



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Concentraciones de metales pesados en suelos y  
sedimentos: los casos particulares de dos  
comunidades mineras en San Luis Potosí y  
Michoacán**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**Química Farmacéutica Bióloga**

**PRESENTA**

Maria Esther Rodríguez Barrena

**Tutor de tesis**

Cynthia Armendáriz Arnez



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: CIRO ELISEO MARQUEZ HERRERA**

**VOCAL:**                           **Profesor: PERLA CAROLINA CASTAÑEDA LOPEZ**

**SECRETARIO:**                   **Profesor: CYNTHIA ARMENDARIZ ARNEZ**

**1er. SUPLENTE:**               **Profesor: MARIA ELENA BRAVO GOMEZ**

**2° SUPLENTE:**                   **Profesor: PATRICIA DIAZ ARISTA**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA**

**ASESOR DEL TEMA:**

**CYNTHIA ARMENDARIZ ARNEZ**

**SUSTENTANTE:**

**MARIA ESTHER RODRIGUEZ BARRENA**

## Índice

Abreviaturas .....	7
Resumen .....	8
Capítulo 1. Introducción.....	9
Objetivo general .....	11
Objetivos específicos .....	11
Capítulo 2. Antecedentes .....	12
2.1 Minería .....	12
2.2 Tipos de minería .....	12
2.3 Impactos derivadas de la minería .....	15
2.4 El suelo y los sedimentos.....	16
2.5 Los jales.....	17
2.6 Metales pesados .....	19
2.6.1 Movilización de metales pesados .....	24
2.7 Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente .....	25
2.7.1 Teoría de la emisión óptica.....	25
2.7.2 Características del equipo .....	26
Capítulo 3. Caracterización de los sitios de estudio .....	27
3.1 Cerro de San Pedro, San Luis Potosí .....	27
3.1.1 Antecedentes históricos de la minería en Cerro de San Pedro.....	28
3.2 Angangueo, Michoacán .....	29
3.2.1 Antecedentes históricos de la minería en Angangueo .....	30
Capítulo 4. Procedimiento experimental.....	32
4.1 Muestreo de suelos.....	32
4.2 Tratamiento de las muestras .....	36

4.3 Conductividad y pH .....	36
4.4 Digestión con “agua regia” .....	37
4.5 Cuantificación por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) .....	38
4.6 Control de calidad .....	38
Capítulo 5. Resultados y discusión .....	39
5.1 Medición de pH y conductividad eléctrica .....	39
5.2 Control de calidad .....	43
5.3 Concentración de metales pesados .....	45
5.3.1 Concentraciones en Anganguero .....	47
5.3.2 Concentraciones en Cerro de San Pedro .....	50
5.4 Distribución espacial de los elementos .....	55
5.4.1 Distribución de las concentraciones en Anganguero .....	55
5.4.2 Distribución de las concentraciones en Cerro de San Pedro .....	59
Conclusiones .....	64
Recomendaciones .....	65
Bibliografía y mesografía .....	66
Anexo I .....	72
Curvas de calibración de los elementos de estudio .....	72
Anexo II .....	74
Control de calidad .....	74
Anexo III .....	82
Otros estudios de metales pesados en las zonas de estudio .....	82
Pruebas estadísticas .....	82

## Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de flujo de la Minera San Xavier, adaptado de García y Mónica, 2009 .....	14
Figura 2. Mapa de ubicación de los sitios de muestreo y su clasificación por zonas .....	34
Figura 3. Toma de muestra de suelo superficial .....	35
Figura 4. Toma de muestra de sedimentos .....	36
Figura 5. Gráfico de conductividad en función del pH de acuerdo a la clasificación de las muestras por zonas .....	42
Figura 6. Gráfico de conductividad en función del pH de acuerdo a la clasificación de las muestras por zonas en Cerro de San Pedro.....	43
Figura 7. Comportamiento de las concentraciones de los elementos que rebasaron los límites máximos permitidos en Angangueo.....	49
Figura 8. Comportamiento de las concentraciones de los elementos que presentan valores de concentración por arriba de los límites máximos en Cerro de San Pedro .....	53
Figura 9. Mapa de Angangueo con la distribución de las concentraciones de As, Pb, Cu y Zn de las muestras de suelo superficial.....	56
Figura 10. Mapa de Angangueo con la distribución de las concentraciones de As, Pb, Cu y Zn en muestras de sedimentos.....	58
Figura 11. Mapa de Cerro de San Pedro con la distribución de las concentraciones de As, Pb, Cu y Zn en muestras de suelo superficial.....	60
Figura 12. Mapa de Cerro de San Pedro con la distribución de las concentraciones de As, Pb, Cu y Zn de las muestras de sedimentos.....	63
Figura 13. Curvas de calibración y ecuaciones para As, Pb y Zn.....	73
Figura 14. Curvas de calibración y ecuaciones para Cd, Fe y Ni .....	73
Figura 15. Curvas de calibración y ecuaciones para Cr, Cu y Mn .....	74

## Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los elementos seleccionados .....	20
Tabla 2. Propiedades toxicológicas de los elementos seleccionados .....	21
Tabla 3. Información de las muestras recolectadas .....	33
Tabla 4. Estadística descriptiva de los parámetros pH y conductividad eléctrica en los sitios de estudio.....	39
Tabla 5. Resultados de la evaluación de la exactitud para los elementos de estudio .....	44
Tabla 6. Concentración de metales pesados en el total de muestras analizadas de Angangueo, Michoacán y Cerro de San Pedro, San Luis Potosí.....	46
Tabla 7. Coeficientes de correlación de los diferentes elementos de estudio en el sitio de Angangueo, Michoacán.....	50
Tabla 8. Coeficientes de correlación para los elementos en Cerro de San Pedro.	54
Tabla 9. Datos instrumentales de los elementos de interés. ....	72
Tabla 10. Valores de las concentraciones (mg/kg) de los duplicados y porcentaje de error en las muestras.....	75
Tabla 11. Información sobre la evaluación de la exactitud por medio de la determinación de los porcentajes de recuperación .....	76
Tabla 12. Límites de detección de los elementos analizados .....	77
Tabla 13. Resultados de todas la muestras analizadas.....	78
Tabla 14. Concentración total recuperable de metales pesados (mg/kg) determinados mediante espectrometría de absorción atómica (EAA) en Cerro de San Pedro, San Luis Potosí .....	82

## Abreviaturas

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry

AMDA: Alianza Mundial de Derecho Ambiental

CAMIMEX: Cámara Minera de México

CEFIMSLP: Coordinación Estatal para el fortalecimiento Institucional de los Municipios, San Luis Potosí

CONABIO: Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad

GPS: Sistema de posicionamiento global (por sus siglas en inglés, Global Positioning System)

ICP-OES: Espectrometría de emisión óptica con Plasma Acoplado Inductivamente

INAFED: Instituto Nacional para el Federalismo y Desarrollo Municipal

INEGI: Instituto Nacional de Estadística y Geografía

MSX: Minera San Xavier

NOM: Norma Oficial Mexicana

SEMARNAT: Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales

SLP: San Luis Potosí

USEPA: United States Environmental Protection Agency

## Resumen

Se realizó un estudio geoquímico que incluyó la medición de las concentraciones de metales pesados, pH y conductividad eléctrica de suelos y sedimentos en Angangueo, Michoacán y Cerro de San Pedro, San Luis Potosí, debido a que en estos sitios han existido actividades mineras desde la época colonial, por lo que existe acumulación de residuos y otras sustancias tóxicas usadas durante el proceso de extracción de metales que podrían ser una fuente de contaminación en agua, suelo y aire ocasionando un riesgo a la salud y el ambiente. Para evaluar las fuentes de contaminación en las diferentes comunidades cercanas a las zonas mineras, se realizó un muestreo dirigido a lo largo de transectos de caminos principales y ríos, así como de jales mineros. Se encontraron valores de pH ácidos y conductividad eléctrica altos en las zonas de jales en ambos sitios, lo cual indica la posible formación de drenaje ácido de mina. De los elementos seleccionados se encontraron valores que rebasan los límites permitidos por la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 y parámetros internacionales para As, Cu, Pb y Zn en los dos sitios, en Angangueo los rangos de concentraciones por elemento son: As 3.87–1,501.66 mg/kg, Cu 11.38–273.14 mg/kg, Pb 23.36–2,525.7 mg/kg y Zn 33.2–4,815.4 mg/kg en suelo superficial y As 10–4,746.41 mg/kg, Cu 12.29–322.95 mg/kg, Pb 7.45–1,581.88 mg/kg y Zn 37.94–4,180.06 mg/kg en sedimentos. En Cerro de San Pedro los rangos son: As 8.2–4401.4 mg/kg, Cu 0.10–750.1 mg/kg, Pb 0.99–23,288.3 mg/kg y Zn 1.39–13,161.7 mg/kg en suelo superficial y As 11.42–1704.53 mg/kg, Cu 9.68–5,394.45 mg/kg, Pb 30.05–30,376.53 mg/kg y Zn 54.58–11,667.64 mg/kg en sedimentos. Se encontraron los valores más altos en las muestras pertenecientes a los jales, en los sitios cercanos a instalaciones mineras en el caso de Angangueo y los sitios cercanos a los tajos y que se encuentran a un costado de la Cabecera Municipal en el caso de Cerro de San Pedro. Por tanto estas zonas podrían representar una fuente de contaminación por estos elementos que podrían dispersarse por la escorrentía y por medio del viento.

