/L establecida en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, y aún la más elevada resultó ser significativamente inferior al valor de referencia. Cuando se expresó la movilidad de este EPT en miligramos de Pb móvil por kilogramo de suelo, la movilidad varió de 0.1 a 1.8 mg/kg (**Tabla 11**), y aunque la movilidad más elevada se registró en el área de Las Cuatas, las menores (No Detectables) se distribuyeron en todas las áreas, por lo que al igual que en el caso del As, las elevadas movilidades de Pb corresponden a condiciones puntuales de los suelos que seguramente han sido afectados por la dispersión histórica de residuos.

La influencia de la concentración total en la movilidad de Pb resultó ser elevada, pues las concentraciones totales y las móviles presentaron una correlación alta positiva y estadísticamente significativa ( $r= 0.909$ ;  $p<0.5$ ), por tanto, se confirmó que las variaciones en la movilidad de Pb responden en particular a la concentración total de este EPT, lo cual sugiere que este factor influye en mayor grado en el control de la movilidad, mientras que otros como la especiación química del Pb o las propiedades del suelo, son factores de menor influencia. El Pb es uno de los EPT menos móviles en suelo (Siegel, 2002) y aunque bajo ciertas condiciones podría presentarse un incremento en su movilidad, generalmente en suelos con pH neutro a

alcalino y condiciones climáticas semiáridas, su movilidad es muy limitada (Plant y col., 2001). El porcentaje de Pb móvil varió de 0.01% a 0.06%, exponiendo la muy baja movilidad del Pb en los suelos evaluados.

En el caso del Hg, sólo en las áreas La Haciendita y Las Cuatas se registraron concentraciones solubles en los extractos finales de la prueba de movilidad, mismas que variaron de 3 a 36 µg/L, encontrando que la concentración soluble máxima fue superior a la CR<sub>S</sub> que establece la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, lo que indica, de acuerdo al criterio de la misma Norma Oficial Mexicana, un potencial riesgo ambiental de contaminación de cuerpos de agua en el área de La Haciendita. La movilidad de este EPT expresada en miligramos de Hg móvil por kilogramo de suelo, varió de 0.1 a 0.7 mg/kg (**Tabla 11**), presentándose la movilidad más elevada en una muestra del área de La Haciendita, mientras que en todas las áreas se registraron movilidades No Detectables para el método de análisis utilizado, indicando que los contenidos de Hg móvil en suelo superficial corresponden a anomalías puntuales. A diferencia de lo observado para As y Pb, las concentraciones totales y móviles de Hg no presentaron correlación, por lo que es probable que factores diferentes a la concentración total, tengan una mayor influencia en el control de la movilidad. En el caso de Hg, la especiación química es uno de los factores que regula ampliamente su comportamiento ambiental, incluyendo su movilidad en suelos (Fitzgerald y Lamborg, 2003) y se ha reportado que el Hg residual en jales de amalgamación que datan de la época Colonial pueden presentar una amplia diversidad de especies químicas de variadas solubilidades (Lacerda y Salomons, 1999). No obstante, el bajo porcentaje de Hg móvil obtenido (máximo= 0.3%) señala que es probable que las especies de Hg predominantes en el área de estudio correspondan a las de baja solubilidad y/o que las características fisicoquímicas de los suelo no favorecen su movilidad.

Finalmente, sólo en dos muestras se lograron medir concentraciones solubles de Cd, las cuales proceden de las áreas La Haciendita y Las Cuatas. No obstante, las concentraciones solubles (0.1 y 0.4 µg/L) y las concentraciones móviles (0.002 y 0.01 mg/kg) fueron muy bajas (**Tabla 11**) además de que el porcentaje de Cd móvil resultó ser prácticamente despreciable (0.005% y 0.02%). Es probable que las bajas concentraciones totales de Cd influyeran significativamente en la reducida movilidad, pues de todos los EPT analizados en este estudio, el Cd presentó las más bajas concentraciones, pero además, por el muy bajo porcentaje de Cd móvil, cabría considerar que la especiación química del Cd y/o las propiedades fisicoquímicas del suelo seguramente tienen un importante papel en el control de la movilidad de este EPT.

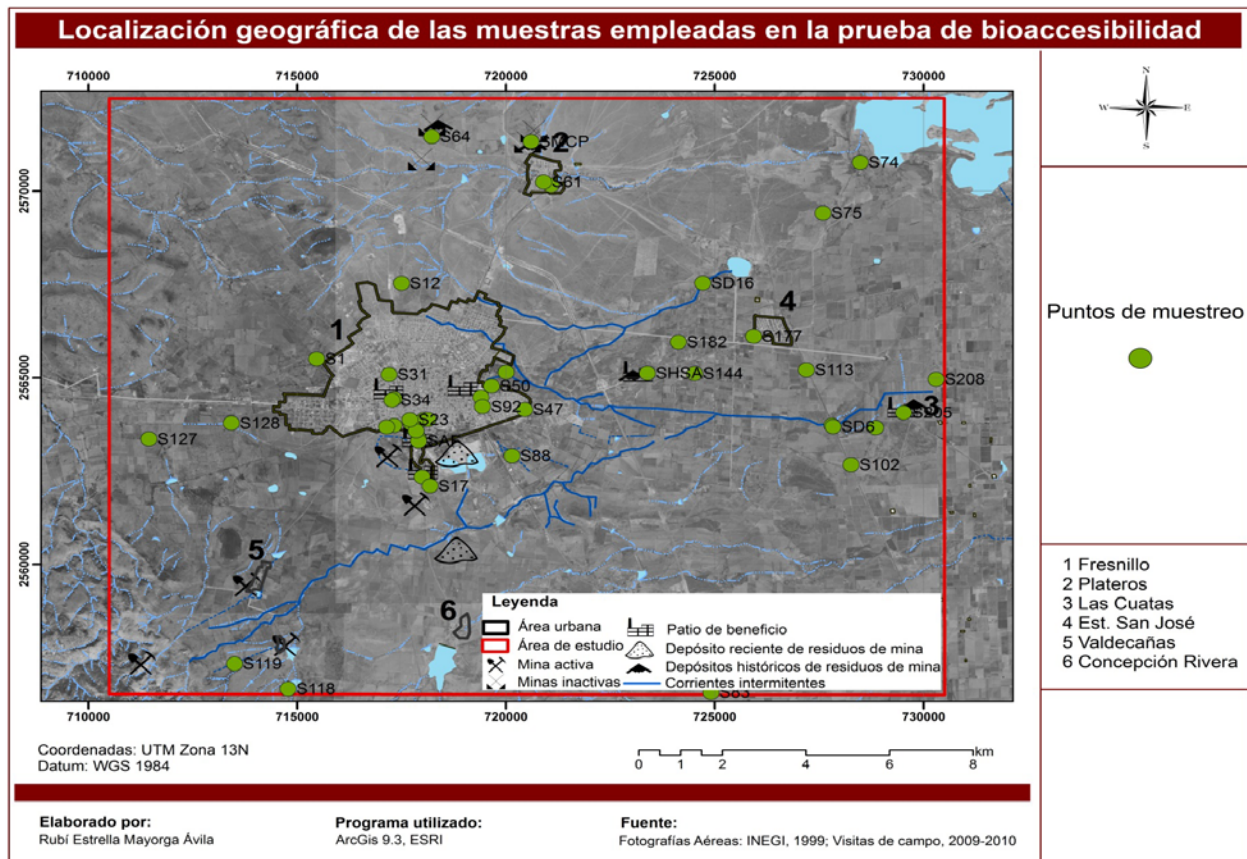
Como se señaló previamente, el estudio de Ávila (2011) reportó que las concentraciones de Hg, Pb y Cd en agua subterránea de galerías filtrantes, norias y pozos profundos, no rebasaron los límites máximos de la NOM-127-SSA1-1994, no obstante, cabe mencionar que se registraron concentraciones anómalas de estos EPT en una galería filtrante en el área de La Haciendita, lo cual es consistente con lo encontrado en las pruebas de movilidad, pues la ubicación de las anomalías en agua subterránea coincidió con una de las áreas que mostró mayores niveles de movilidad de los EPT en suelo. No obstante, aún no es posible confirmar que existe una relación directa de los suelos superficiales como fuentes de contaminación del agua subterránea en tanto no se amplíe la caracterización del sitio como fue propuesto previamente para el caso del As.

#### **8.1.5 EVALUACIÓN DE LA BIOACCESIBILIDAD DE EPT EN SUELO SUPERFICIAL**

Las elevadas concentraciones de EPT (principalmente Pb y As) encontradas en suelo superficial de áreas urbanas y que superaron las respectivas  $CR_T$ , indican potenciales riesgos para la salud. Sin embargo, las concentraciones totales de EPT no son el mejor indicador del riesgo que puedan representar, pues cada vez es más reconocido que no todo el contenido de EPT en suelo tiene la capacidad de absorberse en el organismo, o bien, que no todo es biodisponible, por lo que la evaluación de la biodisponibilidad de los EPT en suelo es una práctica cada vez más común en la evaluación de sitios contaminados (Kelley y col., 2002).

Para que un EPT sea biodisponible por vía ingesta, primero deberá ser liberado de la matriz que lo contenga, para que después pueda ser absorbido en el organismo, lo cual involucra que durante su tránsito a través del tracto gastrointestinal deberá disolverse o desorberse. La capacidad de un contaminante para movilizarse en la solución gástrica, se conoce como bioaccesibilidad y es posible evaluarla mediante métodos de extracción *in vitro* que simulan las condiciones fisicoquímicas del proceso de digestión humana (Kelley y col., 2002). Algunos de estos métodos han demostrado ser capaces de estimar la biodisponibilidad de EPT en suelo con una confiabilidad aceptable, este el caso del método desarrollado por el Consorcio de Investigación de Solubilidad/Biodisponibilidad (SBRC, por sus siglas en inglés) que ha demostrado ser un buen estimador de la biodisponibilidad de Pb en suelos (Kelley y col., 2002) y que por ello, se incluyó como un método de referencia para la determinación de la bioaccesibilidad de Pb en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, mismo que fue utilizado en este estudio para determinar la bioaccesibilidad de todos los EPT incluidos en la evaluación de la contaminación de suelos.

Las muestras que se seleccionaron para la evaluación de la bioaccesibilidad fueron aquellas que registraron concentraciones de algún EPT superiores a la correspondiente  $CR_T$  establecida en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. También se consideraron aquellas muestras que fueron obtenidas en puntos de potencial exposición ambiental. Así, se realizó la determinación de la bioaccesibilidad de EPT en 46 muestras de suelo superficial distribuidas en las diferentes áreas urbanas y rurales del área de estudio (**Figura 37**).



**Figura 37.** Localización geográfica de las muestras utilizadas en la prueba de bioaccesibilidad.

Cabe recordar que el método de bioaccesibilidad que se utilizó ha sido reconocido por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 únicamente para evaluar la bioaccesibilidad del Pb, sin embargo se decidió aplicar el mismo método para el resto de los EPT en estudio debido a que se ha sugerido que algunos métodos similares podrían generar resultados confiables dependiendo del EPT de interés (Gron y Andersen, 2003). Así, se recomienda utilizar métodos de bioaccesibilidad simples basados en el ambiente fisicoquímico gástrico (pH ácido) para Pb, As, Hg y Cd debido a los resultados aceptables que se han obtenido cuando se compararon contra métodos *in vivo* (Ruby y col., 1996; Schroder y col., 2003; Gray y col., 2010), y se sugiere que



estos métodos podrían ser útiles para evaluar la bioaccesibilidad de Cu y Zn porque ambos EPT comparten mecanismos de digestión y absorción similares al Pb (Gron y Andersen, 2003). En cuanto al Mn, el método empleado en este estudio se ha utilizado exitosamente para estimar la exposición de poblaciones expuestas a suelo y polvo contaminados con este EPT (Medina, 2008). Por otra parte, el principal interés en incluir la determinación de la bioaccesibilidad en este estudio fue identificar contrastes en los niveles de bioaccesibilidad entre los sitios impactados por diferentes tipos de fuentes.

En la **Tabla 12** se presenta un resumen estadístico de las concentraciones totales y bioaccesibles (expresadas en mg/kg) registradas en la fracción < 250  $\mu\text{m}$  de suelo superficial. Cabe aclarar que las estadísticas mostradas en la **Tabla 12** se obtuvieron sólo para aquellas muestras que registraron concentraciones detectables, por lo que la diferencia observada en el número de muestras entre la concentración total y la bioaccesible se debe a que la concentración de algunos EPT en el extracto final de la prueba de bioaccesibilidad no fue cuantificable. En el **ANEXO 9**, se presentan los resultados de las concentraciones totales y bioaccesibles de cada una de las muestras analizadas.

**Tabla 12.** Resumen estadístico de las concentraciones totales y bioaccesibles de EPT en la fracción < 250  $\mu\text{m}$  de suelo superficial.

Elemento	Concentración total (mg/kg)				Concentración bioaccesible (mg/kg)				CR <sub>T</sub>	% > CR <sub>T</sub>
	N	Mínimo	Máximo	Media	N	Mínimo	Máximo	Media		
<b>As</b>	46	1	1967	298	43	0.7	337	51	22 <sup>a</sup>	37
<b>Pb</b>	46	8	5605	804	46	2	1375	243	400 <sup>a</sup>	15
<b>Hg</b>	43	0.2	304	49	4	1	6	4	23 <sup>a</sup>	0
<b>Cd</b>	43	0.1	49	10	25	2	36	10	37 <sup>a</sup>	0
<b>Cu</b>	46	9	1880	165	30	10	1006	110	1000 <sup>b</sup>	2
<b>Zn</b>	45	34	5576	714	44	8	5386	473	7000 <sup>b</sup>	0
<b>Mn</b>	46	147	1519	643	45	50	604	234	1500 <sup>b</sup>	0

<sup>a</sup> NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004; <sup>b</sup> Niveles de contaminación en suelo para investigación basados en salud establecidos en Australia (Imray y Langley, 2001).

Las concentraciones bioaccesibles se contrastaron con las CR<sub>T</sub> correspondientes, encontrando que solo en el caso del As la concentración bioaccesible media sobrepasó la CR<sub>T</sub>. No obstante, se observó que en el caso del As, 37% de las muestras registraron concentraciones bioaccesibles superiores al valor de referencia, mientras que 15% de las muestras superaron la

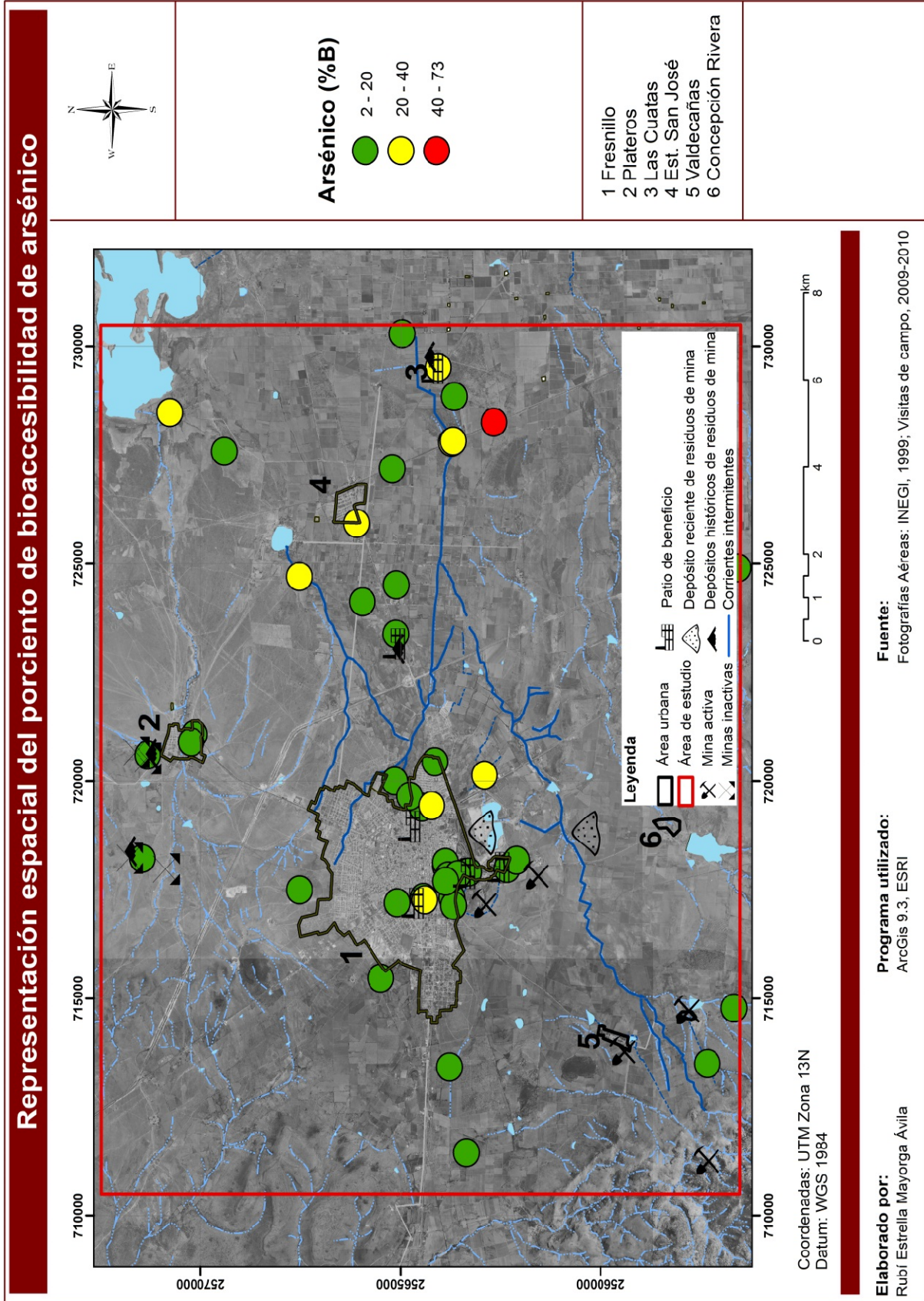
CR<sub>T</sub> de Pb. Otro EPT que presentó concentraciones bioaccesibles superiores a la CR<sub>T</sub> fue el Cu, pero en este caso sólo fue una muestra. En lo que se refiere a las concentraciones bioaccesibles de los demás EPT analizados (Hg, Cd, Zn y Mn) ninguna de las concentraciones bioaccesibles superaron los valores de referencia.

En la **Tabla 13** se presenta un resumen estadístico de los porcentajes de bioaccesibilidad de cada EPT, donde se observan interesantes variaciones en entre las bioaccesibilidades mínimas y máximas en el caso de algunos EPT, pero para una mejor comprensión de estas variaciones en función del sitio de muestreo, se generaron mapas de puntos (**Figuras 38 a 44**) para representar la distribución espacial de las bioaccesibilidades de cada EPT. Las bioaccesibilidades de cada EPT se agruparon en clases de bioaccesibilidad baja (<20%), bioaccesibilidad media (20 a 40%) y bioaccesibilidad alta (>40%), categorización que se realizó tomando como valor de referencia la biodisponibilidad media de Pb de 30%, preestablecida por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, 1999).

**Tabla 13.** Resumen estadístico del porcentaje bioaccesible de EPT en suelo superficial.

Elemento	N	Mínimo	Máximo	Media	Mediana	Desv. Est.
<b>As</b>	43	2	73	16	15	12
<b>Pb</b>	46	7	56	29	27	13
<b>Hg</b>	4	1	19	6	2	9
<b>Cd</b>	25	33	77	52	50	13
<b>Cu</b>	30	18	55	35	34	11
<b>Zn</b>	44	12	97	53	54	18
<b>Mn</b>	45	7	68	39	37	13

Los resultados de bioaccesibilidad de As en suelo superficial, variaron de 2 a 73%, pero como puede observarse en la **Figura 38**, sólo una muestra obtenida del área de Las Cuatas presentó una alta bioaccesibilidad (73 %), mientras que las bioaccesibilidades bajas se distribuyeron en toda el área de estudio, tanto en zonas rurales como urbanas, incluyendo aquellas del área de referencia también. Sólo siete muestras presentaron bioaccesibilidades medias, de las cuales cinco se localizan en zonas rurales al E del sitio de Estudio, dos del área de Las Cuatas, otras dos en las cercanías de Estación San José y otra en las proximidades de Laguna de Santa Ana. Otras tres muestras con porcentaje medio de bioaccesibilidad de As se encuentran en zonas urbanas de Fresnillo y destacan por estar cercanas a las haciendas de beneficio antiguas y/o a los residuos de mina actuales.

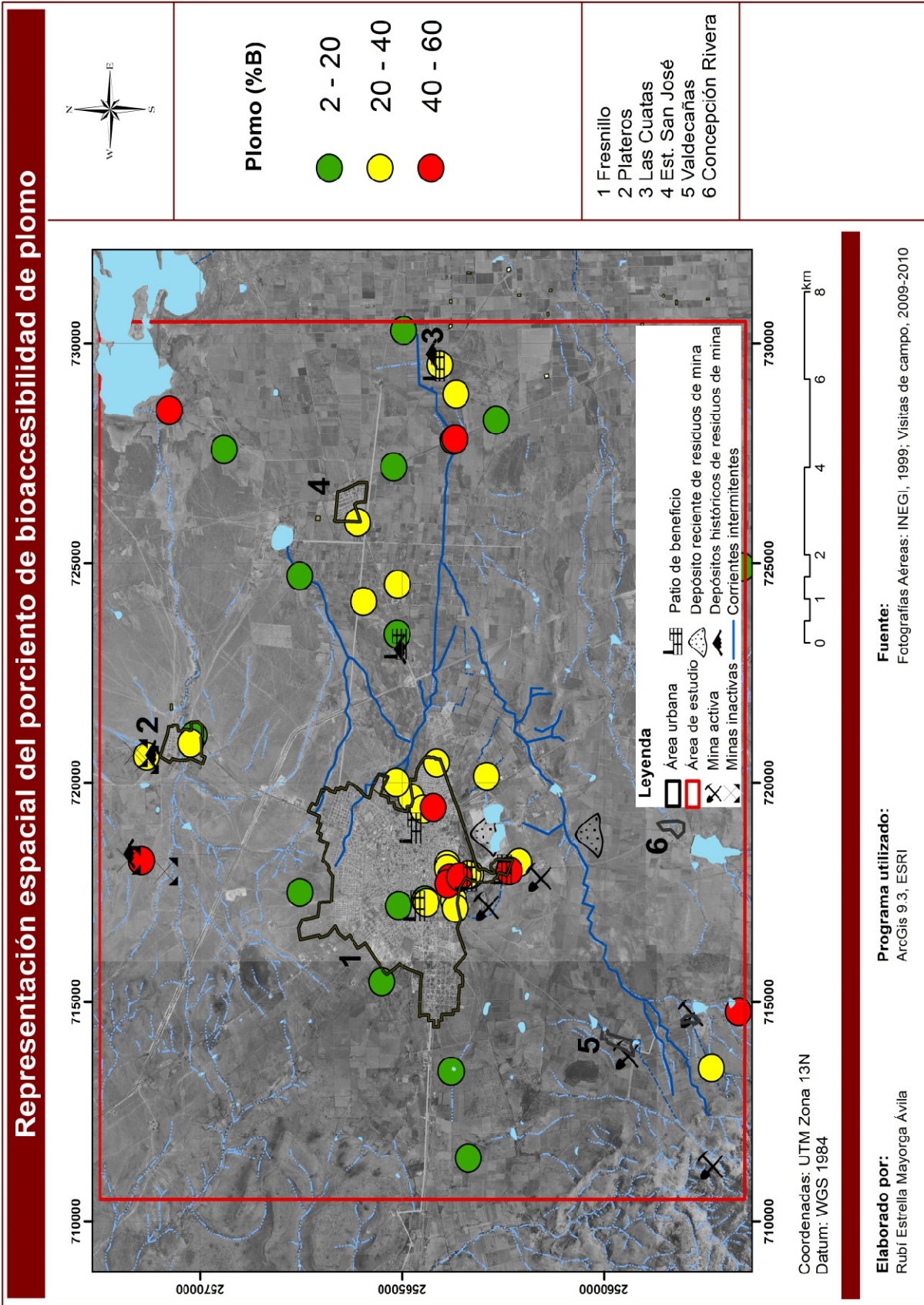


**Figura 38.** Variación espacial de bioaccesibilidad de As (%) en suelo superficial

El intervalo de bioaccesibilidad de Pb se presentó de 7 a 56% y como se aprecia en la **Figura 39**, los valores bajos se ubican preferentemente en zonas rurales, pues sólo dos muestras se localizan en zonas urbanas. En cuanto a las bioaccesibilidades medias de Pb, se observan cercanas de los residuos de mina y/o en las ex-haciendas de beneficio, tanto en zonas rurales como urbanas. Fueron once muestras que presentaron bioaccesibilidades de Pb altas, y éstas se encontraron principalmente en áreas urbanas, y aquellas provenientes de áreas rurales, generalmente se ubicaron en las cercanías de depósitos de residuos históricos.