## Capítulo 1. Introducción

La explotación de los metales ha sido una de las actividades económicas más importantes en el desarrollo histórico de la humanidad. Sin embargo ésta se ha relacionado frecuentemente con impactos negativos en el medio ambiente y en la salud de los pobladores (Carrizales, et al., 2006). En México la minería es una de las actividades económicas que ha estado presente desde la conquista, por lo que existen zonas mineras que fueron explotadas en el pasado o que se siguen explotando y que en la actualidad representan un riesgo potencial para la población y los ecosistemas. Las actividades mineras se consideran fuentes contaminantes debido a que las etapas de proceso de minerales, en particular los residuos generados después de dicho proceso, tienen como consecuencia la formación de drenaje ácido, la deposición de metales pesados y el uso de reactivos químicos que son tóxicos como el cianuro, los cuales afectan negativamente el agua, el aire y el suelo.

En este estudio se analizaron las concentraciones de metales pesados en muestras de suelo y sedimentos en dos comunidades con tradición minera. El municipio de Angangueo en el Estado de Michoacán tiene una historia de más de 200 años de actividades mineras, en los que se han extraído metales como plata, oro, cobre, plomo, y zinc. En este sitio no se tienen estudios recientes sobre el impacto ambiental que tiene la minería y la zona tiene una importancia ecológica insoslayable pues ahí se encuentra la reserva de la biosfera de la mariposa monarca.

Desde hace más de 400 años en el municipio de Cerro de San Pedro en el estado de San Luis Potosí se han extraído metales como oro, plata, manganeso, mercurio, plomo y cobre, en la actualidad se encuentra en operación una mina a cielo abierto para la extracción de oro y plata. En este sitio se han hecho estudios de impacto ambiental encontrando concentraciones elevadas de elementos como arsénico y plomo en la localidad de Monte Caldera, donde existieron haciendas de beneficio (Rodríguez, 2011). Sin embargo, no existe un estudio de las concentraciones de

metales pesados de las localidades que se encuentran alrededor de las zonas mineras y las zonas donde se encuentran los jales antiguos.

Por tanto es necesario realizar una evaluación o línea basal que aporte al entendimiento de los impactos ambientales generados por la acumulación de metales en estos dos municipios, para conocer si los residuos mineros o jales así como las actividades mineras que actualmente se están desarrollando pueden presentar un riesgo al ambiente y a la salud de las poblaciones aledañas.

Este estudio incluye la determinación de parámetros como pH y conductividad de suelos y sedimentos así como la determinación de concentraciones de metales pesados. Se analizaron diferencias significativas entre muestras de suelos y sedimentos, provenientes de jales, zonas de tránsito, cauce de río, etc., así como la relación entre la concentración de los diferentes elementos medidos (As, Cu, Fe, Pb y Zn), ya que el suelo es una matriz muy compleja donde intervienen muchos factores como presencia de materia orgánica, composición y cantidad de arcillas, presencia de óxidos de Fe/Mn, así como pH, potencial redox y temperatura entre otros, que determinan el comportamiento y la movilidad de los metales en el suelo. Así mismo se construyeron mapas para conocer la distribución espacial y determinar las zonas de mayor concentración y por tanto donde puede existir una mayor contaminación por metales pesados.

## Objetivo general

Determinar la concentración y distribución de metales pesados presentes en muestras de suelo y sedimentos de dos comunidades con tradición minera.

## Objetivos específicos

- Analizar las concentraciones de As, Cu, Fe, Pb y Zn presentes en muestras de suelo y sedimentos de zonas mineras en Angangueo, Michoacán y Cerro de San Pedro, San Luis Potosí.
- Analizar la distribución espacial de las concentraciones de metales pesados en las comunidades mineras de estudio.
- Analizar la relación entre las concentraciones de As, Cu, Fe, Pb, y Zn entre los sitios de estudio analizados y las Normas Oficiales vigentes.
- Analizar la relación entre pH y conductividad eléctrica de los suelos con las concentraciones de los metales pesados y las posibles consecuencias ambientales que deriven de esto.

## Hipótesis

Si los procesos de extracción y beneficio de los minerales producen una mayor acumulación de diferentes elementos y estos se encuentran en medios con pH ácido y conductividad eléctrica alta debido a las condiciones ambientales y geográficas como el clima, el tipo de suelo y la ubicación, entonces habrá concentraciones altas de metales pesados que puedan ser un riesgo de contaminación al ambiente y a la salud.

## Capítulo 2. Antecedentes

### 2.1 Minería

La minería es el proceso por el cual se explotan los minerales presentes en la corteza terrestre. Dentro de las actividades que se realizan se encuentran los trabajos de perforación y voladura de rocas así como tratamiento de los minerales (Haldar, 2013). La minería en México es, junto con la agricultura, la industria con mayor relación con comunidades y municipios. Tiene presencia en 24 de las 32 entidades del país (CAMIMEX, 2014)

En el año 2013 México se encontró en octavo lugar a nivel mundial en producción de oro, los líderes son China, Australia y Estados Unidos, mientras que en producción de plata México se encuentra en el primer lugar seguido de China y Perú.

De acuerdo a la Secretaria de Economía, el sector minero-metalúrgico en México contribuye con el 4.9 % del producto interno bruto nacional. En cuanto a metales preciosos, la mayor producción de oro se encuentra en Sonora seguido de Zacatecas y Chihuahua, mientras que las entidades que encabezan los primeros lugares en la producción de plata son Zacatecas, Chihuahua y Durango.

En el municipio de Cerro de San Pedro, donde se encuentra la Minera San Xavier, compañía que trabaja una mina a cielo abierto para la extracción de oro y plata, su producción en el año 2012 representó el 10.3 % y 35 % de la producción de oro y plata a nivel estatal, respectivamente y el 3.8% y 1.04 % de la producción de oro y plata a nivel nacional, respectivamente (Pérez-Jiménez, 2014).

### 2.2 Tipos de minería

A lo largo de la historia, los procesos de extracción se han modificado en gran medida por la ley de los minerales, es decir, la cantidad de oro, plata, cobre etc. presente en las rocas y en el material mineralizado de un yacimiento. Por ejemplo, en 1900 Estados Unidos extraía minerales de cobre con una ley promedio del 5%,

que en la actualidad es menor al 0.4%, esta tendencia es generalizada en cualquier tipo de minerales. La *minería subterránea* donde se debe excavar y hacer socavones, túneles, cámaras u otros espacios bajo tierra se practica donde existan grandes vetas; ahora con la disminución de la ley, los metales son más escasos y se encuentran diseminados y solo pueden ser extraídos con nuevas tecnologías después de producir grandes voladuras de montañas por dinamitación, a partir de la utilización de sustancias químicas (cianuro, ácido sulfúrico, mercurio, entre otros) para disolver (lixiviar) los metales del mineral que los contiene, esta práctica se conoce como *minería a cielo abierto* (Svampa, et al., 2009).

Dependiendo del material que se desee obtener, existen diversos procesos de extracción. El proceso en la minería a cielo abierto, particularmente la utilizada en Minera San Xavier (ubicada en el municipio de Cerro de San Pedro, SLP), consiste en realizar una exploración para identificar las áreas que contengan leyes de oro y plata redituables. Una vez identificadas las zonas, se realizan voladuras o detonaciones controladas a cielo abierto (García & Mónica, 2009). De esta fragmentación se obtienen dos tipos de rocas del área de mina: mineral y material estéril (tepetate). El mineral extraído de la mina es depositado en patios o pilas de lixiviación para su procesamiento, mientras que el tepetate, que es la roca que no tiene valor, se deposita sobre las áreas conocidas como terreros (New Gold Inc., 2012).

Posteriormente para la obtención del dore, es decir, una mezcla de oro y plata se realiza el proceso de recuperación de minerales Merrill-Crowe, que tiene diversas etapas como se muestra en la Figura 1, la primera es la lixiviación, donde los patios o pilas tienen ciertas características entre ellas una pendiente que permita coleccionar la solución rica en minerales por gravedad, así como una capa de arcilla que impida la filtración de soluciones al subsuelo, en la parte superior debe estar depositado un forro para tratar de evitar filtraciones que impide el contacto de la arcilla con las disoluciones de cianuro, sobre ella se coloca una red de tubos en paralelo con la pendiente del suelo que ayuda a coleccionar y transportar la solución rica en minerales

hacia las zonas de descarga y posteriormente a planta de proceso (García & Mónica, 2009).

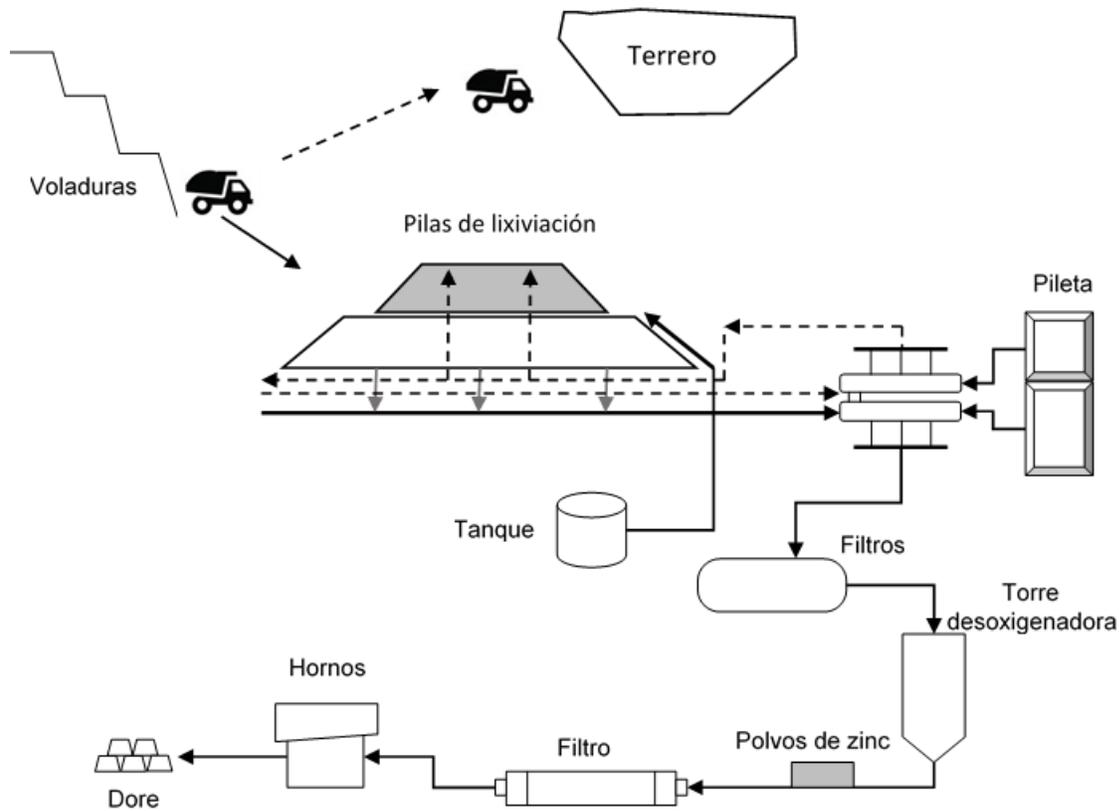


Figura 1. Diagrama de flujo de la Minera San Xavier, adaptado de García y Mónica, 2009

Teniendo el patio de lixiviación se colocan las camas de mineral “Run of mine” o mineral extraído que se puede procesar sin más trituración, éste es mezclado con cal para mantener un pH básico en el sistema que permita la estabilidad del cianuro y sus complejos metálicos, los cuales permiten la recuperación de oro y plata a través de la reacción de Elsner:



Las camas de mineral son regadas por un sistema por goteo. A cada nueva área se le da un periodo de tiempo de 90 días con una solución de 120 ppm  $\text{CN}^-$ . La siguiente etapa consiste en llevar la solución a la planta de proceso para que pase por una serie de filtros clarificadores que eliminan la presencia de sólidos

suspendidos, posteriormente pasa a la torre desoxigenadora que elimina la presencia de oxígeno disuelto, pues este puede provocar pasivación, es decir, la formación de una capa, en este caso de óxido de zinc, sobre la superficie de zinc. La etapa final es agregar polvos de zinc sobre la solución desoxigenada, posteriormente se pasa la solución a través de unos filtros prensa que permiten atrapar todas las partículas precipitadas (oro y plata). Al saturarse los filtros se cambian las lonas para poner a secar el precipitado y posteriormente pasarlos al área de fundición. La reacción química de precipitación del zinc ocurre de la siguiente manera:



El precipitado obtenido de los filtros prensa es secado en un horno a una temperatura de 700°C durante 24 horas para eliminar impurezas de mercurio en el producto final. Para fundir el precipitado se utiliza un horno a una temperatura de 1200°C (García & Mónica, 2009).

### 2.3 Impactos derivadas de la minería

Los procesos derivados de minería a cielo abierto producen diversos impactos. Primero el uso de sustancias químicas como cianuro de sodio que se encuentra catalogado como producto tóxico, si no es manejado adecuadamente y si los procesos de contención fallan, es decir, si hay filtraciones o derrames, pueden ocasionar serios problemas de contaminación de suelo y agua (Mansour, et al., 2014). Los residuos generados de la actividad minera que incluyen el agua del proceso conteniendo metales disueltos y reactivos del procesamiento, gránulos finos de roca o tierra que queda de los minerales que se han generado, pueden ocasionar problemas ambientales si no son tratados de manera adecuada (Carrillo-Chávez, et al., 2014).

La minería puede ocasionar contaminación del agua debido a los residuos, rocas de desecho y pilas de lixiviación afectando tanto el agua superficial como el agua subterránea; esto tendrá impacto en la vida silvestre acuática y terrestre. Uno de los

efectos más perjudiciales de la minería en el agua ocurre cuando los minerales de sulfuro presentes como la pirita,  $\text{FeS}_2$ , se exponen al aire y se oxidan a ácido sulfúrico por la acción bacteriana para producir el drenaje ácido de mina (Manahan, 2007). El potencial de este drenaje varía respecto al sitio debido a la mineralogía y otros factores que afectan la generación de este, pero el resultado se caracteriza por una disminución del pH y altas concentraciones de metales pesados y otros elementos tóxicos que pueden contaminar a nivel superficial como subterráneo.

La contaminación del suelo es otro impacto de la actividad minera debido a las partículas contaminantes arrastradas por el viento y a derrames de compuestos químicos y residuos, afectando principalmente los campos agrícolas. Además se tiene un alto potencial de erosión del suelo causando la generación de sedimentos, los cuales pueden viajar en la escorrentía depositándose en aguas superficiales, en zonas inundables o valles (AMDA, 2010). La contaminación del aire también debe de considerarse debido a la dispersión y resuspensión de partículas de la minería a cielo abierto, las actividades metalúrgicas así como los residuos mineros (Castillo, et al., 2013)

La minería también impacta a nivel social, por ejemplo el desplazamiento de comunidades, la migración de personas a asentamientos mineros provocando un aumento precipitado de la población en una comunidad trayendo consigo conflictos con la distribución de tierras y recursos además de la disposición de desechos; la salud pública y el acceso al agua, así como recursos culturales especialmente lugares sagrados, bienes históricos y sitios de interés cultural (Vargas-Hernández, 2009).

## 2.4 El suelo y los sedimentos

El suelo se define como la capa superficial de la geosfera que es la base donde se desarrolla la vegetación y los cultivos agrícolas, donde se inicia y termina la cadena alimentaria, además de ser el regulador de la calidad del aire y agua ya que funciona como reactor, filtrando, amortiguando y transformando muchos compuestos entre ellos los contaminantes. El suelo se puede considerar un sistema abierto donde se

da el intercambio de materia y energía así como múltiples procesos físicos, químicos y biológicos que determinan la forma, características y propiedades de este (Bautista, et al., 2011).

Los sedimentos forman parte de la corteza terrestre y se refieren a las capas de materia finamente dividida que cubren los fondos de los ríos, arroyos, lagos así como derivados de la erosión de rocas causados por el agua, aire o procesos químicos como la precipitación; estos contienen mezclas de minerales granulados de tamaño fino, medio y grueso, incluyendo arcilla, fango y arena que están mezclados con materia orgánica. Se ha determinado que los sedimentos son depósitos de una variedad de desechos biológicos, químicos y residuos contaminantes en los cuerpos de agua, siendo sumidero de contaminantes como metales pesados y compuestos orgánicos tóxicos (Manahan, 2007). También se conoce que el 99% de los contaminantes, en especial los elementos traza de sistemas acuosos, se almacenan en los sedimentos y solo un 1% permanece disuelto en el agua (Bartoli, et al., 2012).

Se utiliza la evaluación del impacto ambiental por medio de muestras sólidas de suelos y sedimentos, debido a que estas cambian mucho más lentamente y por tanto preservan su estado por más tiempo (Bautista, et al., 2011). Por tanto el estudio geoquímico de suelos para determinar los niveles de metales pesados se puede usar como un primer diagnóstico de impacto ambiental por la actividad minera.

## 2.5 Los jales

La palabra jal proviene del náhuatl “xalli” que significa arenas finas (Delfín-Alcalá & Durán-de-Bazúa, 2008). Los jales son los residuos que se generan a partir de los procesos de beneficio de los minerales que incluyen la trituración y molienda de las rocas hasta la obtención del mineral deseado por diferentes procesos físicos y químicos. Debido al proceso de molienda el tamaño de partícula de estos residuos se encuentra entre 1-600  $\mu\text{m}$ , estas partículas de material fino de los jales pueden ser fácilmente suspendidas en la atmósfera mediante la acción del viento y ser

dispersadas a través del medio ambiente en forma de partículas de polvo. Las características físicas y químicas de los residuos varían de acuerdo al tipo de mineral. Los jales pueden contener sulfuros, minerales de ganga (cuarzo, clorita, feldespatos, etc.) y residuos de los reactivos utilizados en los procesos de beneficio como agentes tensoactivos, agentes de lixiviación, oxidantes y disolventes, entre otros. La disposición de estos residuos incluye pilas, diques, embalses, relleno de minas a cielo abierto o minas subterráneas abandonadas y la eliminación directa en lagos, ríos y océanos (Mansour, et al., 2014). Los depósitos de jales que no tienen obras para desviar el agua de escurrimiento tienen altos riesgos de erosión hídrica. Cuando ha llovido por varios días los poros prácticamente están saturados y los jales pueden llegar a fluir por el efecto de su peso resultando en pérdidas de estabilidad y deslizamiento (Ramos-Arroyo & Siebe-Grabach, 2006).