Sólo cuatro muestras presentaron bioaccesibilidades de Hg cuantificables (**Figura 40**) ya que las demás muestras registraron concentraciones en el extracto final por debajo del límite de detección del método. Las bioaccesibilidades registradas fueron bajas (1 a 19%) y se registraron principalmente en los sitios donde se llevó a cabo el proceso de beneficio con azogue o el reprocesamiento de jales de amalgamación, una en la ahora área urbana de Fresnillo, otra en La Haciendita y dos más en Las Cuatas, de las cuales fue en la muestra de La Haciendita donde se registró la mayor bioaccesibilidad de Hg encontrada en el sitio de estudio.

En cuanto al Cd, se presentaron bioaccesibilidades en un intervalo de 33 a 77% lo que correspondería a niveles medios a altos (**Figura 41**). El Cd fue de los EPT que presentaron mayor porcentaje de bioaccesibilidad en el sitio de estudio, después del Zn. Las muestras con bioaccesibilidades medias se localizaron tanto en lugares urbanos como rurales. Es importante recalcar que varias de estas muestras se encuentran en parques recreativos y en áreas agrícolas. En tanto que, las muestras con porcentajes altos de bioaccesibilidad de Cd se localizan en los sitios donde se encuentran los residuos de mina históricos, donde se registraron bioaccesibilidades hasta por encima del 60%, e igualmente se registraron en áreas urbanas y rurales. Cabe resaltar que en el caso del Cd, sólo 25 muestras presentaron concentraciones cuantificables en el extracto final de la prueba de bioaccesibilidad, las cuales se observaron claramente asociadas a las diferentes fuentes identificadas en el área de estudio, mientras que el resto de muestras provenían principalmente de áreas rurales del margen E del área de estudio que incluye al área de referencia.



**Figura 39.** Variación espacial de bioaccesibilidad de Pb (%) en suelo superficial

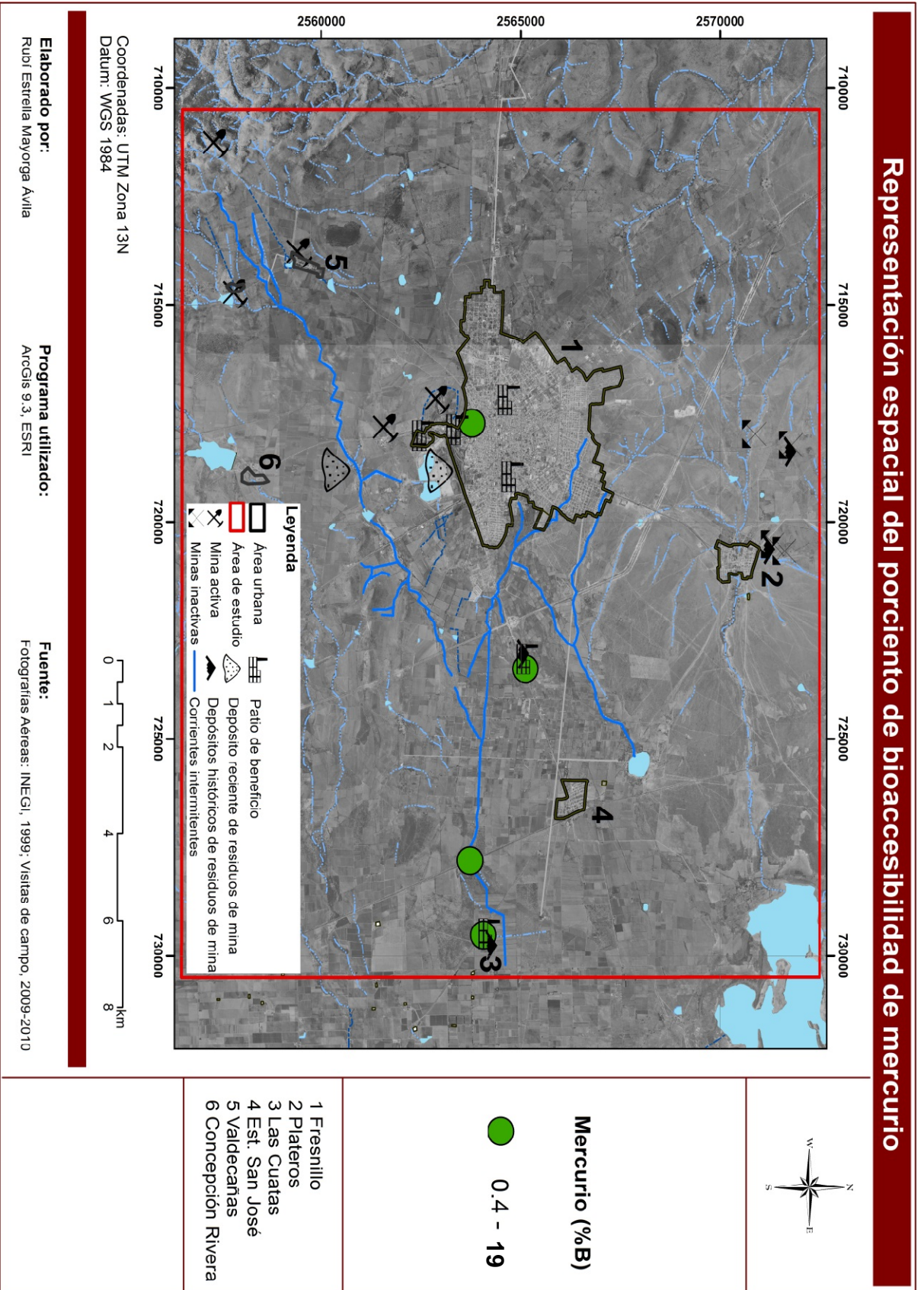
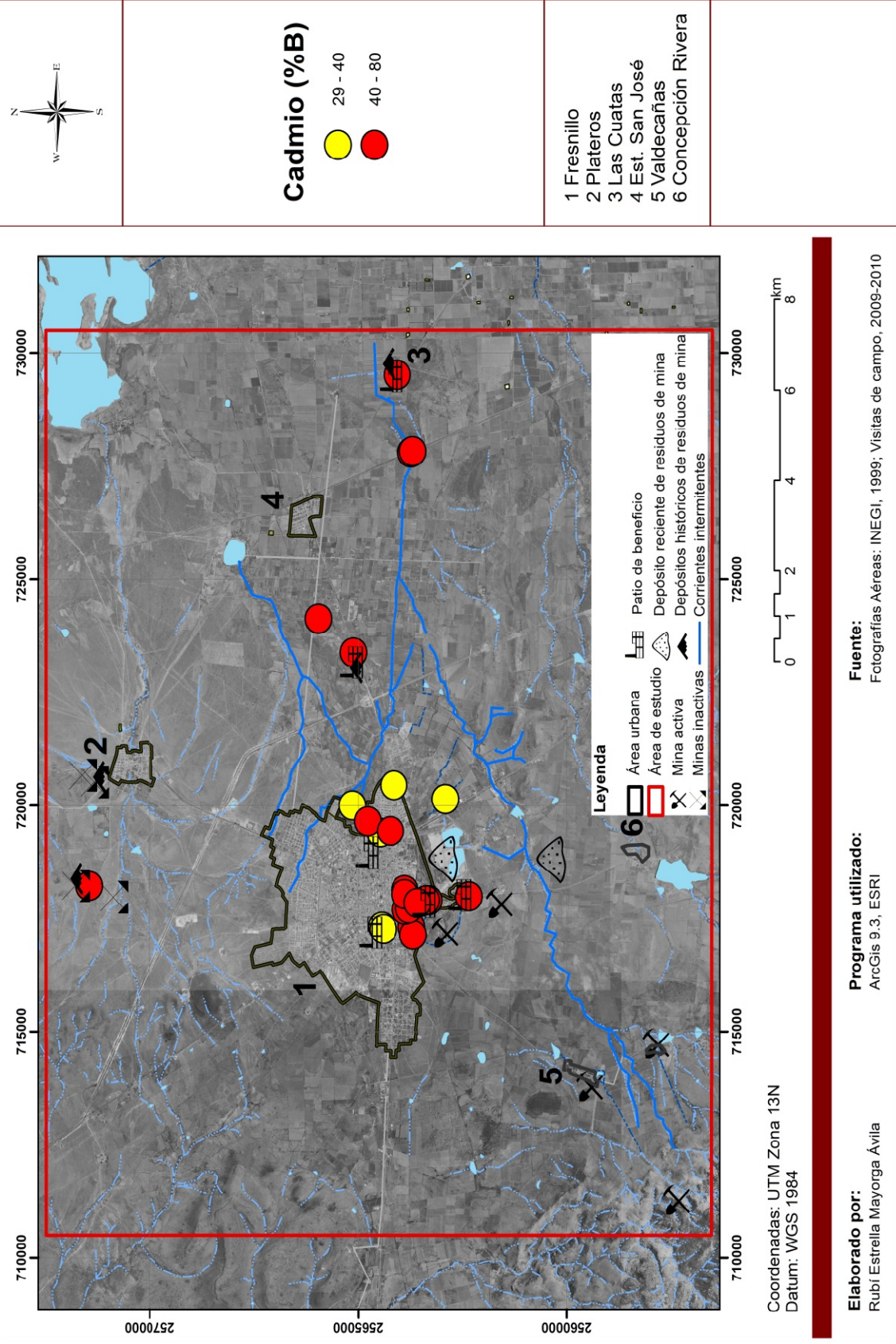


Figura 40. Variación espacial de la bioaccesibilidad de Hg (%) en suelo superficial.

**Representación espacial del porcentaje de bioaccesibilidad de cadmio**



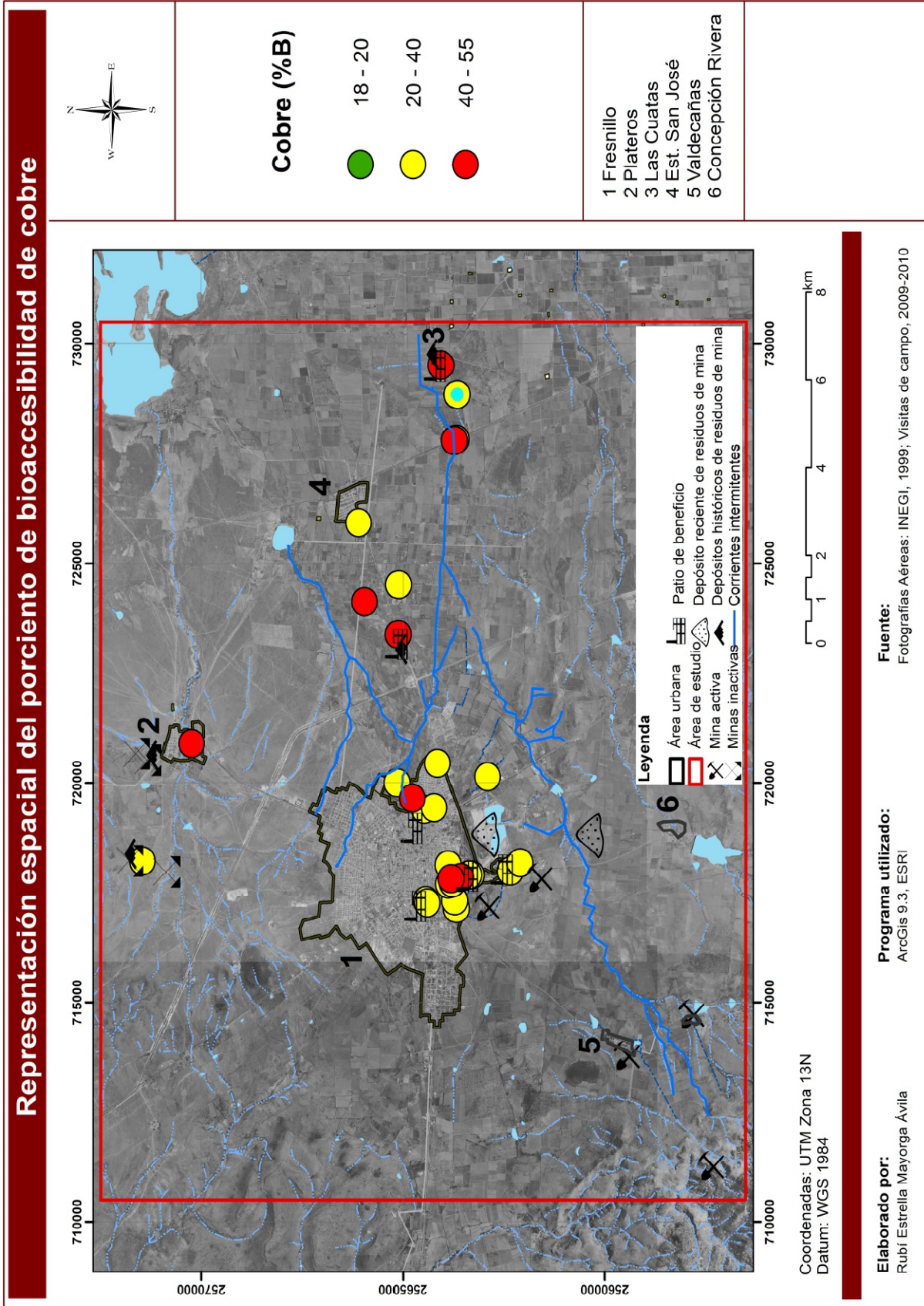
**Figura 41.** Variación espacial de bioaccesibilidad de Cd (%) en suelo superficial

Para el Cu (**Figura 42**), sólo una muestra registró un porcentaje de bioaccesibilidad bajo (18%) que se localizó en el área urbana de Fresnillo, mientras que las demás muestras presentaron de bioaccesibilidades medias a altas. Las muestras de bioaccesibilidad media se encuentran en zonas urbanas y rurales del área de estudio y su distribución sugiere una relación con la ubicación de las diferentes fuentes de contaminación. Dos de las muestras con bioaccesibilidad alta se registraron en puntos muy cercanos a los residuos ubicados en La Haciendita y en Las Cuatas, y el resto de estas muestras están claramente asociadas a las áreas donde se llevó a cabo la actividad de patio de beneficio de minerales.

En cuanto al Zn (**Figura 43**), resultó ser el EPT con la bioaccesibilidad promedio más alta (media= 53%) con un intervalo de de 12 al 97%. Sólo dos muestras presentaron bioaccesibilidades bajas de Zn, una de ellas en el área de referencia y la otra cercana a la comunidad Laguna Seca. Las muestras con bioaccesibilidades medias se encuentran preferentemente en zonas rurales al E del área de estudio y sólo una muestra se ubicó en el margen N del área urbana de la cabecera municipal. Las bioaccesibilidades altas predominan en el sitio de estudio, incluso en el área de referencia donde se encontró una muestra que presentó una bioaccesibilidad de Zn de 85%, comparable con las bioaccesibilidades registradas en áreas identificadas como impactadas, donde las bioaccesibilidades variaron de 51 al 97%.

Por último, las bioaccesibilidades de Mn variaron en un intervalo de 7 a 68%. Como puede observarse en la **Figura 44**, sólo una muestra presentó bioaccesibilidad baja, que se localiza al SW del área de estudio, en las faldas del cerro Altamira. En cuanto a las bioaccesibilidades medias y bajas se encuentran tanto en zonas rurales como urbanas de todo el polígono. Se analizaron dos muestras que se ubicaron en el área de referencia, de las cuales, una presentó bioaccesibilidad media y la otra bioaccesibilidad alta. Los resultados en las muestras que se encuentran cercanas a fuentes de contaminación mostraron un patrón de dispersión diferenciado, pues en los residuos que se localizan en La Haciendita y en Las Cuatas mostraron bioaccesibilidades medias y en los residuos abandonados de Plateros las bioaccesibilidades fueron altas.





**Figura 42.** Variación espacial de bioaccesibilidad de Cu (%) en suelo superficial

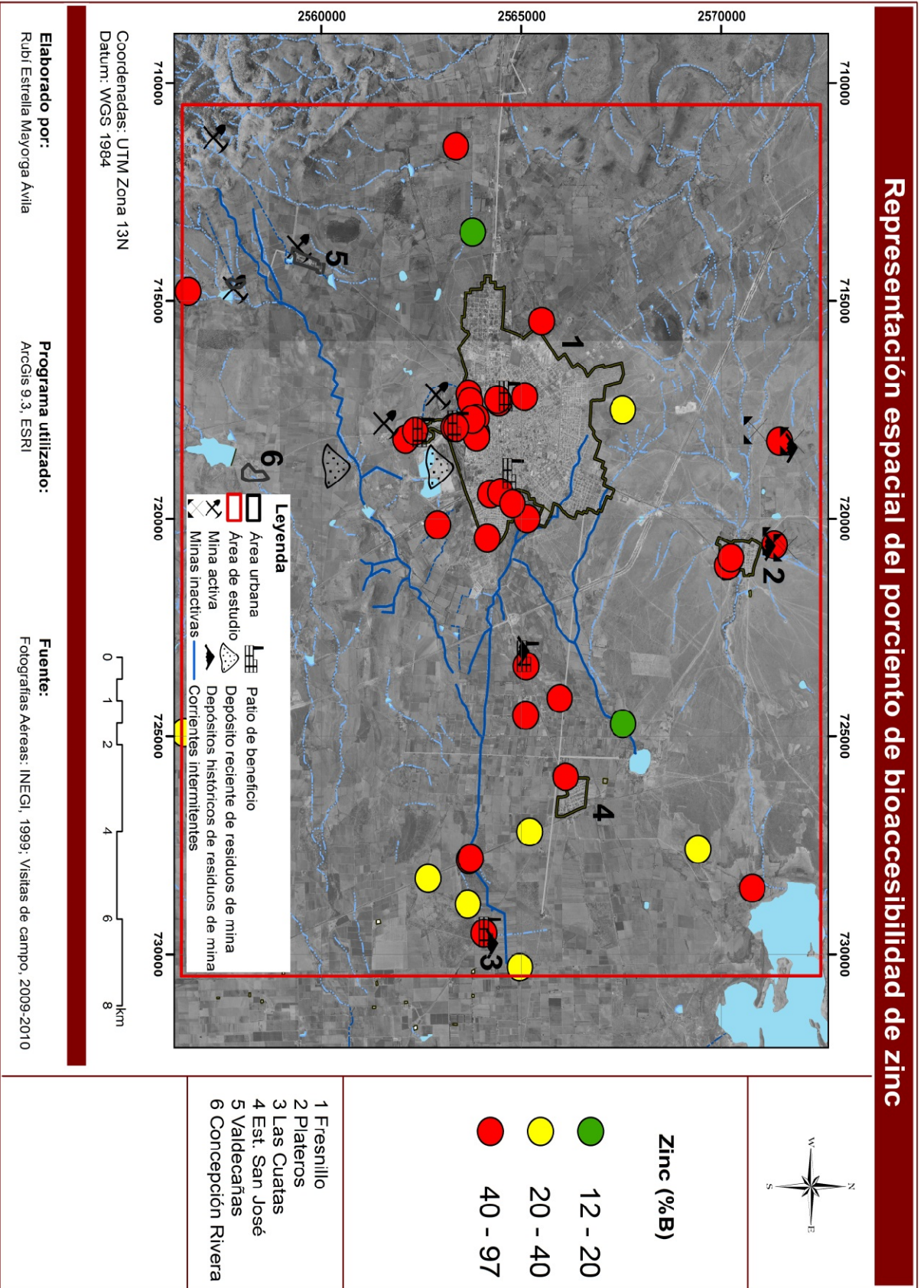
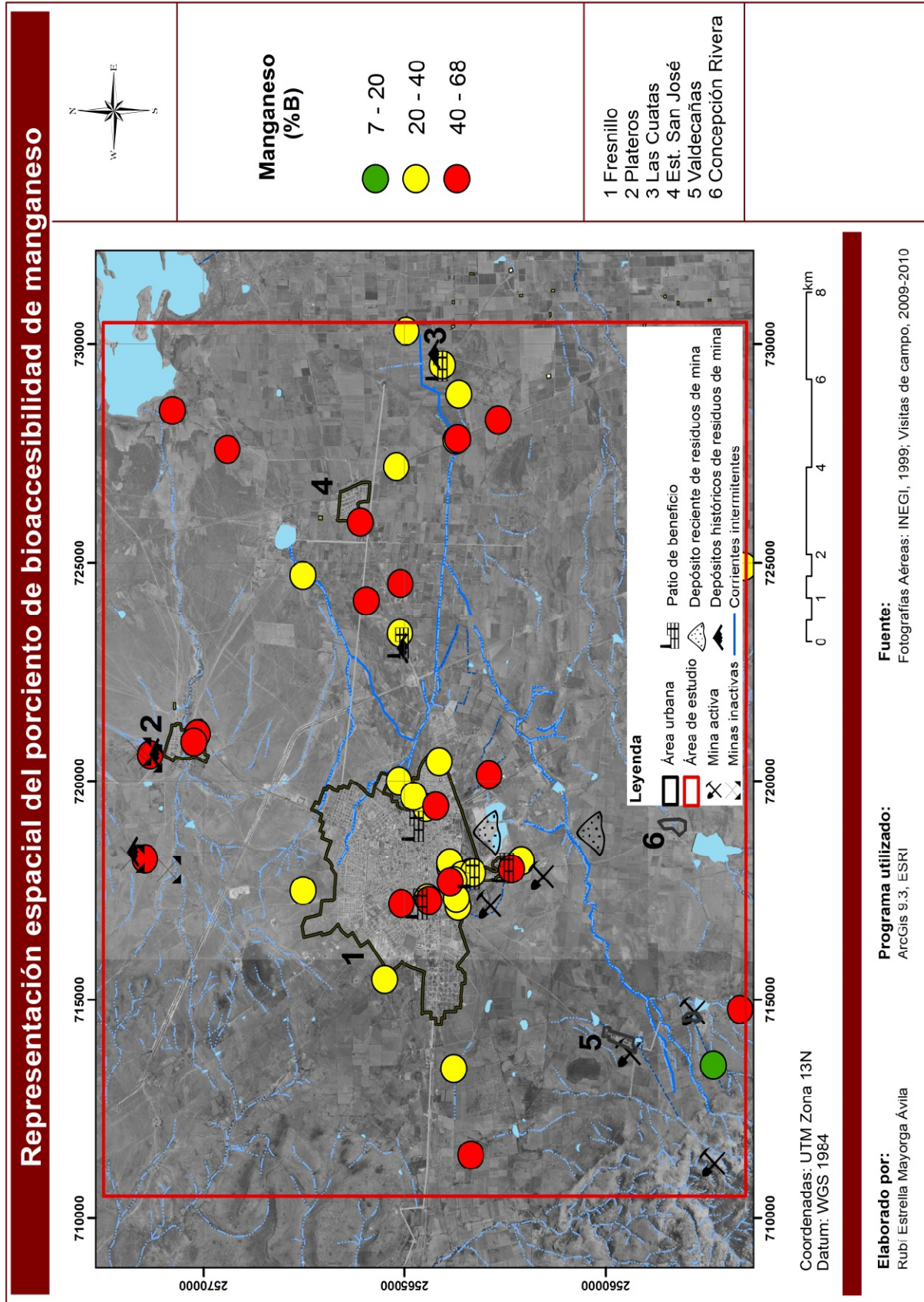


Figura 43. Variación espacial de la bioaccesibilidad de Zn (%) en suelo superficial.



**Figura 44.** Variación espacial de bioaccesibilidad de Mn (%) en suelo superficial

La bioaccesibilidad de metales y metaloides en suelo depende principalmente de la especie o forma química en que se presenta el elemento de interés, y de las condiciones del medio en segundo término (Kelley y col., 2002). A pesar de que en la presente investigación no se realizó la identificación de las fases minerales portadoras de EPT presentes en suelo superficial, se llevó a cabo la revisión bibliográfica con la finalidad de proponer cuales especies serían las predominantes en el sitio de estudio de acuerdo a las bioaccesibilidades registradas y a la naturaleza de las fuentes de contaminación. No obstante, se debe reconocer que en la actualidad la información disponible sobre la influencia de la mineralogía de suelos contaminados en la biodisponibilidad o bioaccesibilidad de EPT se ha estudiado con mayor detalle para el caso del Pb y As, y muy poco para el caso de Cd y Hg, mientras que en los casos de Cu, Zn y Mn la información es aún más escasa.

Se ha reportado que las biodisponibilidades de EPT en suelos de sitios mineros pueden ser significativamente menores en comparación con suelos impactados por otras fuentes, como son los procesos metalúrgicos de fundición (Steele y col., 1990; Gasser y col., 1996; Rieuwerts y col., 2000). Esto debido principalmente a las diferencias en las especies o compuestos portadores de los metales comúnmente encontrados en sitios mineros donde es común la presencia de sulfuros metálicos, a los cuales se atribuye una baja biodisponibilidad, mientras que en suelos contaminados por actividades de fundición, los metales se presentan comúnmente como óxidos o sulfatos, los cuales son más biodisponibles que los sulfuros (Ruby, 1999). No existen registros documentales sobre la aplicación de métodos de fundición en el área de estudio, por lo que la discusión sobre las posibles especies químicas que controlan la bioaccesibilidad de los EPT se centra en la suposición de que las fases minerales originales que se dispersaron al ambiente procedían de los minerales de mena y de ganga del yacimiento explotado, y en el caso del Hg, del azogue (Hg<sup>0</sup>) empleado en el método de amalgamación.

La descripción mineralógica del yacimiento del Distrito Fresnillo (ver sección 3.9) señala la presencia de una amplia variedad de sulfuros metálicos y sulfosales como los minerales de mena de mayor importancia, sin embargo, esta descripción se refiere a la zona de sulfuros del yacimiento, que ha sido de interés económico desde hace al menos 50 años a la fecha. Sin embargo, poco se sabe sobre la mineralogía de la zona oxidada (la fracción más superficial del yacimiento), y que fue seguramente explotada durante los primeros periodos de minería cuando se aplicó el beneficio por amalgamación, pues es donde se presentaban los minerales de los metales de interés económico apropiados para ser recuperados con azogue (Sonneschmid, 1983) mientras que el resto de los metales considerados en ese entonces como impurezas (Fe,

Pb, As, Cd, Cu, Zn) generalmente se presentan en una amplia variedad de fases oxidadas (Minceva-Stefanova, 2001; Leverett y col., 2003).

De acuerdo a lo anterior, es posible considerar que a lo largo de la explotación minera en el área de estudio, una amplia variedad de formas químicas de EPT se han liberado al ambiente, desde fases oxidadas (de alta biodisponibilidad) durante las primeras etapas de la minería hasta sulfuros metálicos (de baja biodisponibilidad) durante el periodo de explotación más reciente. Además, se debe tener en cuenta que la biodisponibilidad de los suelos contaminados con sulfuros metálicos tiende a incrementarse con respecto al tiempo de exposición a las condiciones de intemperie debido a la alteración (oxidación) que sufrirán éstos minerales en las condiciones oxidantes de la superficie terrestre, propiciando la formación de minerales secundarios oxidados que presentan una mayor biodisponibilidad (Kelley y col., 2002). Por lo tanto, sería razonable esperar que los EPT analizados en suelo superficial se distribuyan en una compleja mezcla de fases minerales, tanto primarias como secundarias, no obstante, a partir de los resultados de bioaccesibilidad, es posible inferir cuales fases serían las más probables de encontrar en los suelos del área de estudio.

En suelos impactados por la explotación histórica de un yacimiento polimetálico, se reportó una bioaccesibilidad promedio de As similar a la registrada en este estudio, donde se encontró que las especies predominantes de As correspondían a fases secundarias tipo arseniatos férricos que se formaron a partir de la alteración de arsenopirita o provenían de residuos generados durante la explotación de la zona oxidada (Razo y col., 2006). Estas fases primarias y secundarias de As, tendrían una alta probabilidad de presentarse en los suelos impactados del Distrito Minero Fresnillo debido a la presencia de arsenopirita como la principal fase mineral portadora de As en la zona de sulfuros del yacimiento explotado (SEMIP, 1991; SGM, 2006), además de que los minerales tipo arseniatos comúnmente se encuentran en las zonas oxidadas de yacimientos polimetálicos (Minceva-Stefanova, 2001; Clara y Magalhães, 2002). Por lo tanto, el amplio intervalo de bioaccesibilidades de As que se identificó (2%-73%) podría deberse a la aportación diferenciada de las fuentes en la contaminación de suelo, así las bioaccesibilidades más bajas corresponderían a suelos que contienen arsenopirita no alterada o poco alterada como principal fase portadora de As, mientras que las bioaccesibilidades más elevadas se asociarían a suelos que contienen una mayor proporción de fases secundarias (oxidadas) de As, lo que además explicaría las menores bioaccesibilidades observadas en suelos cercanos a los depósitos de residuos recientes, y las bioaccesibilidades más altas en suelos impactados por residuos históricos.

Un aspecto relevante para el área de estudio es la elevada bioaccesibilidad de Pb que se registró en suelos (promedio= 29%). En algunos sitios mineros de México, donde se han explotado yacimientos polimetálicos bajo condiciones climáticas similares a las del sitio de estudio, también se han reportado elevadas bioaccesibilidades de Pb en suelo (Razo y col., 2005; Jiménez Arévalo, 2010). Una posible explicación del relativo incremento de la bioaccesibilidad de Pb en este tipo de sitios, sería que la principal fase primaria portadora de Pb, la galena (PbS) al oxidarse en las condiciones alcalinas de suelos ricos en carbonatos, puede formar fases de plomo como  $\text{PbSO}_4$  y  $\text{PbCO}_3$  (Lara y col., 2011), las cuales son mucho más bioaccesibles que la galena (Ruby y col., 1999). Fases minerales similares a los productos de alteración de la galena se pueden encontrar en la zona oxidada de este tipo de yacimientos (Ostergren y col., 1999). Por consiguiente, una elevada bioaccesibilidad de Pb podría deberse tanto a la influencia de los residuos recientes como a la de los históricos, lo cual podría explicar que la distribución de bioaccesibilidades medias y altas en el sitio de estudio ocurrió indistintamente del tipo de fuente.

Las menores biodisponibilidades o bioaccesibilidades por ingesta de Hg se han relacionado con la presencia de  $\text{Hg}^0$  (<0.01%) o de  $\text{HgS}$  (<1%), en contraste, las especies orgánicas de Hg llegan a absorberse hasta más del 90% por la misma vía (Kelley y col. 2002). Por lo tanto, es probable que las fases portadoras de Hg predominantes en los suelos que registraron bioaccesibilidad de este EPT sean compuestos con solubilidades intermedias, como son  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$  y  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Zagury y col., 2008). Aunque cabe recordar que la mayoría de las muestras analizadas presentaron concentraciones de Hg no detectables en el extracto final de la prueba de bioaccesibilidad, lo cual indicaría la presencia de especies de Hg muy poco solubles, por lo que no es posible descartar que en estos suelos abunden las especies de Hg de bajas biodisponibilidades, como sería el  $\text{HgS}$ . Es importante mencionar que la especie de Hg originalmente introducida en el sitio ( $\text{Hg}^0$ ) seguramente sufrió una redistribución hacia otras fases más biodisponibles durante el proceso de amalgamación y durante el tiempo que haya permanecido expuesto a condiciones de intemperie (Lacerda y Salomons, 1999) o durante el reprocesamiento de los residuos (Ogura y col., 2003), explicando así, el motivo por el que las bioaccesibilidades más elevadas se registraron en suelos evidentemente impactados por los procesos de amalgamación y por el reprocesamiento de sus residuos.

En el caso de Cd, Zn y Cu, sus amplios rangos de bioaccesibilidad seguramente también se deben tanto a la composición mineralógica de los diferentes tipos de minerales procesados como a los procesos de alteración que hayan sufrido las fases portadoras originalmente

liberadas al suelo. Es poca la información que se ha documentado acerca de las especies minerales predominantes de Cd, Cu y Zn en suelos con bioaccesibilidades bajas, medias o altas, no obstante es posible suponer que al igual que en los casos anteriores, las fases oxidadas serían las responsables de contribuir con una mayor bioaccesibilidad de estos EPT.

Las bioaccesibilidades de Mn fueron similares a las reportadas por en un sitio contaminado por óxidos y carbonatos de este EPT (Medina, 2008), por lo que se podría inferir que estas formas químicas portadoras de Mn son las predominantes en los suelos del área de estudio, principalmente el óxido de Mn ( $MnO_2$ ) pues es el compuesto de Mn natural más comúnmente encontrado en suelos (Kabata-Pendias, 2011), además de que se ha reportado su presencia en la composición mineralógica del yacimiento explotado (SEMIP, 1991).

## **8.2 DISTRIBUCIÓN DE EPT EN SEDIMENTO DE CAUCES Y TANQUES DE ALMACENAMIENTO**

Con la finalidad de evaluar la contribución del transporte a través de las corrientes hídricas superficiales que sugirieron los mapas de iso-concentración como mecanismo de dispersión de EPT, se realizó el análisis de 18 muestras en sedimentos, de las cuales 6 muestras se obtuvieron de cauces intermitentes y el resto de bordos o tanques de almacenamiento del sitio de estudio (**Figura 24**). En la **Tabla 14** se presenta un resumen estadístico de los resultados de este análisis, en el cual se incluyeron los mismos EPT que en suelo superficial. En el **ANEXO 10** se presentan las concentraciones de EPT en estas muestras analizadas, así como su localización geográfica.

Es importante mencionar, que los muestreos de sedimentos y agua superficial se realizaron a finales de temporada de estiaje, y ya habían ocurrido algunas lluvias, por lo que algunos cauces llevaban flujo de agua. Sin embargo, debido a las condiciones climáticas del área de estudio, algunas corrientes intermitentes también se encontraron secas durante el muestreo, debido a la rápida evaporación de los mismos. Las muestras se tomaron de la parte más accesible del cauce o del tanque de almacenamiento.

Las muestras de sedimento se recolectaron sobre los dos arroyos principales que drenan la cabecera municipal (Arroyo Prieto y Arroyo Laguna Seca), en arroyos que cruzan las comunidades dentro del área de estudio y en cauces de otros arroyos de áreas rurales, así como en muestras de referencia ubicadas aguas arriba de las fuentes de contaminación.

**Tabla 14.** Resumen estadístico de las concentraciones totales recuperables de EPT en sedimentos de arroyos y tanques de almacenamiento.

Elemento	N	Mínimo	Máximo	Media	Mediana	Desviación estándar.
		(mg/kg)				
<b>Cauces</b>						
As	6	7	152	67	60	53
Pb	6	23	345	121	67	126
Hg	6	0.002	20	4	0.3	8
Cd	6	0.2	5	3	3	1
Cu	6	22	77	40	27	23
Zn	6	105	426	259	238	125
Mn	6	50	271	119	91	84
<b>Bordos</b>						
As	12	6	176	29	11	48
Pb	11	3	425	63	31	121
Hg	12	0.002	37	3	0.3	11
Cd	4	0.2	6	1	0.2	2
Cu	12	7	117	24	15	30
Zn	12	94	1135	340	257	279
Mn	12	18	349	75	50	89

En primer término se debe resaltar que las concentraciones en sedimentos de todos los EPT analizados resultaron relativamente bajas en comparación con las concentraciones encontradas en las muestras de suelo superficial. No obstante, al comparar las concentraciones medias con las concentraciones medianas en sedimento, es posible observar que, con excepción del Cd, las concentraciones de cada elemento se encuentran sesgadas positivamente debido a la influencia de las concentraciones máximas registradas, como se puede apreciar también el intervalo entre valores máximos y mínimos, que es muy amplio. Esta diferencia entre concentraciones mínimas y máximas es más evidente en el Hg y Pb, pues sus valores máximos son más de 100 veces mayores que los mínimos, lo que confirmaría que el transporte de EPT a través de las corrientes superficiales tiene una contribución en la dispersión de contaminantes.

No obstante, los resultados de la evaluación de sedimentos en el área de estudio, no evidencian una situación similar a otros sitios en donde el transporte fluvial de partículas de residuos mineros a través de ríos o arroyos ha causado un alto grado de contaminación de sedimentos por varios kilómetros aguas debajo de las fuentes (Leblanc y col., 2000; Jung, 2001), impactando no sólo los cauces de ríos o arroyos, si no también suelos aledaños por desbordamientos o en áreas de descarga de las corrientes, incluso en regiones de clima

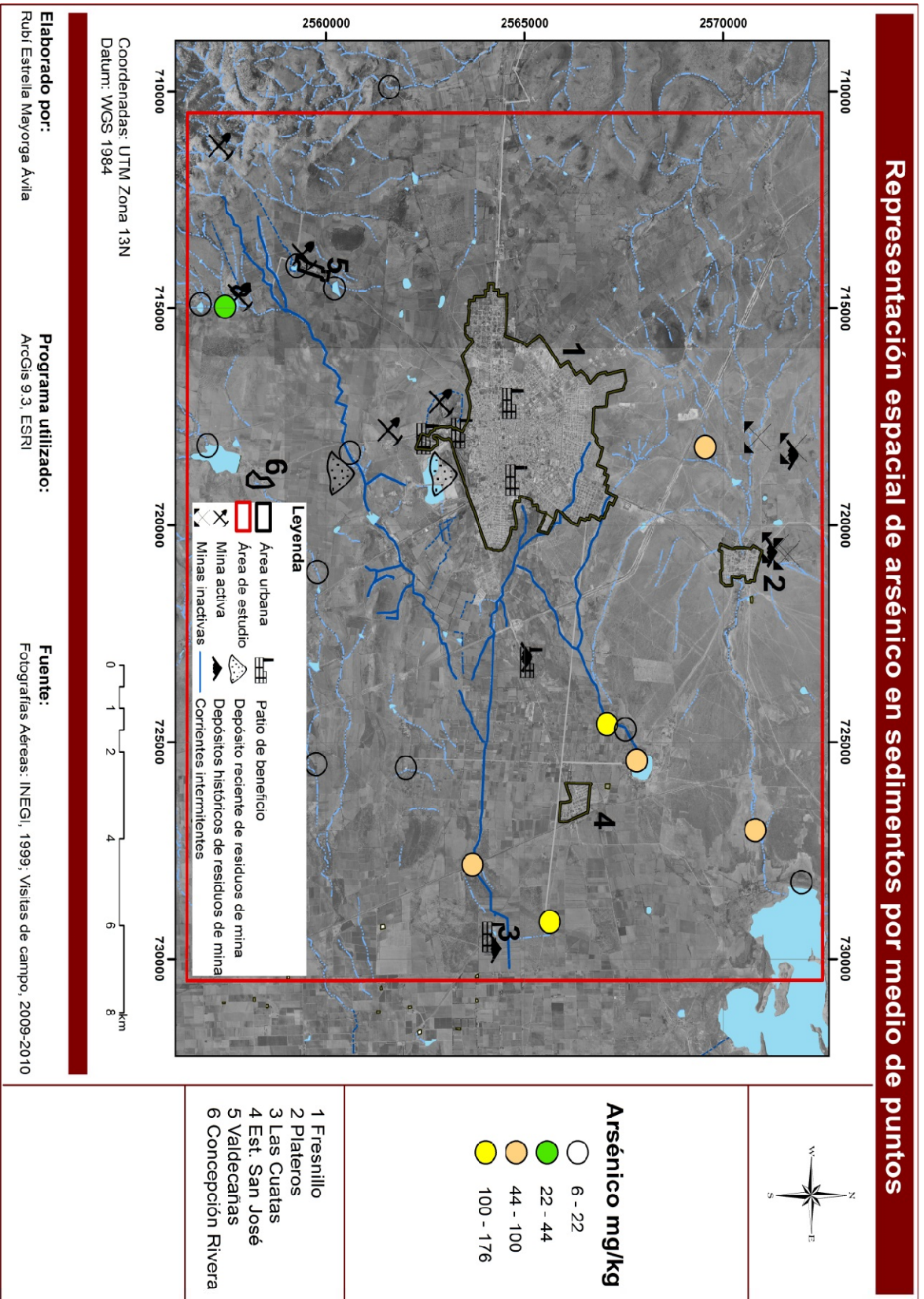


semiárido donde las corrientes superficiales presentan un régimen intermitente (Razo y col., 2004). No obstante, se debe tener en cuenta que existen indicios sobre la importante contribución del arrastre fluvial en la dispersión de EPT en el área de estudio, como lo son las operaciones metalúrgicas en La Haciendita y Las Cuatas, en donde se reprocesaron residuos que fueron transportados fluvialmente hacia las áreas de menor altitud del E.

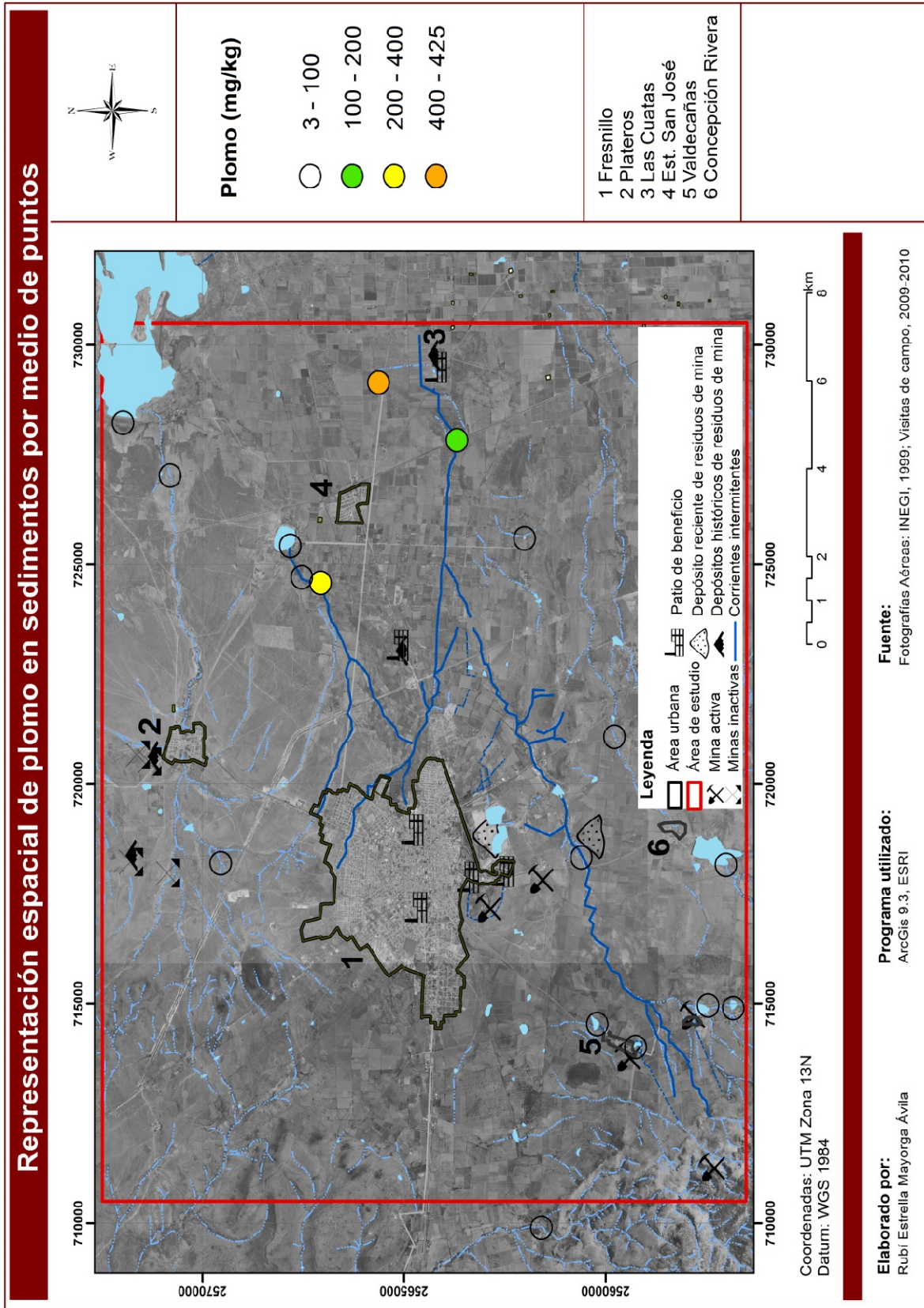
Mediante mapas de puntos, se realizó la representación espacial de las concentraciones encontradas en los sedimentos muestreados (**Figuras 45 a 51**). Para establecer las clases de concentración en los mapas de sedimentos, se tomaron en cuenta los mismos intervalos que para los mapas de suelo superficial, con el objetivo de comparar visualmente el comportamiento entre estos medios.

En general, los mapas muestran para todos los EPT que las concentraciones más bajas se registraron en el extremo SO del área de estudio, mientras que las concentraciones más elevadas se presentaron comúnmente en las áreas donde desembocan la mayoría de las corrientes superficiales. Concretamente, las concentraciones más altas de EPT (a excepción de Cd y Mn) se encontraron en la parte E del sitio de estudio, específicamente en la comunidad Pardillo, en una muestra que se recolectó en un bordo de agua superficial. En cuanto al Cd, la concentración más alta se encontró en la comunidad de M. Sosa, en una corriente de agua superficial cercana al arroyo Prieto. Para el Mn, su concentración máxima se obtuvo en la comunidad El Sacrificio, esta muestra se tomó en un afluente aproximadamente a 2 kilómetros aguas abajo de la Presa Rivera.