Se han considerado a los jales como una de las principales fuentes de contaminación, debido a las características que presentan. Contienen minerales que son fuente de elementos potencialmente tóxicos como arsénico, cadmio, plomo, cobre, zinc, etc. El principal problema ambiental se encuentra asociado con la dispersión de los contaminantes a su entorno, dependiendo de la zona, si se encuentra en climas lluviosos la dispersión se da por escurrimientos superficiales o si la zona es árida la dispersión será principalmente por viento (Romero, et al., 2008)

Los procesos geoquímicos que se presentan en depósitos de jales y que controlan los niveles de pH e influyen en la movilización de metales pesados hacia otros compartimientos ambientales son la oxidación de sulfuros que genera acidez, la neutralización de la acidez por carbonatos y otras fases que cuando se degradan generan alcalinidad, precipitación de fases minerales secundarias como óxidos, oxihidróxidos, sulfatos e hidroxisulfatos y la adsorción en superficies de óxidos y oxihidróxidos (Ramos-Arroyo & Siebe-Grabach, 2006). Otro factor importante se da cuando se hace una molienda más fina para obtener los minerales de valor, lo que también conlleva al aumento de la superficie de reacción de los residuos (Mansour, et al., 2014).

## 2.6 Metales pesados

El término “metal pesado” hace referencia al grupo de los metales y metaloides con una densidad relativamente alta ( $>5\text{g/cm}^3$ ) especialmente los metales de transición tales como Cr, Cu, V, Mn, Ni, Pb, Cd, Zn, y Hg los cuales pueden causar problemas de toxicidad (Alloway, 2013).

Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre, y como tales son las toxinas más antiguas conocidas por el hombre. Cuando se introducen en el cuerpo a través de los alimentos, el agua potable y el aire, los metales producen toxicidad mediante la formación de complejos con compuestos celulares que contienen azufre, oxígeno o nitrógeno. Los complejos inactivan los sistemas enzimáticos o modifican las estructuras críticas de proteínas que conducen a la disfunción celular y la muerte. Los sistemas de órganos más comúnmente implicados incluyen el sistema nervioso central (SNC), gastrointestinal (GI), cardiovascular, hematopoyético, renal y nervioso periférico. La naturaleza y la severidad de la toxicidad varían con el metal pesado involucrado, el nivel de exposición, la química y estados de oxidación (inorgánicos frente a orgánicos), el modo de exposición (aguda o crónica), y la edad del individuo (Ibrahim, et al., 2006).

A continuación se presentan dos tablas, la primera con las características físico-químicas de los metales pesados en estudio y la segunda con las características toxicológicas.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los elementos seleccionados

Elemento	Masa atómica (g/mol)	Posición en la tabla periódica (grupo, periodo)	Propiedades físicas	Composición en la corteza terrestre	Estados de oxidación más comunes	Compuestos más comunes en el ambiente
Manganeso	54.94	7, 4	p.f. 1245 °C p.e. 2150 °C $\rho = 7.43 \text{ g/cm}^3$	350-2000 mg/kg	Mn <sup>+2</sup>	Óxidos, sales de cloro, carbonatos, sulfatos y nitratos
Hierro	55.84	8, 4	p.f. 1536 °C p.e. 3000 °C $\rho = 7.86 \text{ g/cm}^3$	(Lugar 4)	Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup>	Óxidos e hidróxidos
Cobre	63.54	11, 4	p.f. 1083 °C p.e. 2595 °C $\rho = 8.96 \text{ g/cm}^3$	6-60 mg/kg	Cu nativo, Cu <sup>+</sup> , Cu <sup>+2</sup>	Óxidos, sulfuros
Zinc	65.37	12, 4	p.f. 419.5 °C p.e. 906 °C $\rho = 7.14 \text{ g/cm}^3$	10-100 mg/kg	Zn <sup>+2</sup>	Cloruros, óxidos, sulfatos y sulfuros
Arsénico	74.92	15, 4	p.f. 614 °C p.e. 817 °C $\rho = 5.72 \text{ g/cm}^3$	7.2-55 mg/kg	As nativo, As <sup>+3</sup> , As <sup>-3</sup> , As <sup>+5</sup>	Óxidos, compuestos orgánicos (enlace C-As)
Plomo	207.19	14, 6	p.f. 327.4 °C p.e. 1725 °C $\rho = 11.4 \text{ g/cm}^3$	15-20 mg/kg	Pb <sup>+2</sup>	Sulfuros, silicatos, carbonatos

Tabla 2. Propiedades toxicológicas de los elementos seleccionados

Elemento	Usos y aplicaciones	Limite permisible (agua, aire, suelo)	Fuentes y vías de exposición	Toxicidad	Mecanismo de toxicidad
Arsénico	Aditivo antifricción, tratamiento de madera, fertilizantes, fuegos artificiales, herbicidas e insecticidas	Agua <sup>1</sup> : 0.01 ppm Aire de trabajo: 10 µg/m <sup>3</sup> México Agua <sup>2</sup> :0.05 ppm Suelo (uso residencial) <sup>3</sup> : 22 ppm	Quema de madera tratada con arsénico, áreas donde se apliquen plaguicidas Inhalación, ingestión, contacto con la piel	Grupo 1 IARC <sup>4</sup> MRL <sup>5</sup> oral agudo: 0.005 mg/kg/día MRL oral crónico: 0.0003 mg/kg/día	Está asociado con los procesos metabólicos. El As (V) modifica la bomba de Na y el sistema de transporte de intercambio de aniones en los glóbulos rojos. La reducción a As (III) produce una mayor toxicidad al estar metilado o con grupos tiol, los cuales pueden producir inhibición de reacciones bioquímicas esenciales provocando citotoxicidad. Puede provocar alteraciones en el metabolismo del óxido nítrico y la función endotelial. Los mecanismos por los cuales el arsénico produce carcinogénesis incluyen factores alterados del crecimiento e inducción de la mitosis en los queratinocitos <sup>1</sup> .
Cobre	Construcción de edificios, productos eléctricos y electrónicos, transporte de equipos, maquinaria industrial.	Agua <sup>1</sup> : 1.3 ppm Aire (vapores): 0.1 mg/m <sup>3</sup> Aire <sup>1</sup> (polvos): 1 mg/m <sup>3</sup> México Agua <sup>2</sup> : 2 ppm	Industria minera, actividades agrícolas y de manufactura Inhalación, ingesta o contacto dérmico	MRL oral agudo: 0.01 mg/kg/día	El daño hepático se debe a que el exceso de cobre es secuestrado dentro de los lisosomas de los hepatocitos donde se compleja con la metalotioneina llegando por arriba del límite de saturación, que podría ocasionar ruptura de los lisosomas o daño en el núcleo. Estudios en animales revelan que induce vomito por estimulación en nervio vago <sup>1</sup> .

<sup>1</sup> ATSDR: Agency for Toxic Substances & Disease Registry (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades) Toxicological profiles

<sup>2</sup> NOM-127-SSA-1994 Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización

<sup>3</sup> NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio

<sup>4</sup> IARC: International Agency for Research on Cancer

<sup>5</sup> MRL: Minimal Risk Levels (Nivel de riesgo mínimo) Dosis de una sustancia química que probablemente no producirán efectos no carcinógenos para la salud

Elemento	Usos y aplicaciones	Limite permisible (agua, aire, suelo)	Fuentes y vías de exposición	Toxicidad	Mecanismo de toxicidad
Hierro	Productos de acero para dispositivo, construcción, envase, maquinaria, petróleo y gas, transporte, ferroaleaciones, para precipitación de cobre.	México Agua <sup>2</sup> : 0.3 ppm	Alimentos, suplementos dietéticos, agua potable. Ingestión e inhalación	Grupo 1 IARC (exposición laboral durante la producción de acero) oral agudo: 40 mg/kg	El aumento de las concentraciones de hierro puede deberse a un defecto genético (hemocromatosis idiopática) que causa un mal funcionamiento del mecanismo de homeostasis normal y a su vez, la absorción excesiva de hierro. También puede ser causada por exceso de transfusiones de sangre. Es catalizador para el daño oxidativo que conduce a la peroxidación de lípidos. Puede conducir a la diabetes mellitus, disfunción del hígado y perturbación endocrina <sup>6</sup> .
Manganeso	Construcción, maquinaria, transportación	Agua: 0.3 ppm Aire: 5 mg/m <sup>3</sup>  México Agua <sup>2</sup> : 0.15 ppm	Antidetonante (MMT) en gasolina, vertederos tóxicos, algunos fertilizantes y minería Inhalación, ingestión	MRL inh crónico: 0.3 µg/m <sup>3</sup>	Causa problemas principalmente en el sistema nervioso central. A nivel celular altera los sistemas de transporte y la actividad de varias enzimas, la citotoxicidad se debe a la formación de un complejo entre el Mn (III) y el pirofosfato.
Plomo	Baterías de automóviles, equipos de suministro de energía y para fuerza motriz	Agua <sup>1</sup> : 0.015 ppm Aire: 1.5 µg/m <sup>3</sup>  México Agua <sup>2</sup> : 0.025 ppm Aire <sup>7</sup> : 1.5 µg/m <sup>3</sup>	Ingestión, inhalación de polvos	Grupo 2A, grupo 2B, grupo 3 IARC	El plomo inorgánico ingerido se absorbe de manera más eficiente en el tracto gastrointestinal de niños que de adultos y atraviesa la barrera hematoencefálica, también atraviesa fácilmente la placenta. Inicialmente el plomo se distribuye en la sangre, hígado y riñón, después de una exposición prolongada el 95% de la carga corporal se encuentra en tejido óseo. Los principales blancos de toxicidad son el sistema hematopoyético y el sistema nervioso. Varias enzimas implicadas en la síntesis de