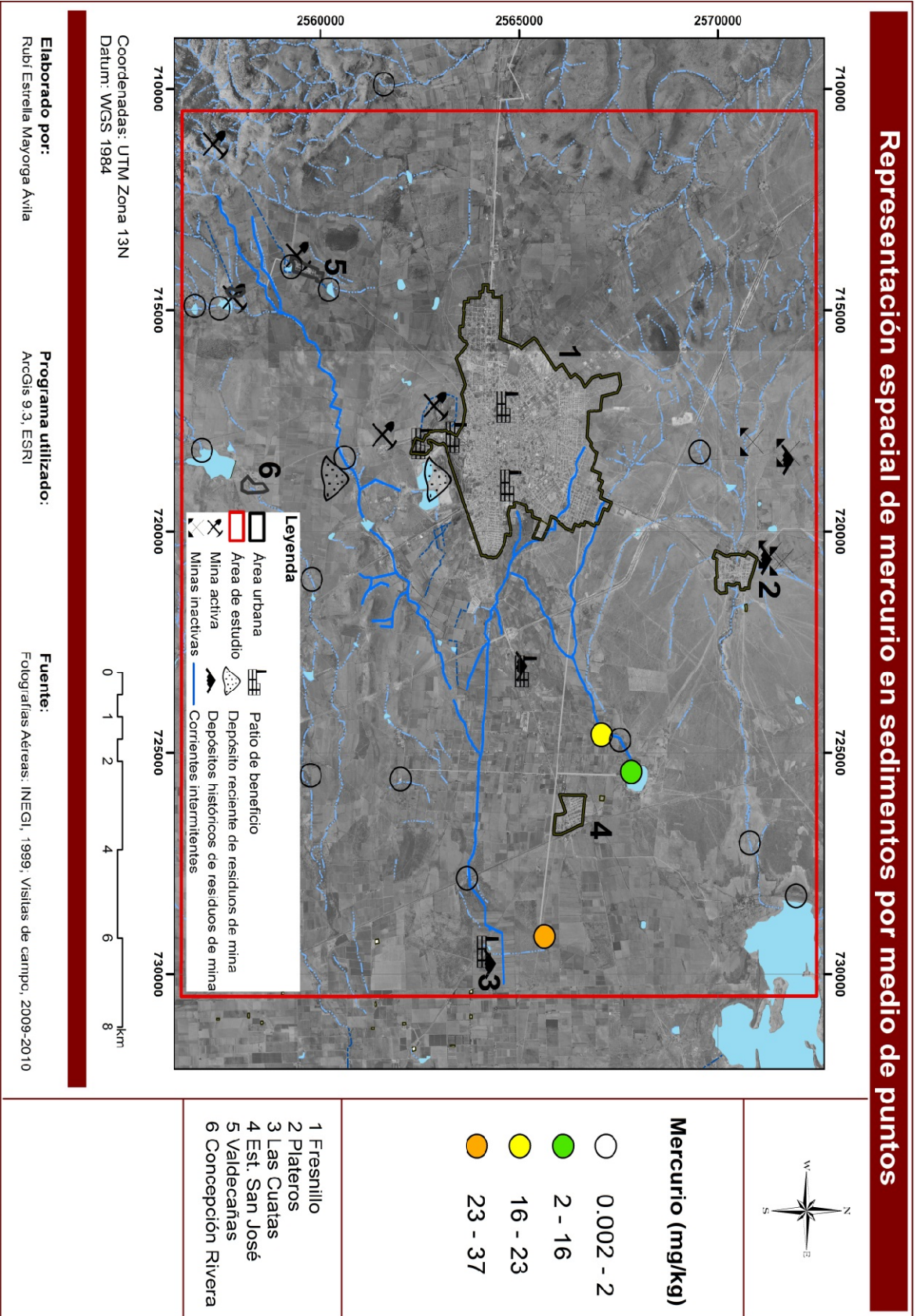
Las distribuciones de concentraciones de EPT en sedimentos que mostraron los mapas de puntos, respaldan la contribución de la dispersión a través del transporte fluvial, pues consistentemente se encontraron las concentraciones de EPT más bajas aguas arriba de las fuentes de contaminación más relevantes, mientras que las concentraciones más elevadas de la mayoría de los EPT se registraron aguas abajo de las fuentes. No obstante, en algunos casos también se registraron concentraciones anómalas en las partes altas de la red de drenaje hídrico, como ocurrió en una muestra recolectada en la comunidad Saucito del Poleo, la cual presentó una concentración superior 22 mg/kg de As. Esta muestra se recolectó en un punto cercano al lugar donde se realizan actividades de minería en la misma comunidad, por lo que es probable que ocurriera la dispersión de partículas hacia sedimentos del lugar, sugiriendo que sin las medidas de prevención correctas en las actividades mineras que recién iniciaron en este sitio, las concentraciones de EPT en el área podrían incrementarse.



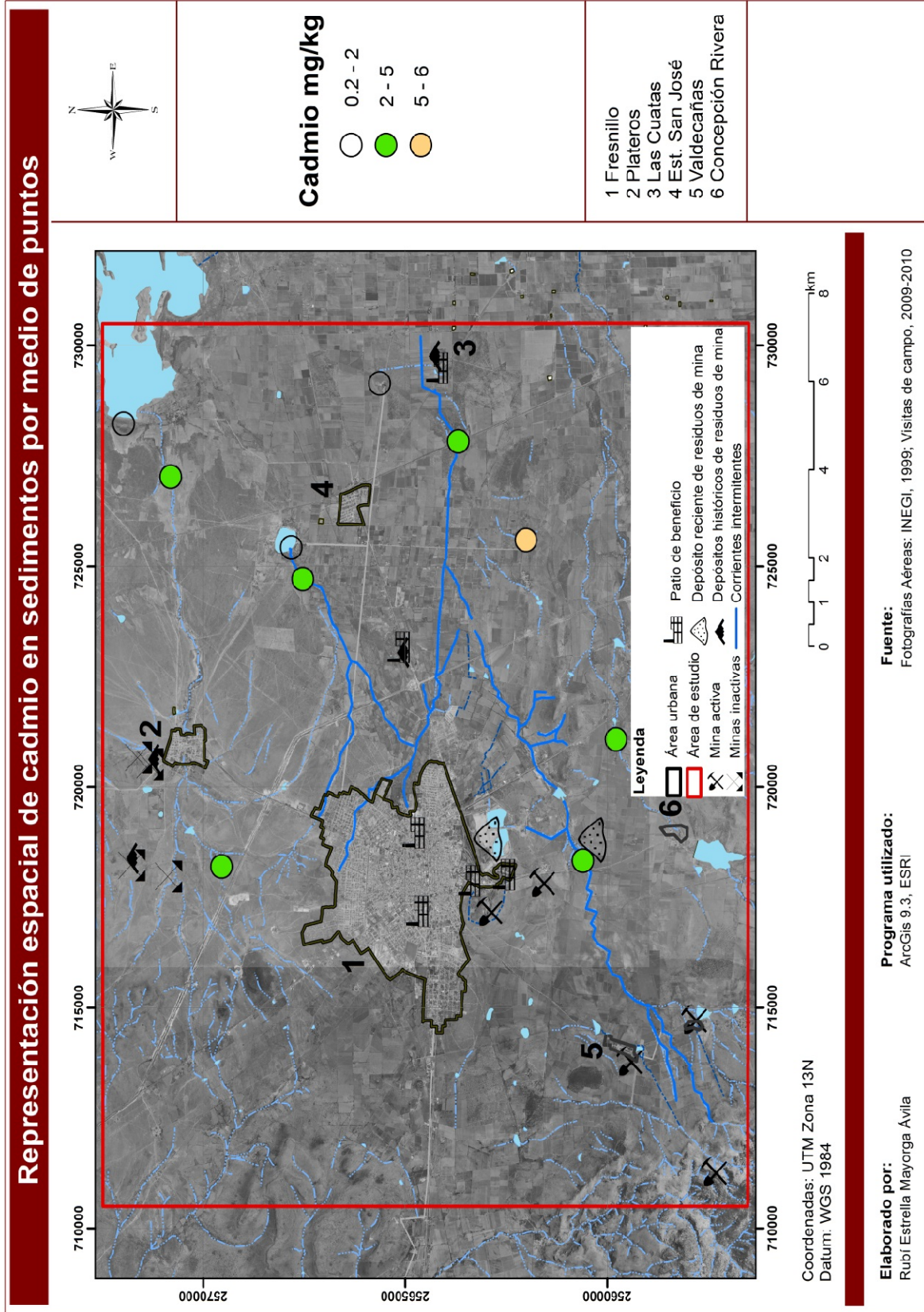
**Figura 45.** Variación espacial de la concentración de As (mg/kg) en sedimento



**Figura 46.** Variación espacial de la concentración de Pb (mg/kg) en sedimento



**Figura 47.** Variación espacial de la concentración de Hg (mg/kg) en sedimento.



**Figura 48.** Variación espacial de la concentración de Cd (mg/kg) en sedimento

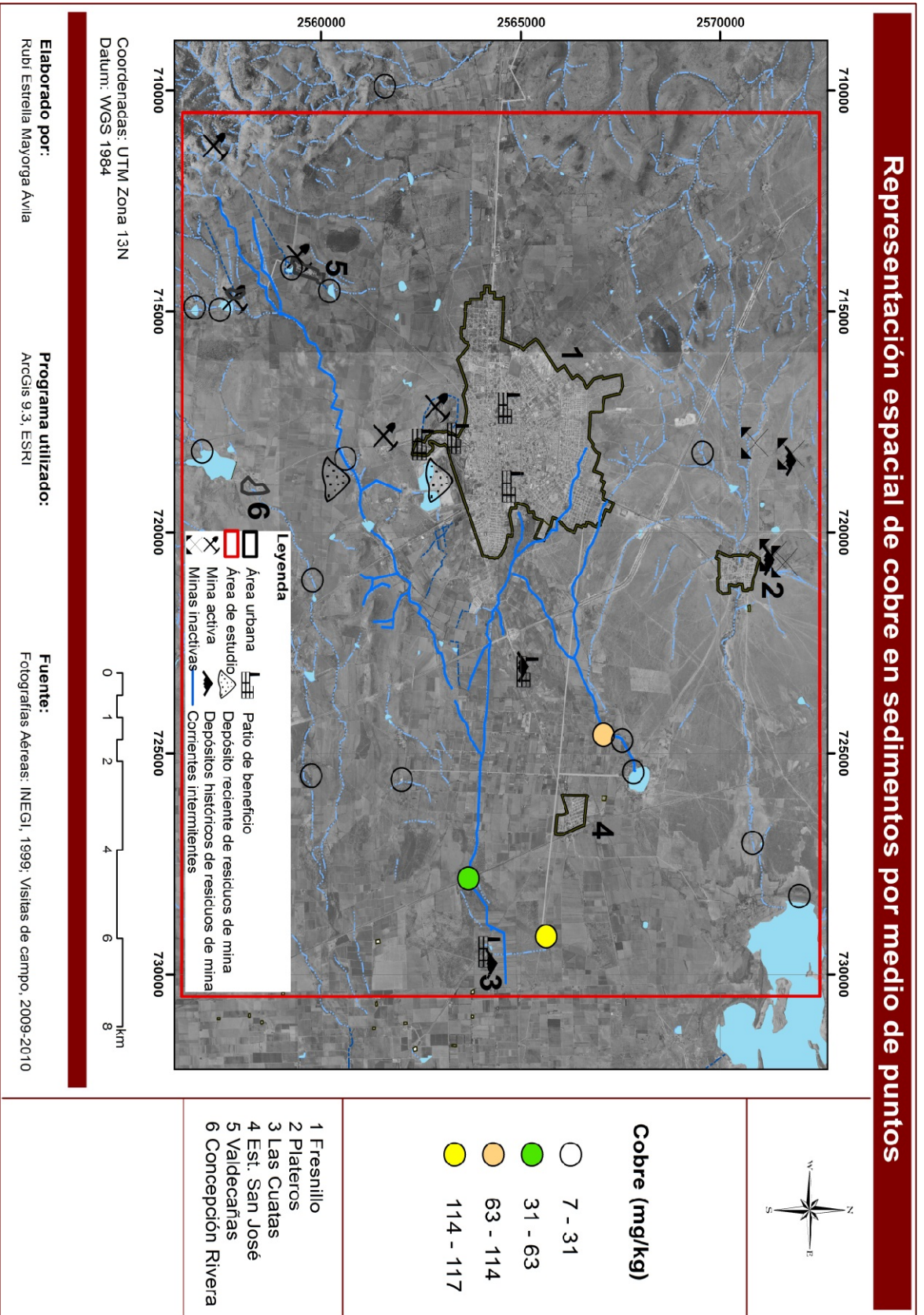
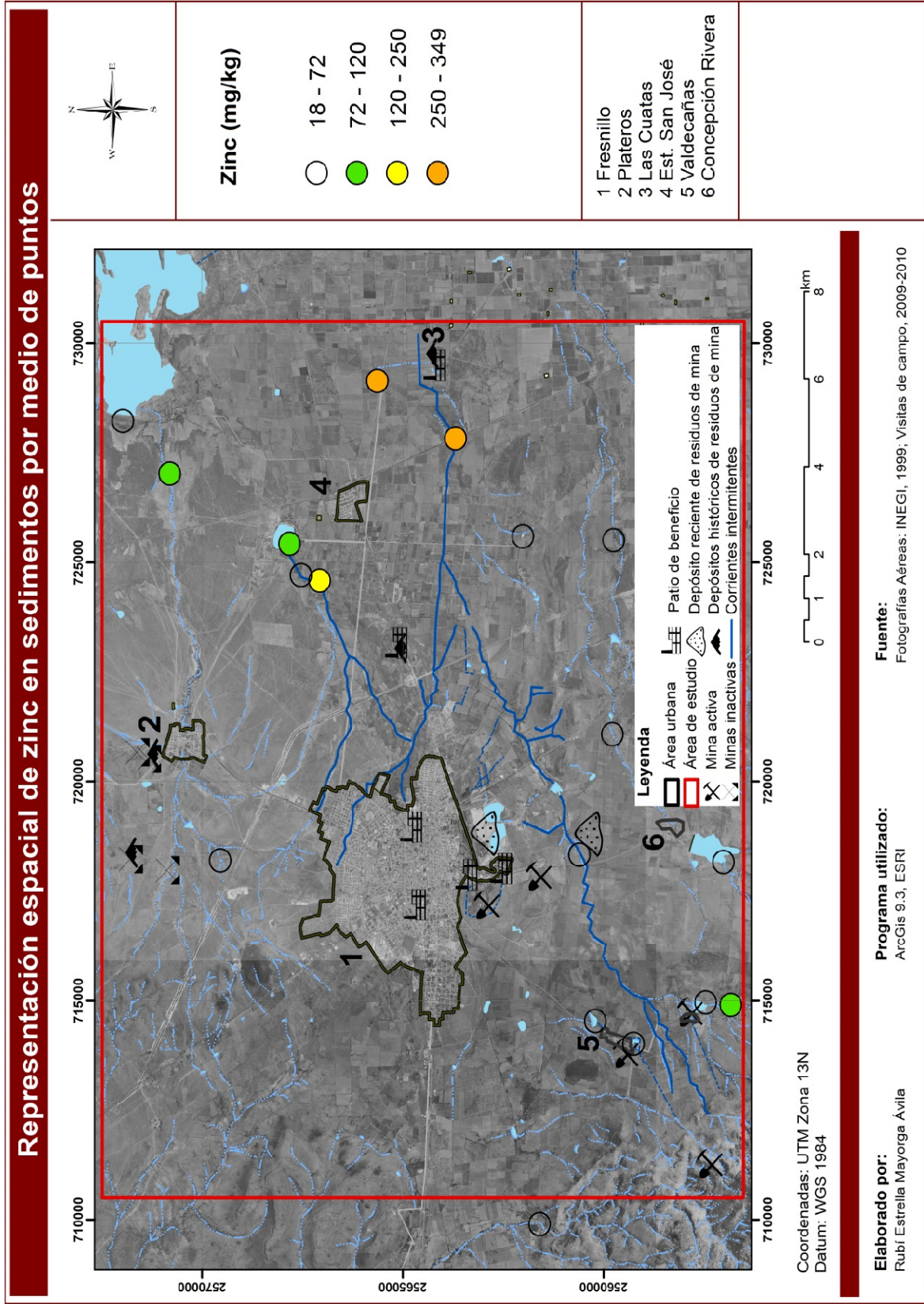


Figura 49. Variación espacial de la concentración de Cu (mg/kg) en sedimento.



**Figura 50.** Variación espacial de la concentración de Zn (mg/kg) en sedimento

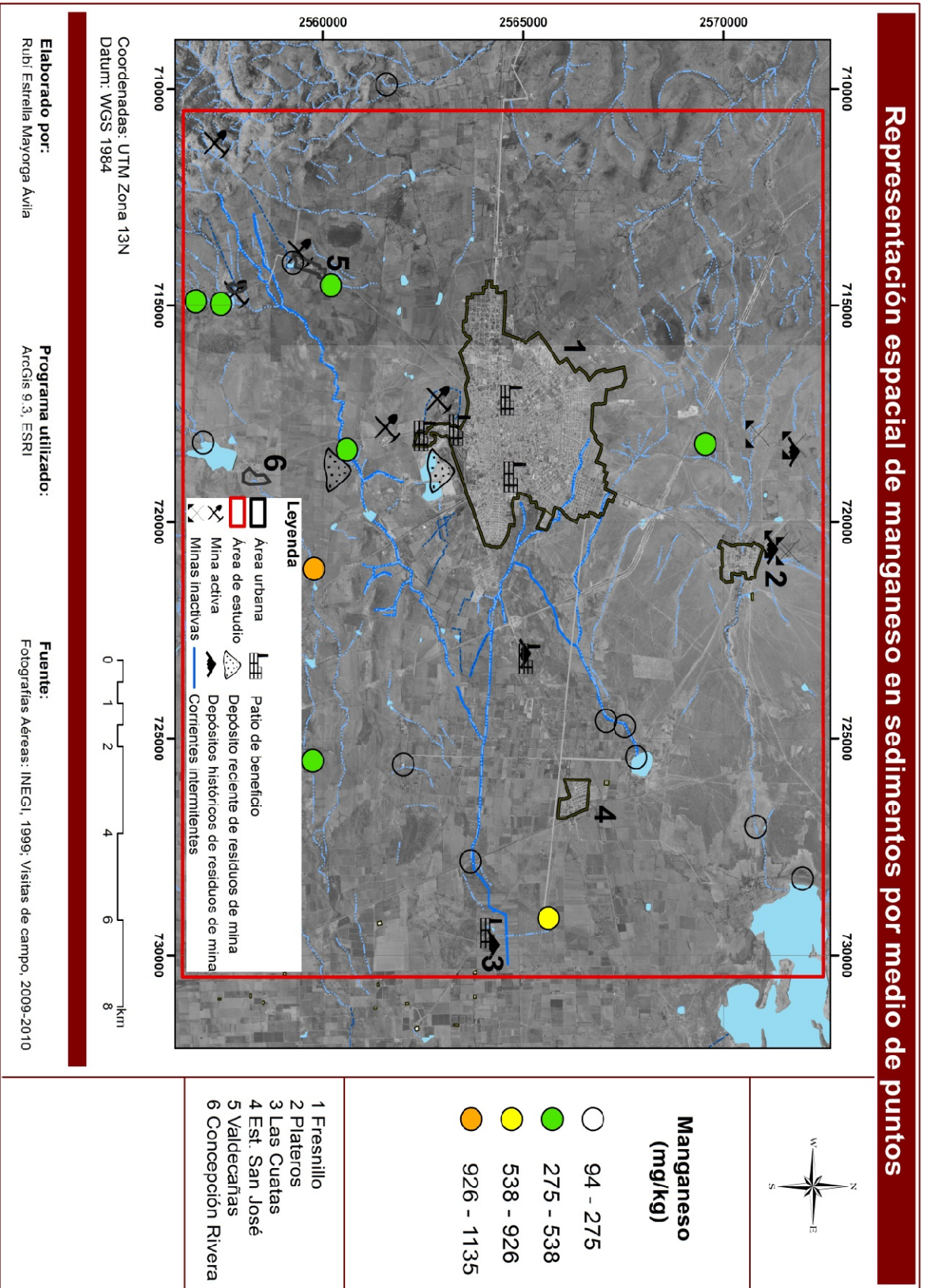


Figura 51. Variación espacial de la concentración de Mn (mg/kg) en sedimento.



### 8.3 DISTRIBUCIÓN DE EPT EN AGUA SUPERFICIAL.

En la **Figura 25** se mostró la localización de cada punto de muestreo de agua superficial, tanto de arroyos como de tanques de almacenamiento. Las muestras se recolectaron principalmente en los cauces de los Arroyos Prieto y Laguna Seca, así como en los tanques donde éstos desembocan, también se recolectó una muestra ubicada aguas arriba en la comunidad Linares con el objetivo de observar la calidad de agua superficial que aparentemente no ha sido afectada por la actividad minera. Otra muestra más fue recolectada cercana a la comunidad Plateros, para observar el efecto de los residuos mineros históricos y abandonados en el mismo lugar.

Durante la visita de reconocimiento al área de estudio, se recolectaron tres muestras de agua superficial que fueron analizadas mediante un barrido elemental (37 elementos) por ICP-MS que permitió identificar a As, Pb y Hg como los EPT de mayor preocupación porque sus concentraciones rebasaron o fueron muy cercanas a los límites máximos permitidos (LMP) que establece la NOM-127-SSA1-1994 como criterios de calidad de agua de uso y consumo humano (**Tabla 15**). En el **ANEXO 11** se presentan los resultados completos del análisis de 37 elementos en las tres muestras obtenidas en la visita de reconocimiento.

**Tabla 15.** Concentración de EPT en muestras de agua superficial recolectadas en la visita de reconocimiento.

Muestra	Comunidad	Concentración (µg/L)		
		As	Pb	Hg
<b>A1-Laguna seca</b>	Estación SJ	146	15	1
<b>A2 Arroyo adjuntas</b>	Estación SJ	50	3	0.3
<b>A3 Caseta residual</b>	La Haciendita	128	6	1
<b>NOM-127-SSA1-1994</b>		25	10	1

Considerando los resultados anteriores, el análisis de las muestras de agua recolectadas posteriormente se enfocó sólo a As, Pb y Hg, y el resumen estadístico de los resultados y su comparación con los respectivos LMP se presentan en la **Tabla 16**. En el **ANEXO 12** se exponen las concentraciones de As, Pb y Hg de cada una de las muestras analizadas.

**Tabla 16.** Estadísticas descriptivas de la concentración de EPT en agua de cauces de arroyos y tanques de almacenamiento.

Elemento	N	Mínimo	Máximo	Media	Mediana	Desviación Estándar	LMP	% > LMP
<b>As</b>	25	0.6	380	53	20	78	25	48
<b>Pb</b>	23	0.2	84	13	4	20	10	28
<b>Hg</b>	24	0.002	53	3	0.002	11	1	8

LMP: Límite máximo permisible de la NOM-127-SSA1-1994.

Una importante diferencia entre los valores mínimos y máximos se observó para todos los EPT, indicando claramente una importante influencia de los máximos extremos cuando se comparan las medias y medianas, lo cual indica que las distribuciones de las concentraciones de EPT se presentan un sesgo positivo. Bajo esta consideración, las medianas representarían el mejor estimador de tendencia central de las variables, y al contrastarlas contra los LMP se aprecia que en ningún caso se sobrepasan los LMP establecidos en la NOM-127-SSA1-1994. Sin embargo, cuando se consideran los valores máximos se puede observar que en el área de estudio se presentan concentraciones puntuales de los EPT que superan significativamente los correspondientes LMP. Así, el valor máximo de As sobrepasa hasta 15 veces su LMP, mientras que la concentración máxima de Pb lo superó ocho veces, y por último el Hg sobrepasó 53 veces el LMP. Por otra parte, el 48% de las muestras de agua superficial presentaron concentraciones de As mayores del LMP. En el caso del Pb, el porcentaje de muestras que sobrepasaron el LMP resultó 28%, en tanto que sólo el 8% de las muestras analizadas registraron concentraciones por encima LMP de Hg.

Las concentraciones máximas de As y Hg se registraron en un tanque de almacenamiento cercano a la ex-hacienda de beneficio Las Cuatas. En el caso del Pb, la muestra de agua superficial con mayor concentración se registró en el tanque de almacenamiento de la comunidad Pardillo. Cabe señalar, que al realizar el muestreo, el agua de algunos puntos presentó turbiedad por la presencia de partículas suspendidas. Por tanto, debido a que las muestras de agua fueron analizadas sin filtración, es posible que las elevadas concentraciones de EPT en algunas muestras analizadas, se deba a la presencia de EPT en suspensión, aunque también se esperaría un aporte de los EPT disueltos pues como se demostró en las pruebas de movilidad, en algunos puntos del sitio donde se detectaron elevadas

concentraciones de EPT en agua superficial, también se registraron las mayores fracciones móviles de los mismos EPT.

En cuanto a las concentraciones mínimas de EPT, éstas se registraron en la muestra recolectada aguas arriba en la Presa Linares, en el extremo W del área de estudio, que se consideró como una muestra de referencia por encontrarse fuera de la influencia de actividades mineras o metalúrgicas. Sin embargo, hubo dos muestras de que presentaron concentraciones por debajo del límite de detección del método de análisis de Pb y una muestra en el caso de Hg también registró concentraciones no detectables. Estas muestras se recolectaron en el área S del área de estudio.

La distribución espacial de EPT en agua superficial se representó mediante los mapas que se muestran en las **Figuras 52 a 54**. Para la establecer las clases de concentración en estos mapas, se tomaron en cuenta los valores mínimos y máximos, así como los LMP establecidos por la NOM-127-SSA1-1994.

Como se observa en la **Figura 52**, la distribución de las concentraciones de As, no muestran un patrón de distribución que identifique claramente el efecto exclusivo de las fuentes localizadas en Fresnillo y en el margen E (La Haciendita y Las Cuatas), pues incluso en la región SW, se registraron concentraciones de As superiores al LMP. Las muestras se obtuvieron de tanques de almacenamiento que se encuentran en Valdecañas y en la comunidad de Saucito del Poleo. Una posible explicación de estas concentraciones anómalas, sería el transporte hídrico y/o eólico de partículas desde los residuos de mina cercanos.

La distribución espacial de Pb (**Figura 53**), mostró que las muestras con concentraciones bajas se presentaron a lo largo de los Arroyos Prieto y Laguna Seca, así como al N del sitio de estudio en el tanque de almacenamiento de Plateros. Dos muestras recolectadas en la comunidad de Valdecañas presentaron concentraciones superiores al LMP, por lo que al igual que en el caso del As, una posible fuente de estas concentraciones anómalas podría ser el transporte de partículas desde los residuos de mina que recientemente se generaron en esta área. No obstante, se debe recordar que la región SW del área de estudio corresponde a un área mineralizada que está actualmente en explotación, por lo que las concentraciones anómalas de EPT que se registraron en sedimentos y agua superficial no sólo podrían deberse a la dispersión de residuos, sino al efecto superficial natural de la mineralización que ahí se presenta, pero lo más probable es que se deba a ambas fuentes, por lo que se debe señalar que si no se aplican las medidas de prevención correctas en las operaciones extractivas, las concentraciones de EPT en esta zona podrían incrementarse significativamente.

Representación espacial de arsénico en agua superficial

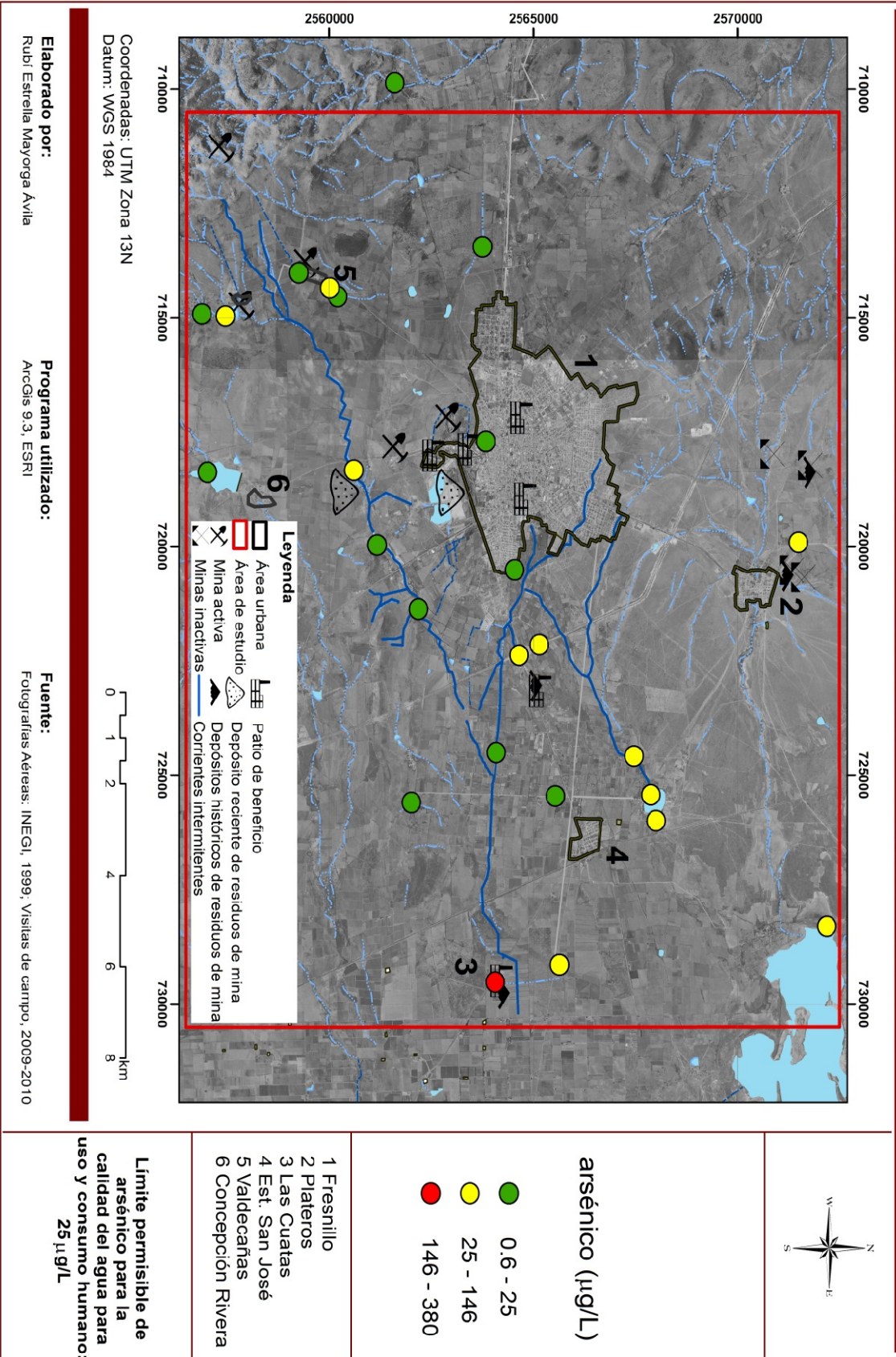
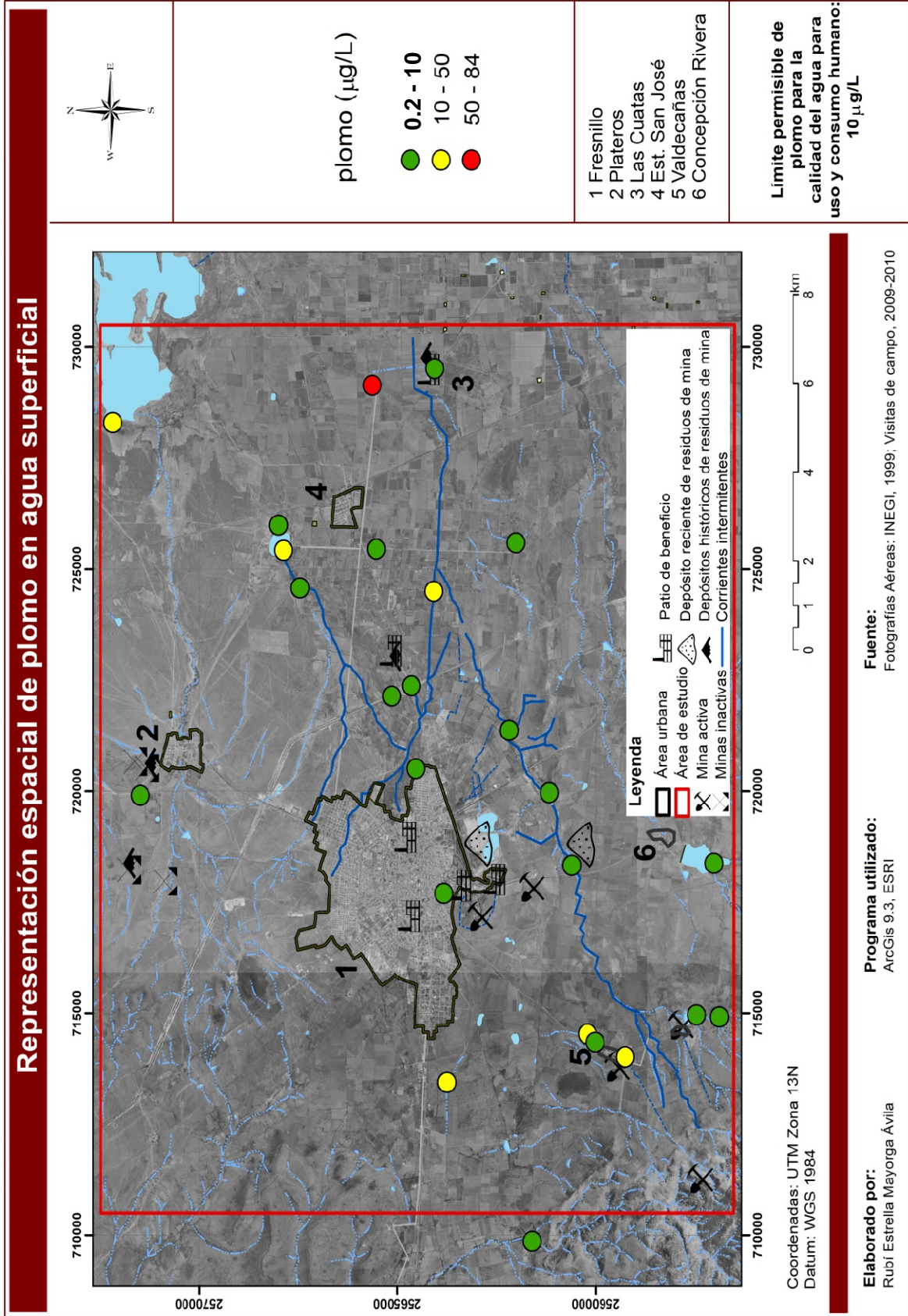


Figura 52. Variación espacial de la concentración de As (µg/L) en agua superficial.



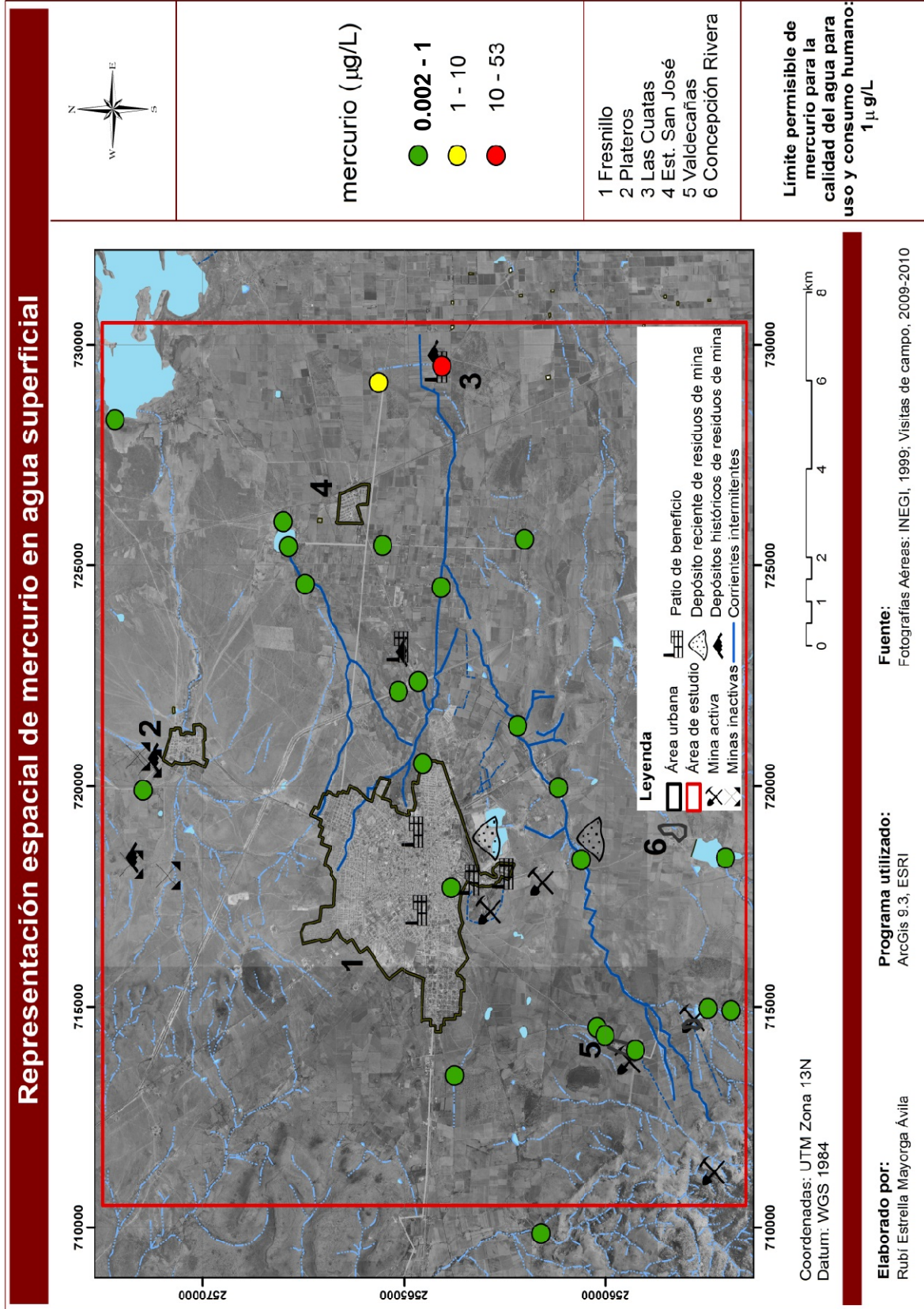
**Figura 53.** Distribución espacial de la concentración de Pb ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial

En el caso del Hg, el mapa de distribución en agua superficial (**Figura 54**) muestra que el agua superficial de cauces y tanques de almacenamiento de la mayor parte del área de estudio, cumple con los criterios de calidad para el agua de uso y consumo humano, con la excepción de la región en el extremo E, en las localidades de Pardillo y Las Cuatas, donde se presentaron las únicas muestras que superaron el LMP. La fuente evidente de Hg en los cuerpos de agua del margen E del área de estudio serían los suelos contaminados y sedimentos arrastrados hacía el tanque de la localidad Pardillo, y además de los anteriores, los residuos, en el caso de Las Cuatas.

En cualquier caso, considerando la limitada movilidad química registrada en suelos superficiales del área de Las Cuatas (que incluye a Pardillo), es muy probable que las elevadas concentraciones de Hg en el agua superficial correspondan en una alta proporción al Hg contenido en las partículas suspendidas. No obstante, la contribución de la fracción suspendida en la concentración total de Hg, y otros EPT como Pb y As, deberá evaluarse debidamente mediante el análisis de muestras filtradas.

Por otra parte, es importante recordar que el muestreo de agua superficial se realizó en el periodo de transición entre la temporada seca y la temporada húmeda, por lo tanto, podría considerarse que los resultados de este estudio no reflejan las máximas concentraciones que puedan presentarse en el área de estudio, pues sería durante la temporada seca cuando se esperaría las mayores concentraciones por el efecto de la evaporación que es característico de las regiones semiáridas (Razo y col., 2004). Por lo tanto, como parte de las actividades complementarias de evaluación del sitio, se deberá incluir un muestreo de los cuerpos de agua durante la temporada seca.

Los resultados de este estudio relacionados a la movilidad de EPT en suelos superficiales y concentración en agua superficial, evidencian la capacidad de transferencia de EPT hacia los recursos hídricos superficiales, además de sugerir que existe una posible relación con las anomalías que se han registrado en algunos aprovechamientos de agua subterránea, advirtiendo sobre el riesgo ambiental que representa la contaminación de suelos superficiales y la presencia de depósitos de residuos no controlados en el margen E del área estudiada. Por lo tanto, una de las acciones prioritarias deberá enfocarse a la caracterización detallada del área de Las Cuatas, la cual deberá incluir la evaluación de la vulnerabilidad de acuífero y de la capacidad de los EPT para migrar a profundidades suficientes para impactar el agua subterránea.



**Figura 54.** Distribución espacial de la concentración de Hg ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial

## 9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados del presente estudio, demostraron una clara evidencia del impacto negativo en la calidad de suelo superficial, sedimento y agua superficial del Distrito Minero Fresnillo, que se asocia en gran parte a la actividad minera desarrollada en el área durante más de 400 años.

Los EPT identificados como contaminantes críticos en suelo superficial del sitio fueron As, Pb, Hg y Cd, siendo sus principales fuentes los residuos de mina y metalúrgicos históricos no controlados que se localizan en las regiones de Fresnillo, Plateros, La Haciendita y Las Cuatas; además de las antiguas haciendas de beneficio que se localizaron en Fresnillo, que a pesar de ya no existir vestigios de sus instalaciones, los resultados indican la presencia de elevadas concentraciones EPT en suelos de Fresnillo atribuibles a sus operaciones. También se identificaron posibles anomalías geoquímicas naturales asociadas a las mineralizaciones presentes en Cerro Proaño, en la cabecera municipal, Plateros y Valdecañas.

En el caso de otros EPT analizados, a pesar de que se registraron concentraciones de Cu y Mn superiores a los niveles de contaminación en suelo para investigación basados en salud de Australia, su relevancia ambiental resultó menor por la baja proporción de muestras que superaron los valores de referencia, mientras que en el caso del Zn, no se observaron concentraciones superiores al valor de referencia australiano. No obstante, la distribución de las mayores concentraciones de estos EPT se observó claramente asociada a las mismas fuentes que para los EPT considerados críticos, por lo que los niveles registrados en suelo superficial son indicadores del impacto asociado a las actividades mineras y metalúrgicas.

Los patrones de distribución espacial observados en los mapas de isoconcentración indican que el transporte hídrico y eólico son los principales mecanismo de dispersión desde las diversas fuentes presentes (depósitos de residuos no controlados, sedimento y suelos contaminados) hacia los receptores (sedimento, suelo, agua superficial, atmosfera). El transporte eólico se asociaría principalmente a los vientos predominantes en la temporada seca, mientras que la influencia de los vientos dominantes de la temporada húmeda parece ser menor. La contribución del transporte hídrico pudo confirmarse a partir de los resultados observados en sedimentos de cauces y tanques de almacenamiento, pues generalmente en sitios aguas abajo de las potenciales fuentes, se registraron mayores concentraciones de EPT con respecto a las registradas en sitios aguas arriba. De esta forma, la dispersión de los EPT se presenta preferentemente hacia el NE del área de estudio y estaría controlada por las características geomorfológicas y climáticas del sitio.



Como consecuencia de la dispersión de EPT a lo largo de la actividad minera y metalúrgica, en la actualidad una extensa área de suelos rurales de uso forestal, agrícola y pecuario, así como suelos del área urbana de Fresnillo, presentan concentraciones de As, Pb y Hg superiores a los valores de referencia que establece la normativa nacional, presentándose las áreas de mayores concentraciones en la cabecera municipal, específicamente en los alrededores del área de explotación minera y de los sitios donde operaron las antiguas haciendas de beneficio, lo cual advierte que el mayor impacto ha sido causado por la contribución tanto de fuentes históricas como recientes. Con respecto a la importante contribución de las operaciones metalúrgicas históricas en la ciudad de Fresnillo, se debe considerar que en Plateros, donde los registros históricos señalan que se ubicaron al menos cuatro haciendas de beneficio, no se logró identificar altos impactos por contaminación de suelos, no obstante, aún no es posible descartar su ocurrencia, pues el muestreo de suelo en este sitio se orientó a puntos de potencial exposición sin conocer la ubicación exacta de las haciendas de beneficio, por lo tanto, en este sitio se deberá realizar un muestreo de mayor densidad para incrementar la probabilidad de obtener muestras de suelo potencialmente impactado por estas fuentes.

Otras áreas de interés resultaron ser los sitios donde se reprocesaron jales históricos en La Haciendita y Las Cuatas, donde también se observaron elevadas concentraciones de Pb y As, pero las máximas de Hg, esto como consecuencia de la dispersión de los residuos reprocesados, pero seguramente también se deben a los residuos que fueron transportados por erosión hídrica y depositados en estas áreas de donde fueron recuperados para reprocesarse. En estos sitios no sólo se identificaron impactos de contaminación por EPT, sino también en el pH y en la salinidad de los suelos.

Las áreas de menor impacto son a la vez las más extensa, extendiéndose quizá más allá de los márgenes N, NE y E del área de estudio. Sin duda, para determinar con precisión la extensión de este impacto deberán realizarse un muestreo que cubra una mayor extensión en esas direcciones.

Las áreas de mínimo impacto fueron localizadas en el extremo W del área de estudio, debido seguramente por ubicarse aguas arriba con respecto a las fuentes más importantes y por que los vientos que pudieran contribuir con la dispersión de EPT hacía esa dirección predominan en la temporada húmeda, por lo que su contribución es limitada. Sin embargo, se debe tener en consideración que el muestreo de este estudio se realizó poco antes de que iniciaran las operaciones mineras en las localidades de Valdecañas y Saucito del Poleo, y las bajas concentraciones ahí registradas podrían incrementarse si no se aplican medidas adecuadas en

el manejo de los residuos que se generan. Al respecto cabe mencionar que entre los objetivos de este estudio no se incluyó la determinación de los niveles de fondo de suelos en áreas mineralizadas, pero la información generada podría utilizarse como referencia de las condiciones originales (línea base) de las áreas de actividad minera que recién iniciaron operaciones.

La magnitud y extensión del impacto en suelo superficial advierte potenciales riesgos ambientales por contaminación de los recursos hídricos y/o afectaciones a los recursos bióticos en las áreas rurales y riesgos para la salud en las áreas urbanas. Para determinar la capacidad de los EPT presentes en los suelos para causar estos efectos, se determinaron la movilidad y bioaccesibilidad en muestras seleccionadas considerando su ubicación con respecto a las diferentes fuentes y diferentes concentraciones de EPT.

Los resultados de movilidad química indican que en algunos puntos del área de estudio se presentan las condiciones para que ocurra la transferencia de As y Hg hacia la fase acuosa en niveles que representan un riesgo ambiental de acuerdo a la normativa correspondiente. Estas condiciones se asocian principalmente a los impactos causados por depósitos de residuos históricos, sugiriendo que podría presentarse un incremento en la capacidad de movilización de los EPT en función del tiempo exposición a las condiciones de intemperie. De acuerdo a los criterios que establece la normativa, las concentraciones solubles alcanzadas de As y Hg confirmaron el potencial riesgo para los recursos hídricos, aunque se presentaría puntualmente. En el caso de Pb y Cd, aunque no se registraron concentraciones superiores a las establecidas como criterio de protección al agua, no se puede descartar que causen otros efectos en el ambiente, por ejemplo, efectos fitotóxicos.