<sup>6</sup> Gad, 2014

<sup>7</sup> NOM-026-SSA1-1993 Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

Elemento	Usos y aplicaciones	Limite permisible (agua, aire, suelo)	Fuentes y vías de exposición	Toxicidad	Mecanismo de toxicidad
		Suelo (uso residencial): 400 ppm			hemo son sensibles a la inhibición por plomo las más susceptibles son la ALAD y HS. También daña las arteriolas y capilares, lo que resulta en edema cerebral y degeneración neuronal <sup>8</sup> . El aumento de la presión arterial se debe a una alteración en los niveles y actividad de óxido nítrico,
Zinc	Galvanizado, aleaciones a base de zinc latón y bronce, fabricación de pinturas, caucho, tinturas, preservativos para maderas y ungüentos	Agua <sup>1</sup> : 5 ppm Aire <sup>1</sup> (ZnCl <sub>2</sub> ): 1 mg/m <sup>3</sup> Aire (ZnO): 5 mg/m <sup>3</sup> México <sup>2</sup> Agua: 5 ppm	Minería, producción de acero, combustión de petróleo, incineración de basura Ingesta de alimentos, agua, suplementos alimenticios. Inhalación	--- MRL oral: 0.3 mg/kg/día	El óxido de zinc puede provocar inflamación en las vías respiratorias y liberación de histamina. Provoca una reacción inmunológica formando un complejo alérgeno-anticuerpo que puede provocar una reacción alérgica tras la subsecuente exposición al alérgeno y síntomas de la fiebre de humos metálicos. La exposición oral a altos niveles de zinc produce anemia, disminución de los niveles de colesterol HDL y daño pancreático. Se cree que la anemia es causada por una deficiencia de cobre inducida por Zinc.

<sup>8</sup> Cope, et al., 2004

### 2.6.1 Movilización de metales pesados

La determinación de las concentraciones totales de los elementos es útil para estimar los niveles de contaminación cuando se compara con los niveles de referencia y teniendo en cuenta la dispersión hídrica o eólica. Sin embargo, solo una fracción de estos puede estar biodisponible para las plantas u otros organismos, por lo que es importante conocer los factores y de qué manera estos modifican la disponibilidad de los elementos. Se sabe que la movilidad de los metales es afectada por diversos parámetros fisicoquímicos, en particular por el pH, la salinidad, la textura, la capacidad de intercambio catiónico, el potencial óxido-reducción y la composición mineralógica (Ramos-Gómez, et al., 2012). En general los metales como cobre, plomo y zinc permanecen en solución y son móviles en condiciones ácidas (Mansour, et al., 2014). En particular en los jales la movilidad de los metales está determinada por la oxidación de los sulfuros metálicos que da lugar a condiciones ácidas, los oxihidróxidos de hierro presentes tienen gran capacidad de adsorción de metales pesados que puede limitar la liberación de cationes metálicos así como la precipitación de minerales secundarios como anglesita, beudantita y escorodita durante la oxidación de sulfuros metálicos (Romero, et al., 2008).

A diferencia de los elementos mencionados anteriormente, la movilización del arsénico se da por la oxidación de sulfuros en zonas mineralizadas, la formación de minerales secundarios de arsénico, debido a diferentes procesos de disolución-precipitación de los sedimentos, la re-movilización de óxidos metálicos y oxihidróxidos por disolución en condiciones muy ácidas, por desorción de arsénico a partir de los oxihidróxidos metálicos en pH básicos y condiciones oxidantes, y la oxidación de sulfuros metálicos, esto puede liberar grandes cantidades de arsénico que llegan a las aguas subterráneas. Estos procesos además pueden ser acelerados por la presencia de agentes microbianos que pueden catalizar dichas reacciones. El hierro liberado por la oxidación de sulfuros, tiende a precipitarse en forma de sulfatos, óxidos y oxihidróxidos con reabsorción o co-precipitación de arsénico, lo cual reduce la movilidad de este elemento. Sin embargo, en condiciones

ácidas los oxihidróxidos de hierro son inestables. Así que estos pueden convertirse en fuentes de arsénico libre. Por tanto, la retención o liberación de arsénico está controlada predominantemente por la adsorción, disolución y precipitación de estos minerales. La adsorción de los iones depende de la carga de la superficie del sólido, en general los óxidos y oxihidróxidos tiene una carga variable que depende del pH. Óxidos y oxihidróxidos de hierro se consideran como principales adsorbentes de As (V) en muchos acuíferos de arena y limo (Bundschuh, et al., 2011).

## 2.7 Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente

La espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) es un método analítico comúnmente usado para determinar los cationes en los suelos, plantas y materiales relacionados. Las principales ventajas respecto a otras técnicas como la espectroscopia de absorción atómica son el amplio rango dinámico (en varios órdenes de magnitud de concentración), la capacidad para realizar análisis de múltiples elementos, el análisis es relativamente rápido y no implica cantidades muy grandes de muestra (Alloway, 2013). Otra ventaja importante es que la fuente térmica de excitación puede llegar al mismo tiempo a muchos niveles de energía de varios elementos diferentes, por tanto todos los átomos excitados pueden emitir su radiación característica lo que da como resultado la posibilidad de elegir entre varias longitudes de onda de emisión para un elemento y poder medir varios elementos diferentes al mismo tiempo. Sin embargo, una desventaja asociada con esta característica es que a medida que el número de longitudes de onda de emisión aumenta, también aumenta la probabilidad de las interferencias que puedan deberse a que las líneas de emisión estén demasiado cerca de la longitud de onda a medir para cada elemento (Boss & Fredeen, 1997).

### 2.7.1 Teoría de la emisión óptica

El principio con el que funciona el ICP-OES se basa en que cada elemento tiene una estructura atómica única con electrones en niveles energéticos bien definidos.

El movimiento de los electrones entre estos niveles requiere la absorción o emisión de energía. Si se excitan los átomos en una muestra utilizando una fuente energética muy alta como una llama o un plasma, muchos de los electrones de los átomos se excitarán a niveles superiores. Casi inmediatamente estos electrones en estado excitado se relajaran retornando al estado fundamental por medio de la emisión de un fotón cuya energía corresponda a la diferencia entre los niveles energéticos del estado excitado y del fundamental. La energía de promoción está bien definida, es decir, solo pueden absorberse energías específicas para un átomo en particular, la energía liberada en ésta y el fotón son muy específicas. Puesto que la energía del fotón está estrechamente relacionada con la longitud de onda, una forma de detección se puede basar en la luz emitida por una muestra después de que los átomos de ésta se exciten, en el caso del ICP con un plasma a temperatura muy elevada. Las emisiones de luz son recogidas mediante lentes y espejos y focalizada sobre una rejilla de difracción, la cual separa las longitudes de onda y focaliza la luz en un tubo fotomultiplicador (TFM), el cual convierte la luz en señales electrónicas. Las longitudes de onda de emisión son específicas de los elementos en el plasma y la intensidad de la señal medida por el TFM da la concentración del elemento en la muestra. La identidad atómica y su cantidad son los dos parámetros de la espectrometría de emisión que pueden determinarse si se utiliza como herramienta analítica en análisis ambiental (Figueruelo & Dávila, 2004).

### 2.7.2 Características del equipo

Para poder hacer la medición de las emisiones de una muestra, ésta debe estar en solución para introducirla en el equipo, donde se convierte en aerosol mediante una nebulización y posteriormente se transporta al plasma donde se evapora, se forman partículas sólidas de soluto, se vaporiza, atomiza y se ioniza o excita (Boss & Fredeen, 1997). De acuerdo a esto, el sistema de introducción de muestra consta de una bomba peristáltica con tres canales capilares de silicón, nebulizador *Gem Cone*, cámara de rocío ciclónica e inyector de alúmina de 2 mm de diámetro (Gasca-Estrada, 2015). Una vez que pasa por el plasma, los iones y átomos excitados emiten la radiación característica que es detectada por un dispositivo llamado

monocromador que ordena las radiaciones según la longitud de onda. Por último, mediante un detector se miden las intensidades de las líneas de emisión, el detector utilizado generalmente es el tubo fotomultiplicador (Boss & Fredeen, 1997).

## Capítulo 3. Caracterización de los sitios de estudio

### 3.1 Cerro de San Pedro, San Luis Potosí

Se ubica en el estado de San Luis Potosí entre los paralelos 22°16' y 22°08' de latitud norte; los meridianos 100°42' y 100°54' de longitud oeste y una altitud entre 1800 y 2500 m. Colinda con los Municipios de Soledad de Graciano Sánchez, Armadillo de los Infante, Zaragoza y San Luis Potosí (INEGI, 2010a). El municipio se encuentra integrado por 18 localidades, contando Cerro de San Pedro, cabecera municipal con 119 habitantes, las localidades con mayor número de habitantes son Portezuelos, Jesús María, Ejido de Calderón, Cuesta de Campa, Divisadero, Monte Caldera y Joyita de la Cruz (CEFIMSLP, 2013).

El clima es seco templado y semiseco templado con rango de precipitación de 300-500 mm y temperatura promedio de 14-18°C. El paisaje biofísico es definido por llanuras angostas entre sierras cubiertas de vegetación xenófila, sierras con vegetación de encino y cortas llanuras de pastizal. La hidrología se caracteriza por corrientes de agua pertenecientes a las regiones de El Salado y Pánuco; los arroyos más importantes al norte son Siempre Viva, las Cuevas, San Nicolás, Jesús María, y los Agustinos, al sur constituyen el Grande, río el Monte y Quemado; al este el Rayo, el Encino, el Hundido, el Salado, al oeste Cuesta de Campa, San Pedro y las Tinajas; estos son de carácter intermitente. Los tipos de roca más importantes son: ígnea extrusiva y sedimentaria, esta última compuesta principalmente por roca caliza. La zona urbana está creciendo sobre rocas sedimentarias, en llanura desértica, sobre áreas originalmente ocupadas por suelos denominados leptosol con clima seco templado y sobre terrenos previamente ocupado por matorral (INEGI, 2010a).

El Municipio de Cerro de San Pedro tiene una población total de 4021 habitantes (INEGI, 2010b), de los cuales 2031 son hombres y 1990 son mujeres. El porcentaje más alto de población económicamente activa se encuentra en el sector terciario de comercios y servicios seguido del sector secundario en la industria minera, manufacturera, de construcción y energética (CEFIMSLP, 2013).

### 3.1.1 Antecedentes históricos de la minería en Cerro de San Pedro

Antes de la llegada de los españoles, los Guachichiles habitaron lo que hoy es Cerro de San Pedro. El 4 de marzo de 1592 Don Miguel Caldera envió un grupo de mineros a reconocer la tierra en las colinas del valle de San Miguel Mexquitic y registrar las minas de oro llamadas Real de San Luis Potosí. Se registraron alrededor de sesenta descubrimientos con vetas ricas en metales, por lo que el capitán Caldera tomo esta mina y la llamó "La descubridora". Desde 1595 se extrajo gran cantidad de oro y plata además de manganeso, mercurio, plomo y cobre. Debido al mal manejo de las estructuras y la falta de previsión comenzó el hundimiento de los socavones en 1608, causando pánico general, lo que provocó un despoblamiento que culminó en un completo abandono hacia el año 1630 (Vargas-Hernández, 2009).

Fue necesario encontrar lugares para el beneficio de los minerales extraídos en bruto de las minas, requiriéndose agua suficiente para el abasto de la gente y de los animales de carga necesarios para el transporte además de grandes cantidades de leña para los hornos de fundición. Estos establecimientos fueron llamados "Haciendas de Beneficio". Una vez descubierto el mineral del Cerro de San Pedro, al poco tiempo se comenzaron a poblar cerca del Cerro las congregaciones de Cuesta de Campa, Portezuelo, La Zapatilla, Jesús María, Calderón Monte Caldera, San Francisco de Pozos (ahora Pozos), Divisaderos, etc. Hacia el año 1699 hubo otra bonanza que pudo sostenerse hasta 1736, para el beneficio de los metales, en San Pedro existían sesenta Haciendas de Beneficio funcionando y más de sesenta hornos de fundición. Se dice que pudo haber otra bonanza en la segunda mitad del siglo XVIII debido al aspecto y las decoraciones de la iglesia que existía. En el año

de 1902 aparece mencionado Cerro de San Pedro con categoría política de simple pueblo. Se decía también que por ese entonces sólo se trabajaban ahí las siguientes minas: “El Barreno” con 15 hombres; “Socavón de la Victoria” con 200 Hombres; “Las Catitas” con 200 hombres y “La Cocinera” con 285 hombres. Años después de la Revolución Mexicana las minas del Cerro de San Pedro las trabajó la “Compañía Metalúrgica Mexicana” (CEFIMSLP, 2013).

De 1930 a 1948 la American Smelting Company estuvo trabajando hasta que estalló la huelga y la mina fue cerrada. A finales de los años cuarenta, los depósitos de oro, plomo, hierro, magnesio y mercurio finamente comenzaron a desaparecer. Compañías locales continuaron extrayendo limitadas cantidades de mineral de las minas. A principios de los años setenta hubo un nuevo interés en el distrito minero de Cerro de San Pedro por diversas compañías que comenzaron evaluaciones para determinar el potencial del depósito mineral como de baja ley. En 1994 la compañía minera Metallica Resources comenzó a explorar la vieja mina del pueblo con intención de explotar sus recursos en oro y plata. A partir de 1997 se realizaron estudios de factibilidad y planes de desarrollo de la mina hasta finales del año 2003 (Vargas-Hernández, 2009). En abril del 2007, Minera San Xavier S. A. de C. V. empresa subsidiaria de New Gold Inc. comenzó sus operaciones de extracción de oro y plata. Actualmente Minera San Xavier opera una mina a cielo abierto en Cerro de San Pedro (New Gold Inc., 2012) de minerales de baja ley de oro y plata que beneficia por proceso de cianuración en montones y una planta tipo Merrill-Crowe (MSX, 2011).

### 3.2 Angangueo, Michoacán

Se encuentra ubicado en el estado de Michoacán de Ocampo entre los paralelos 19°35' y 19°41' de latitud norte, los meridianos 100°14' y 100°22' de longitud oeste y una altitud entre 2300 y 360 m. Colinda con los municipios de Ocampo, Aporo, Senguio y el Estado de México. La cabecera municipal es Mineral de Angangueo y las principales localidades son Colonia Independencia que se encuentra a 5 km de

la cabecera municipal, Jesús Nazareno ubicado a 6.2 km de la cabecera, Catigón a 3.5 km y la Estación a 2.5 km de la cabecera municipal (INAFED, 2010).

El clima es templado subhúmedo con lluvias en verano. El rango de temperatura oscila entre 8-16°C y precipitación de 800-1200 mm. La hidrología del municipio de Angangueo se compone de la región del río Balsas, la cuenca del río Cutzamala, las sub-cuencas del río Tuxpan, río Zitácuaro y río Tiloxtoc (INEGI, 2010c). El río Puerco está integrado por Afluentes de corrientes permanentes e intermitentes que nacen en la Sierra Rancho Verde y en el Cerro El Campanario (Mendoza, 2005). La geología está constituida por rocas ígneas extrusivas, también rocas andesíticas y basálticas resultado de fenómenos volcánicos (INEGI, 2010c).

El municipio cuenta con una población total de 10,768 habitantes de los cuales 5,201 son hombres y 5,567 son mujeres (INEGI, 2010b). La distribución de la población se encuentra en la parte centro-sur del municipio con mayor asentamiento en el pueblo de Mineral de Angangueo debido al desarrollo de la actividad minera que inicio desde finales del siglo XVIII hasta principios de la década de 1990 (Mendoza, 2005).

A finales del siglo XX cuando decayó la actividad minera, los habitantes de Angangueo tuvieron que buscar nuevas alternativas de trabajo, dedicándose a la elaboración de artesanías y muebles de madera, junto con los tejidos, bordados y deshilados en punto de cruz, convirtiéndose en actividades económicas importantes del municipio. Angangueo es considerado pueblo mágico (Ayuntamiento de Angangueo, 2014).

### 3.2.1 Antecedentes históricos de la minería en Angangueo

Desde 1550 cuando el Virrey Don Antonio de Mendoza otorgó una merced de tierras a Gonzalo de Salazar, comenzaron a asentarse algunas familias y haciendas, pero no fue hasta el descubrimiento de una mina en 1792 que provocó El Dorado de Angangueo, dando inicio a su población. Al descubrimiento de la mina en el cerro llamado la *Descubridora*, le siguieron la mina nombrada del *Carmen* así como las

minas de San Agustín, San Rafael y San Francisco de donde extraían principalmente plata. Con las minas surgió la necesidad de beneficiar los metales; así se construyó la primera Hacienda de Beneficio conocida como del *Tigre* que después se llamó de la *Trinidad* y la segunda fue la de San Marcial. Durante la época colonial el proceso de beneficio consistía básicamente en separar el metal del tepetate, después se fundía con una mezcla de plomo, carbón y plata obteniéndose plata pura en barras o planchas. Si la piedra tenía poca plata, se seguía el método de amalgamación con azogue (Zevada, 1983).

La minería decayó notablemente en la época de la Independencia. Para 1828, la expulsión de los españoles privó de capitales a la minería. En 1830, la casa Rotschild (inglesa) monopolizó la venta y distribución de azogue hasta 1848 en que se descubrieron las minas de Nuevo Almacén de California. El decaimiento notable de la minería hizo que desde 1830 se extrajese únicamente plata y oro, despreciando otros metales por incosteables. Durante el régimen porfirista muchas empresas extranjeras introdujeron recursos químicos y mecánicos a la minería. A principios del siglo XX se estableció en Angangueo la American Smelting and Refining Co., que cambió por completo la maquinaria y el sistema de trabajo en la minería de Angangueo. Después del accidente en la mina de Dolores donde murieron 25 obreros, esta última cerró y el 27 de junio de 1954 se construyó formalmente Impulsora Minera de Angangueo, sociedad cooperativa que tendría una duración de 50 años. El 25 de marzo de 1955 se iniciaron los trabajos nuevamente en las minas de Angangueo. Para 1980, se producía plata, oro, plomo, zinc y cobre principalmente. El equipo utilizado tanto en el interior de la mina como molino y plata de beneficio por flotación era sueco y norteamericano. Se trabajaban las minas Dolores, Descubridora, Zevada (San Severiano) y Santa Clara, cada una con sus respectivas vetas viejas y nuevas, socavones, lumbreras, etc. (Zevada, 1983).