Aunque las movilidades químicas confirmaron un potencial riesgo de impacto en la calidad de recursos hídricos en las áreas impactadas por residuos históricos, coincidiendo con las áreas donde se identificaron las mayores afectaciones a la calidad de agua superficial en este estudio, los niveles de movilidad registrados no explicarían las altas concentraciones de Pb, As y Hg encontradas en tanques de almacenamiento, por lo que es muy probable que una mayor proporción de EPT estén asociados a partículas en suspensión. El análisis de agua de estos cuerpos previa filtración, confirmaría la contribución de las partículas suspendidas.

En estas áreas, también se han reportado concentraciones anómalas en aprovechamientos de agua subterránea, no obstante, aún no es posible establecer una relación directa entre ambos resultados, por lo que con fines preventivos, se deberá complementar la caracterización de estas áreas para determinar si existe una contribución de los suelos o cuerpos de agua

superficiales en la elevadas concentraciones de As, Pb y Hg que se han registrado en el agua subterránea.

Con respecto a las bioaccesibilidades de EPT en suelo superficial, se observaron amplias variabilidades que sugieren la presencia de diferentes formas químicas portadoras de los contaminantes, las cuales estarían relacionadas a las diferencias mineralógicas del mineral extraído a lo largo de la actividad minera, a las alteraciones por intemperismo de las fases portadoras de EPT originales y/o a los procesos metalúrgicos aplicados.

Las concentraciones bioaccesibles registradas advierten serios riesgos para la salud, principalmente por exposición a As y Pb, ya que 37% y 15% de las muestras analizadas presentaron concentraciones bioaccesibles de As y Pb, respectivamente, superiores a las CRT correspondientes que establece la normativa nacional. De acuerdo a las concentraciones totales y a las bioaccesibilidades registradas en área urbanas, se identificó el margen S de la ciudad de Fresnillo en su límite con el área de actividad minera, como la de mayor riesgo para la salud.

A partir de las condiciones actuales del sitio, es posible también inferir un escenario tendencial que implicaría un incremento en los impactos si no se aplican medidas de intervención, pues, además de que la dispersión de EPT podría continuar indefinidamente extendiéndose aún más el impacto en suelos y otros medio, también es posible que la movilidad y bioaccesibilidad de EPT en suelos se incrementen con respecto al tiempo, particularmente en aquellas áreas donde ambas características están controladas por la presencia de fases minerales de baja solubilidad como son los sulfuros, pues durante su exposición a las condiciones de intemperie provocará su alteración hacia fases más solubles y por tanto, más móviles y biodisponibles. Por ello resulta urgente para el sitio que se establezcan programas de vigilancia ambiental mediante el monitoreo de la calidad del agua de uso humano, pero también de otros medios potencialmente afectados, como el aire.

Como una acción prioritaria, se debe realizar un estudio de exposición en la población infantil para confirmar o descartar riesgos a la salud en las áreas pobladas cercanas al sitio de explotación minera y en donde se ubicaron las haciendas de beneficio. Los resultados de este estudio definirán las acciones de remediación prioritarias para la prevención o corrección de riesgos para la salud. Pero previo a cualquier acción de limpieza, se deberá realizar el control de los depósitos de residuos históricos identificados como fuentes de contaminación.

Finalmente, los resultados de este estudio de caracterización deben ser considerados para establecer planes de ordenamiento territorial de las áreas de potencial crecimiento urbano.

## 10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Musik, G. (2004). El sector minero en México; Diagnóstico, prospectiva y estrategia. Centro de Estudios de Competitividad (CEC). Resumen Ejecutivo. [En línea]. (Fecha de consulta 02 de Mayo de 2009). Disponible en: [http://cec.itam.mx/docs/Mineria\\_Mexico.pdf](http://cec.itam.mx/docs/Mineria_Mexico.pdf)
- An, Y. 2004. Soil ecotoxicity assessment using cadmium sensitive plants. *Environmental Pollution* 127: 21–26
- Andronikov, S.V., Davidson, D.A. y Spiers, R.B. 2000. Variability in contamination by heavy metals: sampling implications. *Water, Air and Soil Pollution*. 120: 24-45.
- Arispe, I., Carrillo Rosúa, J., Morales Ruano, S., Yusta Arnal, I., Boyce, A., Velasco Roldán F. (2009). Las mineralizaciones de Pb-Zn-Cu-Mn-(Au)-(Ag) de San José (Almería, España): Mineralogía y Geoquímica. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*. 11: 81-82.
- Ávila, F. (2000). Impacto ambiental que causan las partículas suspendidas en aire y suelo de la presa de jales de la Unidad Minera, Fresnillo, Zacatecas. Tesis profesional. Universidad Autónoma de Zacatecas. Zacatecas, México.
- Ávila, L. V. (2011). Evaluación de la calidad del agua subterránea en la región de Fresnillo, Zacatecas. Tesis profesional. Universidad Autónoma de Zacatecas. Unidad Académica de Ciencias de la Tierra. Mayo 2011. 68 p.
- Barnett, M., y Turner, R. (2001). Bioaccessibility of mercury in soils. Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory. *Soil and Sediments Contamination*. 10(3):301-316.
- Bascones, I. (2003). Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles de fondo y de referencia. Tesis de Doctorado. FC-DQA. Universidad de Valladolid. Valladolid. 275 p.
- Bernstein, D.A. (1965). The Mexican mining industry 1850-1890. A study of the interaction of politics, economics and technology, State University of New York, EUA.
- Brown, G.E., Foster, A.L. y Ostergren, J.D. (1999). Mineral surface and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 96: 3388-3395.
- Brading, D. (2007). La Plata: Zacatecas en el siglo XVIII. En: *Artes de México* “Una visión de la minería”, 86, 21-32.
- Bothe, J y Brown, P. (1999). Arsenic Immobilization by Calcium Arsenate Formation. *Environmental Science Technological*. No. 33. 3806-3811.
- Boul, S. W. (1990). Génesis y clasificación de suelos. 2ª Edición. México: Trillas, 1990 (reimp. 2004). 417pp. Traducción de: *Soil genesis and classification*.
- Chiprés, J. (2008). Cartografía Geoquímica Multiescalar de Valores de Fondo y Líneas Base en el Altiplano Potosino, S.L.P., México. Tesis Doctoral. PMPCA-UASLP. San Luis Potosí, México. 205 p.
- Clara, M. & Magalhães, F. 2002. Arsenic. An environmental problem limited by Solubility. *Pure and Applied Chemistry* 74: 1843–1850.
- Coll-Hurtado, A., Sánchez-Salazar, M.T. y Morales, J. (2002). La minería en México, geografía, historia, economía y medio ambiente. Colección Temas Selectos de Geografía de México. Instituto de Geografía, UNAM, México.
- de Vries, W., Lofts, S., Tipping, E., Meili, M., Groenenberg, J.E. y Schutze, G. 2007. Impact of Soil Properties on Critical Concentrations of Cadmium, Lead, Copper, Zinc, and Mercury in Soil and Soil Solution in View of Ecotoxicological Effects. *Rev Environ Contam Toxicol*. 191: 47-89.
- Einax, J.W. y Soldt, U. 1998. Multivariate geostatistical analysis of soil contaminations. *Fresenius J Anal Chem*. 361: 10-14.

- EPA (Environmental Protection Agency). (1994). Method 3015, Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts.
- EPA (Environmental Protection Agency). (1999). IEUBK Model Bioavailability variable. U.S. Environmental Protection Agency #540-F-00-006. October 1999.
- EPA (Environmental Protection Agency). (2007). Method 3051, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils.
- ESRI (Environmental Systems Research Institute). (2003). ArcGIS9. Using ArcGIS geostatistical Analyst. 303 p.
- Fitzgerald, W.F. y Lamborg, C.H. 2003. Geochemistry of Mercury in the Environment. En: Barbara Sherwood Lollar. Executive Editors: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian (Eds.). Treatise on Geochemistry, Volume 9. (p.107-148). Elsevier.
- Gabriel, M.C y Williamson, D.G. 2004. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry and Health*. 26: 421-434.
- Gallardo, A. (2006). Geoestadística. Asociación Española de Ecología Terrestre. *Ecosistemas* 15 (3): 48-58. Septiembre 2006. [En línea]. (Fecha de consulta 12 de Julio de 2010). Disponible en: <http://www.revistaecosistemas.net/articulo.asp?Id=431>
- García, E. (1988). Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen para adaptarlo a las condiciones de la República Mexicana. 4a. ed., México, Distrito Federal. 220 p.
- Gasser, U.G., Walker, W.J., Dahlgren, R.A., Borch, R.S. y Burau, R.G. 1996. Lead release from smelter and min waste impacted materials under simulated gastric conditions an relation to speciation. *Environmental Science and Technology*. 30: 761-769.
- Gavilán-García, I., Santos-Santos, E., Tovar-Gálvez, L.R., Gavilán-García, A., Suárez, S. y Olmos, J. Mercury speciation in contaminated soils from old mining activities in Mexico using a Chemical selective extraction. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 52: 263-271.
- Gomez, C, G. 1599 (Publicado en 1944). *La Vida Económica y Social de Nuevas España al finalizar el siglo XVI*. Prologo y Notas de Alberto María Carreño. Biblioteca Histórica Mexicana de Obras Inéditas. Antigua Librería Robredo de José Porrúa e Hijos. México. 218 p.
- González, R.J. 1944. *Minería y Riqueza Minera de México*. Monografías Industriales del Banco de México, S.A. 211 pp.
- Gray, J.E., Plumlee, G.S., Morman, S.A., Higuera, P.L., Crock, J.G., Lowers, H.A. y Witten, M.L. (2010). In vitro studies evaluating leaching of mercury from mine waste calcine using simulated human body fluids. *Environmental Science & Technology*. 44:4782-4788.
- Gron, C. y Andersen, L. (2003). Human bioaccessibility of Heavy Metals and PAH from soil. Danish Environmental Protection Agency. Environmental Project No. 840. Technology Programme for Soil and Groundwater Contamination.
- Han, F.X. (2007). Biogeochemistry of Trace Elements in Arid Environments. B.J. Alloway y J.T. Trevors (Edits.), *Environmental pollution*. Vol. 13. Dordrecht, The Netherlands: Springer. 327 p.
- Hernández Sampieri, R., Fernández Collado, C. y Baptista Lucio, P. (2003). *Metodología de la investigación*. Mc Graw Hill. 3ª Edición. 705 p.
- Herrera Canales, I. (2007). Azogue y plata: Una unión fructífera. En: *Artes de México "Una visión de la minería"*, 86, 57-64.
- Hilson, G. 2003. Defining "cleaner production" and "pollution prevention" in the mining context. *Minerals Engineering*. 16: 305-321.
- Hrask, J., Fugas, M., Vadjic, V. (2000). Soil contamination by Pb, Zn, and Cd from a lead smeltery. *Environmental Monitoring and Assessment* 60:359-366.

- Hudson, T.L., Borden, J.C., Russ, M. y Bergstrom, P.D. Controls on As, Pb, and Mn distribution in community soils of an historical mining district, southwestern Colorado. *Environmental Geology*. 33: 25-42.
- Hurlbut, C.S. y Klein, C. 1992. *Manual de mineralogía de Dana*. 3ª Edición. Barcelona: Reverté S.A.
- Imray, P. y Langley, A. 2001. *Health-based Soil Investigation Levels*. Queensland Department of Health. Health Council, Commonwealth of Australia.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía e Informática). (1971). *Carta Edafológica Fresnillo F-13-B-47*. Escala 1:50 000. México.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía e Informática). (1975). *Carta Uso de Suelo Fresnillo F-13-B-47*. Escala 1:50 000. México.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía e Informática). (1989). *Carta de Efectos Climáticos Regionales Mayo-Octubre y Noviembre-Abril Fresnillo F-13-B-47*. Escalas 1:250 000. México.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía e Informática). (1999a). *Carta Topográfica Fresnillo F-13-B-47*. Escala 1:50 000. México.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía e Informática). (1999b). *Carta Hidrológica Aguas Subterráneas Fresnillo F-13-B-47*. Escala 1:250 000. México.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía e Informática). (2002). *Carta Hidrológica Aguas Superficiales Fresnillo F-13-B-47*. Escala 1:250 000. México.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática), 2010, *Censo Nacional de Población y Vivienda 2010. Principales Resultados por Localidad (ITER)*. [En línea]. (Fecha de consulta 01 de Mayo de 2011). Disponible en: [http://www.inegi.org.mx/sistemas/consulta\\_resultados/iter2010.aspx?c=27329&s=est](http://www.inegi.org.mx/sistemas/consulta_resultados/iter2010.aspx?c=27329&s=est)
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía e Informática). (2010). *Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos Fresnillo, Zacatecas Clave geoestadística 32010*. 9 p. Disponible en: <http://www.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/default.aspx?e=32>
- IIED (International Institute for Environment and Development). (2002). *Abriendo Brecha. Minería, Minerales y Desarrollo Sustentable. Informe del proyecto Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD)*. International Institute for Environment and Development & World Business Council for Sustainable Development. Earthscan Publications Ltd. 579 p.
- Jiménez-Arévalo, I.Y. 2010. *Determinación de zonas de riesgo asociadas a suelos contaminados en Zimapán, Hgo. Tesis de Maestría*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 153 pp.
- Jiménez, C., Huante, P., Rincón, E. (2006). *Restauración de minas superficiales en México*. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales. Octubre 2006. [En línea]. (Fecha de consulta 04 de Mayo de 2009). Disponible en: <http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/Publicacion/MINAS.pdf>
- Jung, M.C. (2001). Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Applied Geochemistry*. 16:1369-1375.
- Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A. (2007). *Trace Elements from soil to human*. Berlin Heidelberg. Springer. 550 p.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. Fourth Edition. Florida. 534 p.
- Keimowitz, A., Simpson, H., Stute, M., Datta, S., Chillrud, S., Ross, J., Tsang, M. (2005). Naturally occurring arsenic: Mobilization at a landfill in Maine and implications for remediation. *Applied Geochemistry* 20. ELSEVIER. October 2005.
- Kelley, M.E., S.E. Brauning, R.A. Schoof, and M.V. Ruby. 2002. *Assessing oral bioavailability of metals in soil*. Columbus: Battelle Press.

- Kemper, T. y Sommer, S. (2002). Estimated of heavy metals contamination in soil after mining after accident using reflectance spectroscopy. *Environmental Science & Technology*. 36:2742-2747.
- Klukanová, A. y Rapant, S. (1999). Impact of mining activities upon environment of the Slovak Republic: two cases studies. *Journal of Geochemical Exploration*. 66:299-306.
- Kim, J., Kim, K., Ahn, J., Ko, I. y Lee, C. (2005). Investigation and risk assessment modeling of As and other heavy metals contamination around five abandoned metal mines in Korea. *Environmental Geochemistry and Health*. 27:193-203.
- Lacerda, L.D. y Salomons, W. 1999. Mercury contamination from New World gold and silver mine tailings. En: R. Ebinghaus, R. Turner, L.D. de Lacerda, O. Vasiliev y W. Salomons (Eds.). *Mercury Contaminated Sites* (pp. 89-112). Germany: Springer.
- Laidlaw, M.A.S., Mielke, H.W., Filippelli, G.M., Johnson, D.L. y Gonzales, C.R. 2005. Seasonality and children's blood levels: developing a predictive model using climatic variables and blood lead data from Indianapolis, Indiana, Syracuse, New York and New Orleans, Louisiana (USA). *Environmental Health Perspectives*. 113: 793-800.
- Lara, R.H., Briones, R., Monroy, M.G., Mullet, M., Humbert, B., Dossot, M., Naja, G.M. y Cruz, R. 2011. Galena weathering under simulated calcareous soil conditions. *Science of the Total Environment*. 409: 3971-3979 pp.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. y Elbaz-Poilichet, F. (2000). 4,500 year-old mining pollution in southwestern Spain: Long-Term Implications for Modern Mining Pollution. *Economical Geology*. 95:655-662.
- Lee, J., Chon, H. y Kim, K. (2005). Human risk assessment of As, Cd, Cu and Zn in the abandoned metal minesite. *Environmental Geochemistry and Health*. 27:185-191.
- Leverett, P., McKinnon, A.R. y Williams, P.A. 2003. Mineralogy of the oxidized zone at the New Cobar orebody. En: Roach I.C. ed. *Advances in Regolith*, pp. 267-270. CRC LEME.
- López, S., Perelman, P., Rivara, M., Castro, M. y Faggi, A. (2006). Características del suelo y concentración de metales a lo largo de un gradiente de urbanización en Buenos Aires, Argentina. *Multequina*. 15: 69-80.
- Lottermoser, B. (2007). *Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts*. Ed. 2ª Edition. School of Earth and Environmental Sciences. Springer Berlin Heidelberg New York. 297 p.
- Lumsdon, D.G., Meeussen, J.C.L., Paterson, E., Garden, L.M. y Anderson, P. (2001). Use of solid phase characterization and chemical modeling for assessing the behavior of arsenic in contaminated soils. *Applied Geochemistry*, 16: 571-581.
- Machemer, S.D. y Hosick, T.J. 2004. Determination of soil lead variability in residential soil for remediation decision making. *Water, Air and Soil Pollution*. 151: 305-322.
- Malherbe, L. (2002). Designing a contaminated soil sampling strategy for human health risk assessment. *Accreditation Quality Assurance*. 7:189-194.
- Medina-Ruiz, F. (1585). *Relaciones geográficas del siglo XVI*. Nueva Galicia. Tomo 10. 109-191.
- Medina, Fernández, M. (2008). *Estimación del Riesgo en salud por exposición a manganeso en la huasteca sur de San Luis Potosí*. Tesis de Maestría. PMPCA-UASLP. San Luis Potosí, México. 84 p.
- Mejía, J., Carrizales, L., Rodríguez, V., Jiménez-Capdeville, M., Díaz-Barriga, F. (1999). Evaluación de riesgos en zonas mineras: "Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras", México, *Salud Publica Mex* 1999; 41 supl. 2:S132-S140.
- Méndez, R.F. y Zapata, N.F. 2010. Variabilidad espacial de la salinidad en suelos regados con aguas residuales del sistema de riego Taiguaguay, Venezuela. *Interciencia*. 35: 357-362.
- Minceva-Stefanova, J. 2001. Arsenate minerals diversity in oxidation zones of the polymetallic stratabound deposits in Western Balkan Mountain. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*. 54: 39-42.

- Moreno, R., Monroy M., Castañeda P. (2009). Evaluación geoquímica de residuos mineros (jales o colas) de mineralización de tipo epitermal, Hidalgo, México. *Revista Geológica de América Central*, 41: 79-98, 2009. ISSN: 0256-7024.
- Naidu, R., Oliver, D. y McConnell, S. 2003. Heavy metal phytotoxicity in soils. En: A. Langley, M. Gilbey & B. Kennedy (eds). *Proceedings of the Fifth National Workshop on the Assessment of Site Contamination*. Adelaide, NEPC. 235-241 p.
- Nriagu, J.O. y Pacyna J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. 333:134-139.
- Nriagu, J.O., (1994). Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas. *Sci. Total Environ*. 149: 167-181.
- Ogura, T., Ramírez-Ortiz, J., Arroyo-Villaseñor, M.Z., Hernández, M.S., Palafox-Hernández, P.J., García de Alba, H.L. y Quintus, F. (2003) Zacatecas (México) companies extract Hg from surface soil contaminated by ancient mining industries. *Water, Air and Soil Pollution*. 148: 167–177.
- Ostergren, Brown, G.E., Parks, G.A. & Tingle, T.N. 1999. Quantitative Speciation of lead in selected mine tailings from Leadville, CO. *Environmental Science & Technology* 33: 1627-1636.
- Peñoles. (2002). *Hacia un desarrollo sustentable. Informe Ambiental Anual 2002*. 15 pp.
- Peñoles. (2008). *Fresnillo PLC: Analyst presentation 25 de Junio de 2008*. [En línea]. (Fecha de consulta 21 de Abril de 2009). Disponible en: <http://www.penoles.com.mx/penoles/index.php>
- Petersen, M.A., Libera, M.D., Jannas, R.R. y Maynard, S.R. 2001. *Geology of the San Pedro Porphyry-Related Gold-Silver Deposits, San Luis Potosí, México*. *Society of Economic Geologist*. 8: 217-241 pp.
- Peplow, E. y Edmonds, R. (2004). Health risks associated with contamination of groundwater by abandoned mines near Twispin Okanogan County, Washington, USA. *Environmental Geochemistry and Health* 26:69–79.
- Pinedo, R. (2004). *Monografía de Fresnillo: Histórica y Estadística*. Ed. 3ª Edición. Centro de Investigaciones Históricas de Fresnillo A.C. Zacatecas, México. 94 p.
- Ramos-Arroyo, Y., Prol-Ledesma, R. y Siebe-Grabach, C. (2004). Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 21: 268-284.
- Ravi, S., D'Odorico, P., Over, T. y Zobeck, T. 2004. On the effect of air humidity on soil susceptibility to wind erosion: The case of air-dry soils. *Geophysical Research Letters*, 31: L09501, 1-4.
- Razo, I., Carrizales, L., Castro-Larragoitia, J., Díaz-Barriga, F. and Monroy, M. (2004). Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution* 152: 129-152.
- Razo, I., Téllez, J., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F., Monroy, M. (2005). "Influencia de la mineralogía en la bioaccesibilidad de plomo en suelos contaminados del distrito minero Santa María de la Paz, S.L.P." AIMMMGM XXVI Convención Internacional de Minería, Veracruz, Ver., Octubre 12-15, 2005, 459-464 p.
- Razo, I., Téllez, J., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F. y Monroy, M. 2006. Mineralogical control on arsenic bioaccessibility in high polluted soils from an old mining-metallurgical site in Mexico. *Extended Abstracts presented at the 231st American Chemical Society National Meeting (CD)*. Division of Environmental Chemistry. 46 (1): 743-747.
- Reed, D. 2002. Resources Extraction Industries in Developing Countries. *Journal of Business Ethics*. 39: 199-226.
- Rieuwerts, J.S., Farago, M.E., Cikrt, M. y Bencko, V. (2000) Differences in lead bioavailability between a smelting and a mining area. *Water, Air and Soil Pollution*, 122: 203-229.