En 1991 Impulsora Minera de Angangueo cerró la explotación de las minas por incosteable, ya que tenía tiempo que se había desplomado el precio de la plata en el mercado nacional e internacional (INAFED, 2010). Actualmente existe un

proyecto para reactivar la Mina San Hilario por parte de Grupo México para la explotación de minerales de cobre, zinc, plomo, plata y oro (CAM, 2005; Hernández, 2011).

## Capítulo 4. Procedimiento experimental

### 4.1 Muestreo de suelos

Se tomaron muestras de suelo superficial y sedimentos terminando la estación de lluvias, en el mes de septiembre de 2014 en diferentes comunidades de los municipios de Cerro de San Pedro, San Luis Potosí y Angangueo, Michoacán. Los puntos de muestreo se distribuyeron a lo largo de varios transectos con diferencias de 100 metros aproximadamente, los que incluyeron caminos cercanos a cruces de agua, riachuelos junto a depósitos de agua, carretera y jales o residuos mineros con el fin de identificar las posibles zonas de exposición de los habitantes que circundan las zonas de actividad minera y posible exposición por contacto dérmico, ingestión o inhalación. Además se consideraron puntos controles o puntos de concentraciones basales en zonas de manejo nulo con vegetación nativa de la zona. Se tomaron dos tipos de muestras, suelo superficial de 0-5 cm de profundidad y sedimentos, estos últimos con la finalidad de evaluar la dispersión de elementos traza por medio de transporte hídrico.

En la Tabla 3 se detalla la distribución de las muestras según la clasificación por zonas y al tipo de muestras y en la Figura 2 se muestra la distribución de las muestras en los sitios de estudio.

Tabla 3. Información de las muestras recolectadas

Lugar y periodo de muestreo	<b>Anganguero, Michoacán</b> 28-30/sep/2014	Cantidad de muestras	<b>Cerro de San Pedro, SLP</b> 4-7/sep/2014	Cantidad de muestras
Tipo de muestra				
Suelo superficial	Control	2	Control	2
	Jales	11	Jales	11
	Tránsito	11	Tránsito	24
Sedimentos	Control	5	Control	3
	Jales	9	Jales	6
	Tránsito	7	Tránsito	13
<b>Total</b>		<b>45</b>		<b>59</b>

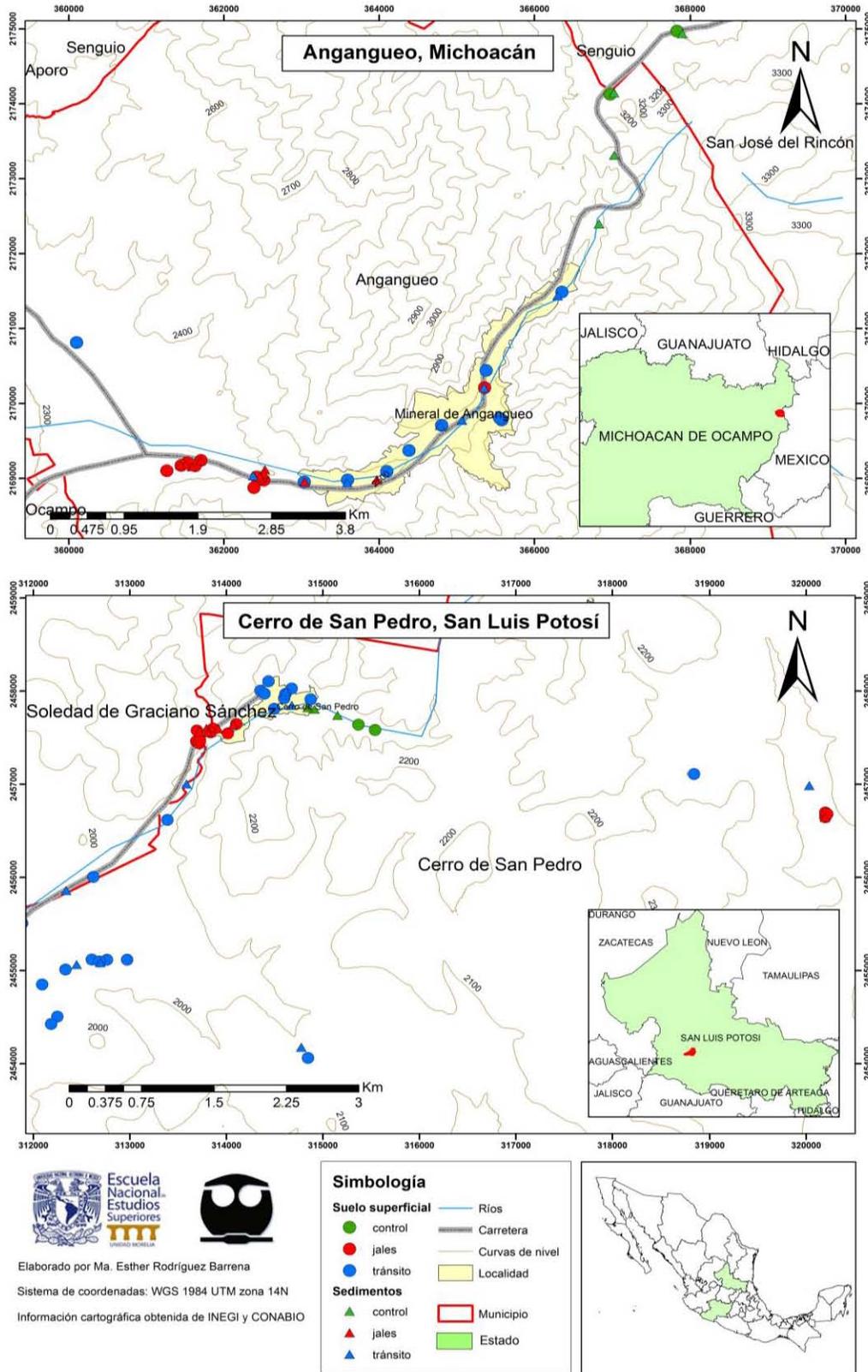


Figura 2. Mapa de ubicación de los sitios de muestreo y su clasificación por zonas

## Características de la recolección de muestras

Para suelo superficial: Una vez identificado el sitio se delimitó un área de 1m<sup>2</sup>, se colectó la muestra de suelo mediante cepillado con una escobilla de plástico y se guardó en una bolsa de polietileno como se muestra en la Figura 3. Todas las muestras fueron georeferenciadas usando un GPS y se hicieron notas de referencia del sitio.



Figura 3. Toma de muestra de suelo superficial

Para sedimentos: se utilizó un cilindro de PVC (policloruro de vinilo) de 10 cm de longitud y 5 cm de diámetro que se introdujo a 10 cm de profundidad aproximadamente cerca de una fuente de agua como ríos, riachuelos o bordos artificiales. El material sólido que se retuvo dentro del cilindro fue colectado en una bolsa de polietileno como se muestra en la Figura 4. Igualmente se registraron las coordenadas GPS del sitio y las notas de referencia respectivas.



Figura 4. Toma de muestra de sedimentos

#### 4.2 Tratamiento de las muestras

El tratamiento de las muestras así como la determinación de pH y conductividad se realizó en el laboratorio de análisis de suelo y agua del Centro de Investigaciones de Geografía ambiental (CIGA), en la UNAM Campus Morelia. El primer tratamiento después de la toma de muestras en campo consistió en sacar cada una de éstas de las bolsas de polietileno y dejarlas secar por separado sobre papel a temperatura ambiente en un cuarto con ventilación, después se retiraron materiales indeseables como rocas, ramas, hojas, etc. se descartaron partículas mayores utilizando un tamiz de 2 mm de apertura y se guardaron en las bolsas de polietileno.

#### 4.3 Conductividad y pH

Para cada muestra se colocó en un vaso de precipitados 20 g de muestra y 40 ml de agua destilada, se agitó por 30 min y se dejó reposar por 30 min, posteriormente se midió al sobrenadante el pH con un potenciómetro marca Hanna pH 21 y la conductividad con un conductímetro marca Oakton Conductivity/TDS/°C/°F meter CON 510 Series (Jaramillo-López y Powell, 2013). Cada 20 muestras se verificaba

el funcionamiento del potenciómetro, se realizaron los procedimientos de calibración antes, durante y después de la operación del equipo.

#### 4.4 Digestión con “agua regia”

La digestión y la cuantificación de metales pesados de las muestras se llevaron a cabo en los laboratorios 208 y 209 a cargo del Dr. Ciro Márquez en el edificio del conjunto D de la Facultad de Química de la UNAM en Ciudad Universitaria.

Se llevó a cabo una digestión ácida de las muestras colectadas en septiembre de 2014 de acuerdo al método EPA 3050B para la determinación de concentraciones pseudototales de metales posiblemente disponibles en el medio ambiente (EPA, 1996).