- Rodríguez, R.R., Basta, N.T., Casteel, S.W. y Pace, L.W.: 1999, 'An In Vitro Gastrointestinal Method To Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and solid Media', *Environmental Science and Technology*, 33, 642-649.
- Ruby, M.V., Davis, A., Link, T.E., Schoof, R., Chaney, R.L., Freeman, G.B. y Bergstrom, P. (1993). Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. *Environmental Science and Technology*. 27:2870-2877.
- Ruby, M.V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D.E., Casteel.S.W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin. D. & Chappell, W. (1999). Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environmental Science & Technology* 33: 3697-3705.
- Sánchez, I. (2000). Manejo en residuos sólidos en minería. II curso internacional de aspectos geológicos de protección ambiental. Campinas, SP. Brasil. 5 al 20 de junio de 2000. Capítulo 15. Pp239-250. [En línea]. (Fecha de consulta 06 de Mayo de 2009). Disponible en: <http://www.unesco.org/uy/geo/campinaspdf/16manejo.pdf>
- Santos, E., Yarto-Ramírez M., Gavilán-García, I., Castro-Díaz J., Gavilán García A., Rosiles, R., Suárez S., López Villegas T. (2006). Analysis of Arsenic, Lead and Mercury in Farming Areas whit Mining Contaminates Soils at Zacatecas, México. *Sociedad Mexicana de México*, Mayo del 2006, 50(2), 57-63. ISSN1870-249X.
- Sariego-Rodríguez, J. (1992). Minería y territorio en México: Tres modelos históricos de implantación socio-espacial. *ERIA*. 1992:197-209.
- Schroder, J.L., Basta, N.T., Si, J., Casteel, S.W., Evans, T. y Payton, M. 2003. In vitro gastrointestinal method to estimate relative bioavailable Cd in contaminated soil. *Environmental Science & Technology*. 37: 1365-1370.
- SEMIP (Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal). (1991). Monografía geológico-minera del estado de Zacatecas. Consejo de Recursos Minerales, México, 90-97.
- SGM (Servicio Geológico Mexicano). (2006). Carta Geológico-Minera, Fresnillo F13-B47 Zacatecas. Escala 1:50 000. Primera Edición. Servicio Geológico Mexicano. Pachuca Hidalgo.
- SGM (Servicio Geológico Mexicano y Coordinación General de Minería). (2008). Panorama Minero del Estado de Zacatecas. Junio 2008. [En línea]. (Fecha de consulta 02 de Mayo de 2009). Disponible en: <http://www.coremisgm.gob.mx/>
- Shloeder, C.A., Zimmerman, N.E. y Jacobs, M.J. 2001. Comparison of Methods for Interpolating Soil Properties Using Limited Data. *Soil Sc Soc Am J*. 65: 470-479.
- SIAPASF (Sistema de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento de Fresnillo). (2010). Sistema de Captación para el abastecimiento de agua potable en Fresnillo. [En línea]. (Fecha de consulta 06 de Mayo de 2009). Disponible en: [http://www.fresnillo.gob.mx/dir\\_y\\_deps/siapasf/siapasf.htm#sistcap](http://www.fresnillo.gob.mx/dir_y_deps/siapasf/siapasf.htm#sistcap)
- Siegel, R.F. 2002. *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. Springer, Germany: 218pp.
- Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 17: 517-568.
- Smith, K. S. y H. L. O. Huyck. 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. *Rev. Econo. Geol*. 6: 29-70 pp.
- SMN (Servicio Meteorológico Nacional). Normales climatológicas (1971-2000). Estación: 32020 Fresnillo. Zacatecas. [En línea]. (Fecha de consulta 24 de Enero de 2009). Disponible en: <http://smn.cna.gob.mx/>
- Song, J., Zhao, F., McGrath, S.P. y Luo, Y. 2006. Influence of soil properties and aging on arsenic phytotoxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 25: 1663-1670.
- Sonneschmid, F. 1983. *Tratado de amalgamación de Nueva España*. Sociedad de Exalumnos de la Facultad de Ingeniería, UNAM (Reproducción Fascimular de la Primera Edición de 1825). México.
- Sposito, G. 2008. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press. New York, New York. 329 pp.

- Steele, M.J., Beck, B.D, Murphy, B.L. y Strauss, H.S.: 1990, 'Assessing the Contribution from Lead in Mining Wastes to Blood Lead', *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 11, 158-190.
- UNEP (United Nations Environment Programmer). (2000). *Mining and sustainable development II: Challenges and perspectives*, Industry and environment. France. Publishing PNUMA. 23-95.
- Vanegas Rocha, L. (1995). *La compañía minera de San José S.A. 1930-1936*. Gobierno del Estado de Zacatecas. Edición conmemorativa del primer centenario 1895-1995. 35-57.
- Volke-Sepúlveda, T., Velasco-Trejo, J., De la Rosa-Pérez, D. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación*. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales: Instituto Nacional de Ecología. 141pp. ISBN 9688174920.
- Webster, R. y Oliver, M. A. (2001). *Geostatistics for environmental scientists*. John Wiley & Sons. West Sussex. 265 p.
- Zagury, G., Bedeaux, C. y Welfringer, B. (2005). Influence of mercury speciation and fractionation on bioaccessibility in soils. *Arch Environ Contam Toxicol*. 34:255–262.

## ANEXOS

**ANEXO 1.** Resultados de la validación del método de digestión (3051 de la EPA) de suelo superficial y sedimentos. El material estándar de referencia utilizado en ambos casos fue el NIST 2710a.

ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ADITAMENTO FLAMA								
Elemento	Curva de calibración			Sensibilidad IC 95%	Repetitividad %RDS	Exactitud (%)	LD (mg/L)	LC (mg/L)
	Pendiente	Intercepto	R <sup>2</sup>					
<b>Pb</b>	0.008	0.002	0.9995	0.008 ± 0.002	7.6	92 - 115	0.15	0.67
<b>Cd</b>	0.088	0.002	0.9997	0.088 ± 0.004	19.9	80 - 106	0.02	0.11
<b>Cu</b>	0.039	0.0003	0.9993	0.039 ± 0.004	10.5	91 - 109	0.02	0.073
<b>Zn</b>	0.175	0.006	0.9998	0.175 ± 0.011	15.5	88 - 98	0.03	0.15
<b>Mn</b>	0.072	0.002	0.9999	0.079 ± 0.004	13.5	72 - 82	0.17	0.58

LD: Límite de detección. LC: Límite de cuantificación.

**ANEXO 2.** Resultados de la validación del método de digestión (3015 y 3051 de la EPA) de suelo y agua superficial.

ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ADITAMENTO GENERADOR DE HIDRUROS								
Elemento	Curva de calibración			Sensibilidad IC 95%	Repetitividad %RDS	Exactitud (%)	LD (mg/L)	LC (mg/L)
	Pendiente	Intercepto	R <sup>2</sup>					
<b>As</b>	0.04	0.0327	0.988	0.040 ± 0.006	17.6	83 - 129	0.1	1.69
<b>Hg</b>	0.02	0.0017	0.992	0.021 ± 0.001	12.3	111 - 122	0.002	0.004

LD: Límite de detección. LC: Límite de cuantificación.

### **ANEXO 3.** Extracción de solubles con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub>

La toxicidad de EPT en los organismos, depende directamente de su disponibilidad en el ambiente, la cual está en función de la solubilidad de la especie química de estos elementos. Es por ello, que se busca medir la fracción extraíble de los elementos bajo condiciones ambientales. La fracción extraíble a su vez, está directamente relacionada con la fracción biodisponible que es la reactiva dentro de los organismos vivos.

1. Secar las muestras en una estufa a 30° C hasta eliminar humedad.
2. Pesar 50 o 100 g de muestra, dependiendo de la cantidad de muestra disponible.
3. Colocar la muestra en un recipiente de politetrafluoroetileno (PTFE) de 2 L previamente lavado con HNO<sub>3</sub> al 10 % y enjuagado con agua desionizada.
4. Añadir lentamente un volumen de extractante en relación líquido/sólido 20:1 (1L para 50 g de muestra y 2L para 100 g de muestra).
5. Cerrar los recipientes herméticamente colocarlos en un equipo de agitación rotatoria.
6. Mantener la agitación constante a 30 ± 2 r.p.m. durante 18 ± 2 horas, la temperatura deberá permanecer a 23 ± 2 °C durante el periodo de agitación (extracción).
7. Conforme la agitación continúe se pueden generar gases que ejercen presión dentro del frasco extractor. Para aliviar el exceso de presión, el frasco puede abrirse en una campana de extracción periódicamente.
8. Después del período de extracción, determinar el pH de pulpa.
9. Se prosigue con la separación de la fase acuosa por filtración primero a través de un filtro de poro cerrado (11 µm) y después mediante una membrana de abertura de poro de 0.45 µm.
10. Se recuperan muestras de solución final de 500 mL de cada extracción y se acidifican a pH < 2 con HNO<sub>2</sub> concentrado. Las soluciones acidificadas se deberán mantener en refrigeración a 4° C hasta su análisis químico de arsénico y metales pesados en solución por espectrometría de absorción atómica.
11. Los residuos sólido recuperados en la filtración deberán lavarse repetidamente con agua desionizada, secarlos en una estufa a 30° C durante 48 h y determinar su peso final.

**ANEXO 4.** Parámetros considerados en el análisis geoestadístico de los EPT en suelo superficial, utilizando el método kriging ordinario y modelo exponencial en 222 muestras y errores de interpolación estimados.

Elemento	Clases de distancias		Efecto Nugget	Vecinos Considerados		EM	EEM	RCME
	Tamaño	Número		Mínimo	Máximo			
As	400	12	0.27007	2	10	-7.158	165.5	-0.04732
Pb	300	7	0.52520	2	5	-36.470	591.0	-0.01208
Hg	400	12	0.25800	3	8	2.862	202.3	0.01652
Cd	800	12	0.48800	8	12	0.114	6.4	0.01213
Cu	186	7	0.18407	8	22	-13.080	55.9	-0.08466
Zn	650	11	0.58584	2	5	-36.520	476.1	-0.03922
Mn	950	22	0.09325	2	7	-4.441	269.9	-0.00698

**ANEXO 5.** Concentración de los elementos analizados en las muestras de suelo superficial y sedimentos recolectadas en la visita de reconocimiento.

Muestra	Concentración de EPT (mg/kg)													
	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Hg	Pb
<b>S1-Agora</b>	14767	18	708	8978	12	20	58	1162	114	1	15	14	0	257
<b>Sed2-Laguna Seca</b>	13177	11	222	7459	4	11	21	88	50	1	2	1	3	29
<b>S3-Mina Cata de plata</b>	11849	10	286	6385	4	9	19	171	44	0	12	2	2	122
<b>S4-Hacienda Santa Ana</b>	12795	12	1206	8370	8	14	729	2210	812	18	3	45	23	3021
<b>S5-Escuela R.R. Fresnillo</b>	11238	12	481	5029	6	18	31	242	39	0	6	3	2	395

**ANEXO 6.** Localización geográfica y resultado de las concentraciones de EPT del muestreo sistemático y dirigido en suelo superficial a partículas <2 mm.

Muestra	Localización geográfica UTM			Concentración de EPT (mg/Kg)						
	UTM X	UTM Y	UTM Z	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn
<b>S1-Agora</b>	717909	2563303	2012	114	257	0.298	14	55	679	1117
<b>S3-Mina Cata de plata</b>	720600	2571323	2107	44	122	2.480	2	18	275	164
<b>S4-Hacienda S. Ana</b>	723386	2565117	2072	812	3021	23.037	44	700	1159	2129
<b>S5-Esc. R.R. Fresnillo</b>	717318	2563719	2200	39	395	1.804	3	32	496	250
<b>SUE100-MAB60</b>	729499	2559604	2103	6	43	0.320	4	23	358	63
<b>SUE101-MAB49</b>	728919	2560154	2085	7	13	0.154	0.1	11	372	39
<b>SUE102-MCE96</b>	728261	2562666	2108	16	64	0.002	4	24	151	45
<b>SUE103-MCE108</b>	728297	2562493	2093	8	0	0.140	0.1	14	156	68
<b>SUE104-MCE120</b>	728725	2561622	2105	12	53	0.154	4	16	306	42
<b>SUE105-MCE95</b>	727811	2562457	2103	6	25	0.002	4	14	367	38
<b>SUE106-MCE106</b>	726311	2562888	2110	7	4	0.140	0.1	9	177	20
<b>SUE107-MCE94</b>	726755	2562598	2120	18	29	0.816	2	17	347	53
<b>SUE108-MCE107</b>	727222	2562641	2112	24	58	0.176	4	13	291	53
<b>SUE109-MCE84</b>	728090	2563170	2096	9	17	0.192	0.1	15	186	34
<b>SUE10-MAB03</b>	715548	2571265	2210	21	48	0.259	4	13	355	40
<b>SUE110-MCE71</b>	727803	2563726	2083	1095	2539	79.861	46	537	1663	649
<b>SUE111-MCE59</b>	727503	2564117	2102	67	204	12.427	4	52	677	132
<b>SUE112-MCE47</b>	727441	2564735	2101	8	41	0.287	2	24	399	53
<b>SUE113-MCE35</b>	727193	2565207	2089	51	28	0.002	1	14	229	29
<b>SUE114-MAB42</b>	715512	2561380	2228	31	31	0.182	0.1	18	225	62
<b>SUE115-MAB54</b>	717498	2559207	2192	27	40	0.002	0.1	51	326	265
<b>SUE116-MAB65</b>	718321	2556988	2232	8	36	0.002	3	11	532	39
<b>SUE117-MAB63</b>	715493	2556974	2304	10	25	0.208	0.1	29	476	58
<b>SUE118-DIR39</b>	714782	2556663	2274	7	31	0.002	0.2	12	163	39

Muestra	Localización geográfica UTM			Concentración de EPT (mg/Kg)						
	UTM X	UTM Y	UTM Z	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn
SUE119-MAB62	713501	2557333	2294	2	13	0.002	3	9	288	33
SUE11-MAB02	713504	2571440	2090	12	21	0.002	3	15	225	36
SUE120-MAB61	711791	2556964	2327	6	29	0.331	0.1	8	185	92
SUE121-MAB64	717696	2558124	2225	11	31	0.126	0.1	14	330	46
SUE122-DIR31	714083	2559687	2259	7	57	0.002	1	11	272	30
SUE123-MAB52	713680	2559182	2273	14	32	0.189	3	10	266	42
SUE124-MAB51	711847	2559685	2316	19	17	0.357	2	13	456	49
SUE125-MAB40	711446	2561117	2233	15	22	0.636	0.1	15	405	48
SUE126-DIR32	709862	2561638	2219	17	22	0.002	0.1	6	195	43
SUE127-MAB36	711449	2563359	2171	14	13	0.002	0.1	9	594	53
SUE128-MAB37	713423	2563780	2190	15	22	0.002	0.1	24	516	57
SUE129-MAB38	715446	2563748	2218	28	40	0.336	0.1	15	264	58
SUE12-MAB24	717499	2567530	2159	39	41	0.391	3	16	354	38
SUE130-MAB41	713735	2561484	2371	12	31	0.140	0.2	31	955	72
SUE131-MAB69	727530	2557681	2108	0	27	0.002	4	13	458	42
SUE132-MAB59	727558	2559467	2114	4	55	0.216	3	14	324	60
SUE133-DIR33	727451	2559817	2172	3	14	0.002	4	9	298	40
SUE134-MAB48	726501	2560007	1891	3	40	0.315	0.1	17	516	38
SUE135-MAB58	725537	2559752	2153	9	171	1.499	2	18	361	54
SUE136-MAB47	724157	2560522	2146	5	4	0.161	0.1	12	307	37
SUE137-MCE115	723567	2561733	2195	25	21	0.775	3	20	571	65
SUE138-MCE79	723016	2563239	2155	25	39	1.608	0.1	27	478	79
SUE139-MCE64	720862	2563788	2154	246	165	1.584	1	52	504	328
SUE140-MCE89	721706	2562918	2159	59	174	14.327	3	47	414	128
SUE141-MAB46	721967	2560002	2184	8	47	0.231	4	20	1063	71
SUE142-MCE113	721714	2561040	2224	23	33	0.238	4	15	348	51

Muestra	Localización geográfica UTM			Concentración de EPT (mg/Kg)						
	UTM X	UTM Y	UTM Z	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn
SUE143-MCE88	720790	2562525	2185	7	39	1.394	0.1	21	313	59
SUE144-DIR34	724517	2565108	2173	55	111	2.525	0.1	29	165	88
SUE145-MCE32	724297	2565154	2133	109	221	15.348	4	60	412	177
SUE146-DIR35	724300	2565031	2089	17	57	1.463	0.1	23	268	49
SUE147-MCE43	723763	2564601	2125	66	216	11.200	4	45	426	216
SUE148-MCE55	723481	2564154	2149	32	39	1.194	0.1	18	256	67
SUE149-MCE67	723737	2563622	2131	26	39	0.524	0.1	29	593	79
SUE14-DIR03	717997	2562260	2110	261	220	1.441	4	62	700	307
SUE150-MCE91	723655	2562677	2161	10	30	0.181	0.1	20	441	35
SUE151-MCE104	724201	2562217	2147	19	30	0.279	1	18	395	64
SUE152-MCE116	724631	2561594	2155	44	38	0.291	1	10	295	49
SUE153-MCE105	725361	2562200	2138	19	38	0.520	1	14	356	46
SUE154-MCE93	725728	2562726	2113	13	29	0.423	4	17	447	46
SUE155-MCE92	724735	2562605	2122	19	22	0.300	0.1	21	551	53
SUE156-MCE80	724310	2563142	2127	4	31	0.657	0.1	21	435	45
SUE157-MCE68	724939	2563485	2119	5	22	0.203	0.1	18	318	51
SUE158-MCE56	724219	2564316	2119	45	75	2.410	0.1	23	213	72
SUE159-DIR36	721048	2562831	2174	56	102	0.802	4	21	353	180
SUE15-DIR04	717993	2562341	2103	128	276	1.375	5	59	706	344
SUE160-MCE101	721292	2562190	2228	59	86	0.787	2	20	349	115
SUE161-MCE102	722291	2562120	2177	56	54	0.566	4	11	290	57
SUE162-MCE90	722712	2562651	2149	21	22	0.496	0.1	15	240	48
SUE163-DIR37	724768	2562025	2045	13	39	0.002	0.1	17	275	76
SUE164-MCE117	725738	2561661	2147	28	49	0.189	4	11	361	46
SUE165-MCE118	726709	2561520	2142	30	57	0.273	0.1	33	675	91
SUE166-MCE119	728025	2561218	2114	5	39	0.147	0.1	18	573	37



Muestra	Localización geográfica UTM			Concentración de EPT (mg/Kg)						
	UTM X	UTM Y	UTM Z	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn
SUE167-MCE81	725337	2563253	2120	23	22	0.478	0.1	26	412	72
SUE168-MCE69	725689	2563682	2148	16	31	0.623	0.1	27	515	52
SUE169-MCE82	726249	2563136	2119	17	22	0.300	0.1	23	544	70
SUE16-DIR05	718198	2562647	2103	342	385	1.181	10	59	813	522
SUE170-MCE70	726709	2563553	2095	23	31	0.203	0.1	20	424	54
SUE171-MAB30	729662	2567424	2065	22	57	1.427	0.1	19	153	55
SUE172-MAB20	729552	2569387	2064	18	13	0.266	0.1	12	168	35
SUE173-DIR40	726891	2566179	2120	62	138	3.078	0.2	42	177	202
SUE174-DIR38	726645	2566534	2094	53	112	3.612	1	42	439	132
SUE175-DIR41	726501	2566486	2332	56	255	8.566	5	57	465	429
SUE176-DIR42	726374	2566658	2093	163	308	14.161	1	67	302	196
SUE177-DIR43	725932	2566105	2122	63	138	3.810	0.1	40	399	156
SUE178-MCE10	726224	2566105	2079	53	128	1.939	3	39	426	204
SUE179-MAB27	723754	2567494	2110	64	111	1.175	0.1	26	382	149
SUE17-MCE98	718182	2562100	2114	107	124	0.876	5	53	1059	219
SUE180-MCE09	725477	2566157	2105	69	190	5.149	4	48	602	159
SUE181-MCE20	724670	2565598	2110	202	335	14.374	0.1	74	388	280
SUE182-MCE08	724128	2565954	2122	253	748	46.228	7	176	726	975
SUE183-MCE19	723610	2565575	2123	176	530	34.874	8	131	680	599
SUE184-MCE18	722759	2565596	2139	47	93	3.012	1	23	219	84
SUE185-MCE06	722428	2566127	2137	88	84	0.734	0.1	24	321	104
SUE186-MCE07	723095	2566282	2103	71	70	3.612	4	50	480	178
SUE187-MCE30	722197	2565137	2140	63	111	2.375	1	33	335	198
SUE188-MCE41	721702	2564535	2144	171	264	4.304	1	42	256	251
SUE189-MCE16	720283	2565666	2191	91	189	4.803	4	33	430	130
SUE18-DIR06	717850	2563572	2093	898	1872	28.530	26	251	925	3159

Muestra	Localización geográfica UTM			Concentración de EPT (mg/Kg)						
	UTM X	UTM Y	UTM Z	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn
SUE190-MCE04	720227	2566182	2188	22	71	0.686	4	18	314	98
SUE191-DIR43-A	719347	2565478	2250	72	247	3.270	6	36	568	123
SUE192-MCE28	720004	2565146	2162	470	998	36.859	8	140	803	634
SUE193-MCE29	721298	2565479	2153	120	326	5.134	8	37	297	205
SUE194-MCE17	721741	2565625	2158	55	182	2.721	7	19	417	132
SUE195-MCE05	721117	2566191	2161	118	268	1.797	6	39	257	287
SUE196-MCE57	725299	2564133	2179	78	171	6.915	3	58	676	159
SUE197-MCE58	726254	2564058	2108	68	59	1.546	2	22	350	53
SUE198-MCE46	726759	2564640	2109	10	23	0.231	1	15	115	19
SUE199-MCE45	725711	2564587	2194	55	32	0.002	2	19	420	51
SUE19-DIR07	717699	2563579	2101	104	61	0.252	2	19	266	91
SUE1-MAB33	715466	2565501	2088	15	25	0.002	1	15	266	39
SUE200-MCE44	724702	2564718	2117	24	77	2.955	2	28	394	75
SUE201-MCE33	725202	2565129	2110	39	90	3.806	3	31	594	97
SUE202-MCE34	726269	2565062	2109	11	29	0.481	2	35	369	43
SUE203-MCE22	726725	2565630	2100	55	40	0.308	2	21	315	50
SUE204-MCE21	725724	2565543	2112	15	40	0.713	2	53	215	47
SUE205-DIR44	729521	2564061	2083	604	6100	292.434	46	1965	1520	3035
SUE206-MAB39	729554	2563975	2071	963	2648	59.097	22	1303	1110	1521
SUE207-MAB35	729503	2565465	2081	163	560	45.048	8	148	495	400
SUE208-DIR45	730298	2564960	2072	9	31	0.854	0.1	20	392	65
SUE209-MCE24	728722	2565638	2077	21	31	0.636	0.1	39	340	61
SUE20-DIR08	718082	2563304	2165	129	235	1.374	13	91	1089	1271
SUE210-MCE12	728171	2565996	2086	27	55	1.062	4	27	517	63
SUE211-MCE23	727645	2565601	2100	8	13	0.002	0.1	12	137	19
SUE213-MCE36	728151	2565013	2087	72	84	2.181	0.2	27	349	104

Muestra	Localización geográfica UTM			Concentración de EPT (mg/Kg)						
	UTM X	UTM Y	UTM Z	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn
SUE214-DIR46	729216	2561334	2101	9	39	0.168	0.1	15	484	53
SUE215-MCE11	726980	2565948	2091	38	66	0.774	0.1	28	275	133
SUE216-MAB44	718389	2560135	2206	8	33	0.336	2	26	463	47
SUE217-MAB55	719047	2559569	2208	9	22	0.002	0.1	14	196	34
SUE218-MCE83	727199	2562998	2098	17	33	0.550	2	21	539	52
SUE219-MCE72	728852	2563660	2091	59	174	15.702	0.1	42	369	144
SUE21-DIR09	717905	2563367	2145	241	425	1.288	8	89	926	741
SUE220-MCE48	728556	2564693	2132	99	386	38.240	8	106	551	339
SUE22-DIR10	717141	2563677	2136	141	426	7.442	5	67	753	386
SUE23-DIR11	717698	2563874	2103	225	711	16.996	9	101	623	536
SUE24-DIR12	717822	2563809	2116	365	1315	64.496	7	198	959	794
SUE25-MCE61	717727	2563776	2117	507	1911	133.680	47	728	997	5341
SUE26-DIR13	718045	2563880	2140	106	210	3.497	4	79	777	285
SUE27-DIR14	718133	2563879	2160	278	803	36.581	7	193	506	694
SUE28-MCE74	718169	2563176	2135	221	947	0.959	24	106	1537	2080
SUE29-MCE26	718116	2565204	2125	140	360	8.385	6	14	407	256
SUE2-DIR01	712830	2564722	2076	4	38	0.280	3	18	274	51
SUE30-MCE13	717835	2565703	2020	28	57	0.239	2	16	214	74
SUE31-MCE25	717202	2565083	2070	83	152	1.090	4	26	395	92
SUE32-DIR15	717517	2564366	2092	143	320	6.994	6	67	448	167
SUE33-DIR16	717333	2564815	2092	96	31	0.161	1	29	295	58
SUE34-DIR17	717270	2564398	2088	122	3857	2.676	7	64	827	298
SUE35-DIR18	717324	2564432	2088	180	575	3.350	5	96	723	365
SUE36-MCE01	717280	2566254	2130	49	85	0.154	4	19	260	56
SUE37-DIR18-A	716956	2564090	2099	55	79	0.545	4	45	582	88
SUE38-DIR19	716874	2564205	2127	79	227	2.443	6	10	557	284

Muestra	Localización geográfica UTM			Concentración de EPT (mg/Kg)						
	UTM X	UTM Y	UTM Z	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn
SUE39-DIR20	716632	2563622	2140	52	79	0.315	3	22	569	72
SUE3-MAB32	713500	2565575	2104	4	17	0.002	2	12	289	24
SUE40-DIR21	715789	2563424	2090	182	277	0.497	2	31	428	136
SUE41-MCE97	717279	2562375	2130	128	374	0.859	7	43	729	363
SUE42-MCE85	717640	2562093	2145	107	121	0.869	5	57	1811	134
SUE43-MCE110	718830	2560373	2160	1219	748	0.406	23	102	2839	2565
SUE44-MCE111	719727	2560247	2140	27	48	0.154	0.1	20	403	42
SUE45-MCE100	720848	2560733	2138	39	28	0.186	3	14	311	43
SUE46-MCE87	719832	2561164	2345	13	49	0.298	1	37	654	101
SUE47-DIR22	720446	2564144	2055	240	179	1.495	4	37	407	244
SUE48-MCE52	720253	2564280	2078	165	156	0.846	1	40	374	174
SUE49-MCE40	720414	2564615	2098	116	311	7.865	7	70	573	456
SUE4-MAB31	711439	2564943	2088	5	29	0.429	1	13	360	53
SUE50-MCE39	719653	2564774	2090	1000	4585	42.610	36	570	1543	2808
SUE51-MCE53	721212	2564116	2132	82	156	1.931	4	37	612	151
SUE52-DIR23	721352	2564000	2047	39	39	0.653	3	16	272	108
SUE53-MCE65	721737	2563919	2062	25	38	0.196	3	16	161	60
SUE54-MCE77	721235	2563569	2047	76	102	1.301	0.1	26	382	240
SUE55-MCE78	722202	2563671	2084	53	109	0.637	5	26	276	139
SUE56-MCE54	722169	2564618	2051	96	314	14.712	7	53	317	384
SUE57-MCE42	722648	2564765	2072	205	860	17.623	11	153	678	581
SUE58-MCE66	722678	2563786	2068	34	68	2.345	3	28	437	99
SUE59-DIR24	719401	2564472	2072	227	379	7.597	9	62	538	305
SUE5-MAB23	715272	2567631	2121	19	46	0.815	1	19	460	55
SUE60-DIR25	721080	2570153	2075	28	61	0.523	3	16	260	67
SUE61-DIR26	720899	2570238	2056	24	153	1.035	2	22	205	202

Muestra	Localización geográfica UTM			Concentración de EPT (mg/Kg)						
	UTM X	UTM Y	UTM Z	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn
SUE62-DIR27	720736	2570984	2079	17	22	0.259	0.1	12	114	95
SUE63-DIR28	719929	2571479	1998	231	42	0.189	3	38	412	216
SUE64-MAB05	718223	2571455	2100	87	571	12.954	6	89	284	619
SUE65-MAB04	717338	2571746	2210	24	40	0.581	2	21	439	60
SUE66-MAB25	719327	2567447	2080	23	47	0.154	4	16	222	50
SUE67-MAB14	717923	2569310	2045	143	29	0.306	2	25	227	53
SUE68-MAB15	718955	2570536	2098	125	27	0.203	3	26	299	175
SUE69-MAB06	721586	2570894	2111	82	54	0.002	5	30	325	59
SUE6-MAB22	713555	2567580	2088	44	39	0.182	2	18	387	53
SUE70-MAB07	723404	2570668	2060	25	43	0.002	4	9	165	23
SUE71-MAB08	725551	2571574	2090	5	50	0.203	3	23	250	278
SUE72-MAB09	727066	2570806	1986	74	198	3.051	4	38	348	134
SUE73-DIR29	728348	2570698	1990	24	50	1.098	4	18	219	80
SUE74-DIR30	728483	2570767	1988	78	84	1.105	4	22	169	136
SUE75-MAB19	727590	2569409	2090	61	46	0.721	1	14	171	41
SUE76-MAB29	727528	2567074	2110	99	209	11.534	5	56	164	251
SUE77-MAB18	725928	2569540	2025	21	55	0.240	2	12	206	38
SUE78-MAB17	723510	2569099	2050	5	39	0.138	3	10	425	22
SUE79-MAB16	721556	2569304	2120	14	60	0.566	5	20	265	54
SUE7-MAB21	711748	2567581	2087	9	26	0.168	2	10	339	34
SUE80-MAB26	721629	2566772	2049	17	44	0.400	2	10	214	28
SUE81-MAB45	721067	2560078	2185	21	7	0.140	3	9	75	12
SUE82-MAB66	722660	2556526	2183	3	19	0.002	4	8	302	40
SUE83-MAB67	724910	2556568	2140	6	4	0.002	0.1	11	419	49
SUE84-MAB68	725801	2557656	2139	8	22	0.002	1	18	377	38
SUE85-MAB57	723111	2559175	2184	11	22	0.175	0.1	18	350	45

EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO Y METALES PESADOS  
EN EL DISTRITO MINERO FRESNILLO (ZACATECAS, MÉXICO)

Muestra	Localización geográfica UTM			Concentración de EPT (mg/Kg)						
	UTM X	UTM Y	UTM Z	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn
SUE86-MAB56	721192	2558714	2159	9	22	0.161	2	18	583	45
SUE87-MCE112	720717	2561468	2203	53	66	0.444	4	17	420	53
SUE88-MCE76	720142	2562904	2182	750	2230	8.460	6	107	897	537
SUE89-MCE63	719858	2563459	2189	1042	1819	44.116	45	359	3411	4040
SUE8-MAB13	715218	2569608	2132	34	52	0.196	4	20	278	64
SUE90-MCE99	719527	2562171	2219	336	583	0.419	11	74	1417	971
SUE91-MCE62	718850	2563610	2183	180	945	8.421	9	110	865	585
SUE92-MCE51	719438	2564223	2190	129	192	3.118	0.1	45	422	256
SUE93-MCE38	718856	2564630	2203	23	28	0.336	4	12	142	45
SUE94-MCE27	719339	2565341	2175	123	22	0.238	0.1	24	174	48
SUE95-MCE15	719689	2565839	2170	108	175	0.455	2	22	346	92
SUE96-MCE03	719367	2566049	2168	77	152	1.265	5	30	388	125
SUE97-MCE14	718673	2565504	2199	133	343	3.901	5	58	604	222
SUE98-MCE02	718218	2566082	2220	55	255	2.324	4	51	454	171
SUE99-MAB70	730044	2557448	2090	6	35	0.189	3	11	303	36
SUE9-MAB12	713741	2570173	2122	18	34	0.216	2	18	268	63

**ANEXO 7. Valores de pH y conductividad en muestras de suelo superficial**

Muestra	pH	Conductividad (dS/m)	Tipo de suelo
SUE15-DIR04	7.1	0.1	Luvisol
SUE80-MAB26	8.4	0.2	
SUE82-MAB66	8.1	0.2	
SUE117-MAB63	8.0	0.3	
SUE12-MAB24	7.8	0.4	
SUE88-MCE76	7.1	0.6	
SUE128-MAB37	6.3	2.2	
SUE192-MCE28	7.3	2.8	
SUE6-MAB22	8.2	0.4	Regosol
SUE3-MAB32	8.4	0.2	
SUE1-MAB33	7.8	1.5	
SUE113-MCE35	7.2	0.2	Phaeozem
SUE78-MAB17	8.0	0.2	
SUE219-MCE72	5.0	0.3	
SUE75-MAB19	8.0	0.4	
SUE208-DIR45	7.8	0.4	
SUE72-MAB09	7.1	0.5	
SUE177-DIR43	7.9	0.5	
SUE47-DIR22	8.0	0.7	
SUE110-MCE71	6.9	1.5	
SUE94-MCE27	8.0	1.6	
SUE57-MCE42	7.2	2.4	
SUE148-MCE55	7.3	2.7	
SUE74-DIR30	7.4	3.0	
SUE93-MCE38	7.6	4.6	
SUE49-MCE40	7.2	5.6	
SUE205-DIR44	5.1	7.3	
SUE182-MCE08	7.1	12.1	
Hacienda Santa Ana	6.3	43.7	
SUE119-MAB62	7.3	0.2	Kastañozem
SUE127-MAB36	6.4	0.3	
S3 Mina Cata de Plata	6.6	0.8	
SUE51-MCE53	7.7	5.4	
SUE69-MAB06	7.1	0.3	Leptosol
SUE144-DIR34	7.8	0.5	
SUE18-DIR06	7.1	0.7	
SUE62-DIR27	7.9	0.7	
SUE43-MCE110	7.1	1.7	
SUE23-DIR11	8.3	2.9	
SUE61-DIR28	8.0	3.3	
SUE66-MAB25	7.3	6.8	
SUE25-MCE61	7.8	1.4	Calcisol
SUE34-DIR17	7.5	2.3	
Mínimo	5.0	0.1	
Máximo	8.4	43.7	
Media	7.4	0.7	
Mediana	7.3	2.9	
Desviación estándar	0.8	6.8	

**ANEXO 8.** Concentración de EPT en las muestras de suelo empleadas para la prueba de movilidad.

ID	Concentración total (mg/kg)				Concentración móvil (mg/kg)			
	As	Pb	Hg	Cd	As	Pb	Hg	Cd
<b>M1</b>	812	3021	23	44	4	0.2	0.7	0.002
<b>M2</b>	898	1872	29	27	5	0.4	ND	ND
<b>M3</b>	1219	748	1	24	3	ND	ND	ND
<b>M4</b>	205	860	18	11	6	ND	ND	ND
<b>M5</b>	750	2230	9	6	1	ND	ND	ND
<b>M6</b>	15	22	ND	0.1	0.02	ND	ND	ND
<b>M7</b>	12	31	0.1	0.2	0.07	ND	ND	ND
<b>M8</b>	253	748	46	7	3	ND	ND	ND
<b>M9</b>	604	6100	292	46	4	1.8	0.1	0.01
<b>M10</b>	163	560	45	8	5	0.1	ND	ND
<b>M11</b>	99	386	38	8	3	0.2	0.1	ND
<b>M12</b>	1095	2539	80	46	13	ND	ND	ND
<b>M13</b>	67	204	12	4	0.35	0.1	ND	ND
<b>M14</b>	15	22	1	0.1	0.06	ND	ND	ND
<b>M15</b>	14	13	ND	0.1	0.06	ND	ND	ND
<b>M16</b>	176	530	35	8	4	ND	0.1	ND
<b>M17</b>	470	998	37	8	2	ND	ND	ND



**ANEXO 9.** Concentración total y bioaccesible de las muestras seleccionadas en suelo superficial a la fracción < 250 µm.

Muestra	Concentración total (mg/kg)							Concentración bioaccesible (mg/kg)						
	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn
<b>S1-Agora</b>	433	553	1	24	118	810	2137	55	207	ND	12	26	262	1540
<b>S3-Mina Cata de plata</b>	241	183	3	2	32	402	188	5	61	ND	ND	ND	177	96
<b>S4-Hacienda Santa Ana</b>	1967	4904	21	46	1091	1519	2450	307	924	4	29	563	426	1792
<b>S5-Escuela R.R. Fresnillo</b>	152	423	2	5	50	567	340	17	171	ND	2	15	227	215
<b>SED06-MCE71</b>	42	201	11	3	52	254	244	13	97	ND	2	20	133	147
<b>SED16-ArroyoLS</b>	23	35	ND	1	29	362	68	8	5	ND	ND	ND	131	8
<b>SUE102-MCE96</b>	1	37	ND	2	38	161	50	1	7	ND	ND	ND	74	18
<b>SUE110-MCE71</b>	1368	3142	178	47	641	1403	5576	331	540	6	36	332	437	5386
<b>SUE113-MCE35</b>	16	50	1	ND	21	363	52	1	4	ND	ND	ND	135	14
<b>SUE118-DIR39</b>	41	54	0.2	0.1	12	201	57	1	24	ND	ND	ND	123	27
<b>SUE119-MAB62</b>	3	8	0.2	2	9	738	ND	ND	2	ND	ND	ND	50	ND
<b>SUE127-MAB36</b>	7	43	0.2	ND	12	664	45	ND	4	ND	ND	ND	298	24
<b>SUE128-MAB37</b>	4	42	0.4	3	28	605	61	1	3	ND	ND	ND	135	11
<b>SUE12-MAB24</b>	15	38	0.3	1	16	254	46	2	6	ND	ND	ND	92	17
<b>SUE144-DIR34</b>	70	152	5	2	35	193	109	6	37	ND	ND	10	94	47
<b>SUE15-DIR04</b>	218	280	1	4	54	608	396	12	123	ND	2	11	349	234
<b>SUE177-DIR43</b>	17	169	4	4	47	435	159	4	49	ND	ND	13	191	80
<b>SUE17-MCE98</b>	77	123	1	3	57	953	172	8	27	ND	ND	13	247	74
<b>SUE182-MCE08</b>	365	915	49	14	214	983	954	55	330	ND	8	95	552	563
<b>SUE18-DIR06</b>	907	2068	43	42	321	1386	2269	177	1015	ND	30	137	446	3553
<b>SUE192-MCE28</b>	480	1158	42	9	158	780	686	53	336	ND	3	57	213	329
<b>SUE1-MAB33</b>	10	31	0.4	0.3	15	297	36	1	5	ND	ND	ND	85	31
<b>SUE205-DIR44</b>	1614	5605	304	49	1880	1362	2680	337	1344	4	30	1006	546	1475
<b>SUE208-DIR45</b>	22	72	1	2	22	411	69	2	6	ND	ND	ND	107	15

EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO Y METALES PESADOS  
EN EL DISTRITO MINERO FRESNILLO (ZACATECAS, MÉXICO)

Muestra	Concentración total (mg/kg)							Concentración bioaccesible (mg/kg)						
	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn
SUE219-MCE72	68	263	20	3	49	429	151	3	67	ND	ND	10	137	47
SUE21-DIR09	215	294	1	10	89	828	688	14	111	ND	5	22	237	592
SUE22-DIR10	197	517	20	5	81	735	446	29	210	ND	2	24	244	274
SUE23-DIR11	276	733	18	7	121	699	480	55	312	ND	4	45	302	313
SUE24-DIR12	606	1780	88	12	265	964	916	114	728	ND	6	116	291	535
SUE25-MCE61	250	2389	97	31	400	1103	2953	34	1338	1	18	155	405	2138
SUE26-DIR13	129	222	3	4	80	811	276	11	87	ND	2	14	236	129
SUE27-DIR14	561	1109	47	11	233	701	827	85	277	ND	6	83	223	546
SUE31-MCE25	79	138	1	3	31	455	123	3	28	ND	ND	ND	261	55
SUE34-DIR17	209	494	4	6	75	885	282	43	165	ND	2	28	604	192
SUE35-DIR18	254	775	5	6	128	923	463	30	156	ND	2	40	197	253
SUE47-DIR22	299	281	2	4	54	521	415	19	102	ND	2	21	199	188
SUE50-MCE39	1563	5033	41	37	623	1386	2902	252	1375	ND	26	344	458	2041
SUE59-DIR24	366	771	13	8	100	807	514	45	219	ND	3	33	201	292
SUE60-DIR25	15	70	ND	4	14	147	59	3	13	ND	ND	ND	72	28
SUE61-DIR28	39	155	1	1	29	218	226	7	41	ND	ND	12	131	191
SUE64-MAB05	241	614	5	8	84	251	559	9	334	ND	4	22	157	339
SUE74-DIR30	33	77	2	2	22	165	91	7	32	ND	ND	ND	103	45
SUE75-MAB19	14	51	1	3	20	179	48	3	8	ND	ND	ND	77	14
SUE83-MAB67	17	32	0.2	ND	11	456	34	ND	3	ND	ND	ND	127	11
SUE88-MCE76	86	668	8	9	97	735	556	20	146	ND	3	21	330	288
SUE92-MCE51	110	247	4	3	51	463	294	25	114	ND	2	17	234	158

**ANEXO 10.** Localización geográfica y resultado de las concentraciones de EPT del muestreo en la fracción <2 mm de sedimentos.

Muestra	Localización geográfica UTM			Concentración de EPT (mg/kg)							Comunidad
	UTM X	UTM Y	UTM Z	As	Pb	Hg	Cd	Cu	Mn	Zn	
SED01-Tsn.luis	718332	2560603	2081	7	23	0.3	3	22	426	50	Fresnillo
SED02-Autopista 14	718200	2569544	2032	100	38	0.002	3	28	383	65	Plateros
SED03-Santa Anita	727029	2570805	1979	67	96	0.9	3	26	213	116	Santa Anita
SED04-Laguna Santa Anita	728231	2571966	1982	9	3	0.3	1	7	94	18	Santa Anita
SED05-El sacrificio	721079	2559784	2220	16	39	0.6	3	21	1135	70	Fresnillo
SED06-MCE71	727830	2563688	2088	52	191	0.4	3	60	165	271	Estación San José
SED08-Rivera	718165	2557016	2243	6	13	0.002	ND	11	203	25	Presa Rivera
SED09-Poleo	714904	2556838	2271	9	35	0.3	ND	29	294	86	Saucito de Poleo
SED10-Lag. Poleo	714964	2557463	2256	23	13	0.002	ND	24	374	48	Saucito del Poleo
SED11-Lag. Valdecañas	714018	2559259	2264	11	13	0.002	ND	9	226	32	Valdecañas
SED12-P. Linares	709902	2561593	2215	14	31	0.8	ND	9	147	50	Presa Linares
SED13-Valdecañas	714540	2560210	2234	9	40	0.002	ND	12	287	49	Valdecañas
SED14-Los Rosales	725511	2559750	2141	9	2	0.002	ND	17	321	51	Los Rosales
SED15-Arroyo LS	724587	2567069	2111	152	345	20	ND	77	105	149	Miguel Sosa
SED16-Arroyo LS1	724710	2567535	2091	21	35	0.2	5	25	263	61	Laguna Seca
SED17-M. Sosa	725593	2562013	2097	11	57	0.4	6	13	202	34	Laguna Seca
SED18-Pardillo	729145	2565632	2073	176	425	37	0	117	572	349	Pardillo primero

**ANEXO 11.** Localización geográfica y resultado de las concentraciones de EPT del muestreo de agua superficial en arroyos y tanques de almacenamiento recolectadas en la visita de reconocimiento.

Muestra	Localización geográfica UTM			Concentración de EPT (µg/L)									
	X	Y	Z	Li	Be	B	Al	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
A1-Laguna seca	725429	2567869	1990	217.5	0.2	711.6	941.9	5.9	58.8	26.7	5.2	88.5	571.3
A2 Arroyo adjuntas	724580	2567459	1998	171.7	0.1	474.2	272.1	6.6	17.8	20.2	4.2	7.0	213
A3 Caseta residual	722147	2565142	2035	151.8	0.2	533.3	56.5	8	24.8	5.9	4.5	115.5	166.2

Continuación...

Muestra	Concentración de EPT (µg/L)													
	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo
A1-Laguna seca	1.9	12.9	9.7	ND	2.5	0.2	146.5	ND	659.9	10.8	2297.8	4	0.4	3.2
A2 Arroyo adjuntas	2.5	32.8	4.8	ND	1.6	0.1	49.6	ND	7.0	7.8	1414.5	1.3	0.1	1.8
A3 Caseta residual	2.4	8.6	12.2	12.4	1.6	0.3	127.7	0.3	200.3	52.9	550.3	1.1	0.1	7.1

Continuación...

Muestra	Concentración de EPT (µg/L)											
	Ag	Cd	Sn	Sb	I	Cs	Ba	La	Ce	Hg	Tl	Pb
A1-Laguna seca	0.5	0.2	0.5	2.5	283.1	0.6	72.8	1.1	2.3	1.0	0.2	15.3
A2 Arroyo adjuntas	0.2	ND	0.4	1.5	166.3	0.2	50.6	0.3	7.0	0.3	0.1	3.3
A3 Caseta residual	0.8	0.3	0.6	2.9	112.4	3	58.8	0.2	0.2	1.0	0.2	6.1

**ANEXO 12.** Localización geográfica y resultado de las concentraciones de EPT del muestreo de agua superficial en arroyos y tanques de almacenamiento.

Muestra ID	Localización geográfica UTM			Concentración (µg/L)		
	X	Y	Z	As	Pb	Hg
AGU01-Laguna seca	725583	2567839	2092	146	15	1
AGU02-Arroyo adjuntas	724557	256746	2107	50	3	0.3
AGU03-Caseta residual	722072	256288	2142	128	6	1
AGU04-Tsn.luis	718332	2560603	2081	66.2	2.4	0.002
AGU05-Esc. 20 de Nov.	717703	2563832	2108	13.3	0.8	ND
AGU06-Acapulquito	719968	2561172	2172	4.6	3.7	0.002
AGU07-MCE40	720511	2564537	2072	19.4	3.9	0.002
AGU08-Caseta Torreón	722376	2564645	2051	90.1	1.96	0.002
AGU09-La Laguna	719907	2571480	2098	53.4	ND	0.002
AGU010-Rivera	718380	2557021	2228	0.6	0.2	0.002
AGU011-Santa Anita	728301	2572174	1958	55.6	49.2	0.002
AGU12-Estación	725993	2567995	1975	53.9	9.0	0.002
AGU13-Poleo	714917	2556885	2270	4.6	4.3	0.002
AGU14-Lag. Poleo	714964	2557463	2256	48.7	2.0	0.002
AGU15-Lag. Valdecaña	714018	2559259	2264	12.7	26.4	0.002
AGU16-P. Linares	709867	2561605	2214	4.4	0.8	0.002
AGU17-Seguro	713447	2563752	2177	15.0	24.3	0.002
AGU18-Entrada V.	714540	2560210	2234	18.0	34.4	0.002
AGU19-San Felipe	714347	2560016	2250	63.8	1.2	0.002
AGU20-Valdecañas	724503	2564083	2124	6.7	17.6	0.002
AGU21-C. Antena Zac	721371	2562182	2218	19.6	2.4	0.002
AGU22-M. Sosa	725593	2562013	2111	8.8	0.4	0.002
AGU23-Morfin	725455	2565532	2094	13.7	ND	0.002
AGU24-Las Cuatas	729521	2564061	2083	380.3	2.1	53.0
AGU25-Pardillo	729145	2565632	2073	51.2	84.3	8.7