El método consiste en colocar  $1 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$  de muestra de suelo seco y tamizado en un vaso de precipitado, se añaden 10 ml de  $\text{HNO}_3$  1:1, se cubre con un vidrio de reloj y se calienta a  $95^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  llevándolo a reflujo por 10-15 min sin llegar a ebullición. Posteriormente se deja enfriar y se añaden 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, se coloca nuevamente el vidrio de reloj y se vuelve a poner a reflujo por 30 min. Si se generan humos marrones (debido a la oxidación de materia orgánica) se vuelven a colocar 5 ml de  $\text{HNO}_3$  hasta que deje de generarlos. Se deja evaporar aproximadamente 5 ml de la solución. Después se deja enfriar y se añaden 2 ml de agua y 3 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%, si la efervescencia continúa, se añade 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  agregando un máximo de 10 ml totales. Se calienta hasta reducir un volumen de 5 ml. Por último se agregan 10 ml de  $\text{HCl}$  concentrado, se tapa con el vidrio de reloj, se calienta a  $95^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  a reflujo por 15 min. Se deja enfriar, se filtra colectando el filtrado en un matraz volumétrico de 100 ml y por último, se lleva al aforo con agua desionizada. Todas las soluciones de estos digeridos se almacenaron en envases de PVC hasta su determinación analítica.

## 4.5 Cuantificación por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Para la determinación de las concentraciones de las muestras de suelo primero se probaron diferentes curvas de calibración a partir de una solución estándar (ver Anexo I) con una variedad de metales, incluidos los de interés para este estudio (As, Cd, Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Fe y Mn); se utilizaron tres concentraciones del estándar (0.1, 1 y 10 mg/L). Durante el análisis se midió un blanco de reactivos y blancos de laboratorio (uno por cada día de digestión de las muestras, donde fueron expuestos al ambiente de laboratorio) estos últimos usados como control de calidad para asegurar que no hubo contaminación durante la digestión de las muestras. Posteriormente se analizó cada muestra digerida.

## 4.6 Control de calidad

La precisión fue evaluada mediante duplicados de campo, es decir, se tomó en un mismo sitio una segunda muestra por cada 20 muestras aproximadamente. La exactitud se evaluó con el estándar certificado por la NIST (National Institute of Standards and Technology) 2710a Montana I Soil, este corresponde a la validación del método de digestión para garantizar que las concentraciones son confiables. El estándar certificado se trató de la misma forma que las muestras, es decir, se hizo la digestión con agua regia y la medición junto con las muestras y posteriormente, se determinó el porcentaje de recuperación de la siguiente manera:

$$\%R = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \times 100 \quad (3)$$

Donde  $\bar{x}$  es el promedio de la concentración determinada para el elemento y  $x_{ref}$  es la concentración reportada en el certificado de análisis del estándar (Magnusson & Örnemark, 2014).

## Capítulo 5. Resultados y discusión

### 5.1 Medición de pH y conductividad eléctrica

Para la evaluación de suelos se considera relevante la medición de pH y conductividad ya que en el caso del pH regula la solubilidad y disponibilidad de macro y micronutrientes así como la movilidad de los metales y la reactividad de los minerales (Volke, et al., 2005), en estudios recientes se determinó que puede ser una medida indirecta para la evaluación de la contaminación de suelos por metales pesados (Pérez-Martínez & Martín Romero, 2015). En general se ha determinado que a pH ácido y conductividad eléctrica alta son consecuencia de una acumulación de cationes metálicos incluyendo cadmio, cromo, hierro, manganeso, plomo, mercurio, entre otros, los cuales se encuentran solubles por el medio ácido formado por la oxidación de sulfuros metálicos.

En la Tabla 4 se muestran los resultados del análisis de pH y conductividad eléctrica para los dos sitios, de acuerdo a la zona: control o concentraciones basales, jales o residuos mineros y tránsito que corresponde a las rutas de exposición de los habitantes como caminos principales y ríos.

Tabla 4. Estadística descriptiva de los parámetros pH y conductividad eléctrica en los sitios de estudio

		pH				Conductividad				
Zona	n	Mín.	Máx.	Mediana	Desviación estándar	Mín.	Máx.	Mediana	Desviación estándar	
<b>Angangueo, Michoacán</b>										
<b>suelo</b>	control	1	----	----	4.69	----	----	46.1	-----	
	jales	11	2.54	6.8	3.33	1.45	247	5170	925	1452.83
	tránsito	8	3.04	7.18	6.14	1.54	62.4	4730	294.8	1604.99
<b>sedimento</b>	control	5	5.05	6.05	5.56	0.36	22.9	153.6	105.3	52.71
	jales	11	2.45	6.46	3.47	1.46	316	4150	2024.5	1247.02
	tránsito	8	4.33	6.89	5.08	1.00	62.8	1337	236.5	410.84

		pH				Conductividad				
Zona	n	Mín.	Máx.	Mediana	Desviación estándar	Mín.	Máx.	Mediana	Desviación estándar	
<b>Cerro de San Pedro, S.L.P</b>										
<b>suelo</b>	control	3	7.1	8.36	8.29	0.71	81.2	1252	87.4	674.18
	jales	9	2.36	7.71	3.82	2.15	11.4	6320	2280	1998.15
	tránsito	22	6.49	8.79	8.09	0.57	41.9	2200	151.8	489.12
<b>sedimento</b>	control	3	7.95	8.27	8.05	0.16	165.8	230	169.8	35.97
	jales	6	2.72	8.57	7.13	2.64	101.1	5630	1677	2127.67
	tránsito	13	7.87	8.74	8.09	0.25	74	810	179	209.10

El pH de las muestras pertenecientes a Angangueo presentan valores que van de ácidos (3.04) a neutros (7.18) para las zona de tránsito y ácidos en la zona control. El carácter ácido de las zonas control, es decir, donde no existe o es mínima la actividad antropogénica que pueda modificar las características del suelo se puede atribuir al tipo de suelo y las características geoquímicas, ya que éste se compone de materiales andesíticos y basálticos a partir de los cuales se ha formado suelos de tipo andosoles y luvisoles principalmente, los cuales le dan un carácter ligeramente ácido en parte por la materia orgánica presente (Ramírez, 2001). Sin embargo, las muestras tomadas en la zona de jales muestran valores aún más ácidos a neutros (2.5 a 6.8), lo cual podría indicar que el material de desecho contiene entre otros, minerales de sulfuro, los cuales por interacción con el ambiente se oxidan en compuestos ácidos, que dan lugar al llamado drenaje ácido de mina, que ya no puede ser neutralizado por minerales de carácter básico (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos), aunque en algunas muestras si presenta valores cercanos a la neutralidad lo cual habla de la capacidad neutralizante del suelo, o probablemente se llevó a cabo un tratamiento a los residuos mineros añadiendo carbonato de calcio o algún otro mineral de carácter básico.

En el caso de Cerro de San Pedro, los valores encontrados en las zonas control y de tránsito se encuentran en el rango de pH de 6.5 a 8.7, los valores de pH básico se deben a las características del suelo, ya que en este lugar se tiene reportado que la composición de la roca es piedra caliza (García & Mónica, 2009), la cual está compuesta mayormente por carbonatos que proporcionan propiedades básicas al suelo, y en el caso de los valores de pH neutro a ligeramente ácido se deben posiblemente a que se ha rebasado la capacidad de neutralización del suelo, por la entrada de compuestos ácidos como  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  o sus precursores que pueden provenir de fuentes atmosféricas como la lluvia ácida o de actividades antropogénicas como la minería en este caso (Manahan, 2007). Las muestras pertenecientes a jales presentan valores de pH de neutros hasta ácidos (2.36-7.71), probablemente por la formación de compuestos ácidos (como  $H_2SO_4$ ) a partir de los minerales que contienen azufre en particular la pirita ( $FeS_2$ ) y los minerales básicos presentes en estos suelos que reaccionan por su potencial de neutralización dando valores de pH más altos.

La conductividad eléctrica (CE) es un parámetro que puede indicar el grado de salinidad de los suelos por la solubilidad de iones  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  principalmente, pero se ha reportado que los residuos que genera la industria minera contienen minerales conductores de la electricidad asociados a sulfuros metálicos y óxidos de hierro los cuales contienen As, Cd, Pb, Cu, Zn etc. que debido a la formación de ácido sulfúrico se disuelven en esta solución ácida (Pérez-Mártinez & Martín Romero, 2015), lo cual hace que aumente en mayor grado la conductividad. En este caso las zonas de jales de ambos sitios presentan un aumento de la conductividad debido muy probablemente a la mayor disponibilidad de cationes metálicos de As, Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, entre otros, por el medio ácido presentes en los suelos.

En la Figura 5 se puede observar la relación entre pH y conductividad en función de la zona en Anganguero, en ésta es claro que en las muestras que pertenecen a la zona de jales donde el pH es más ácido, la conductividad aumenta, ya que existen más iones metálicos disueltos en condiciones ácidas. Se realizó un análisis ANOVA

para comparar los valores de pH de acuerdo a la zona, encontrándose diferencia estadísticamente significativa entre los valores de la zona control con los de jales y zona de tránsito, esto quiere decir que sí existe algún factor o fuente que está alterando los valores de estos parámetros del suelo. Sin embargo, se realizó la misma prueba para conductividad pero en ésta no se encontró diferencia estadísticamente significativa, lo cual quiere decir que los valores de conductividad no están siendo alterados de manera significativa por algún factor o fuente, es decir, que los iones metálicos que provienen de residuos o productos de las actividades mineras no están alterando de manera significativa el contenido de sales en los suelos.

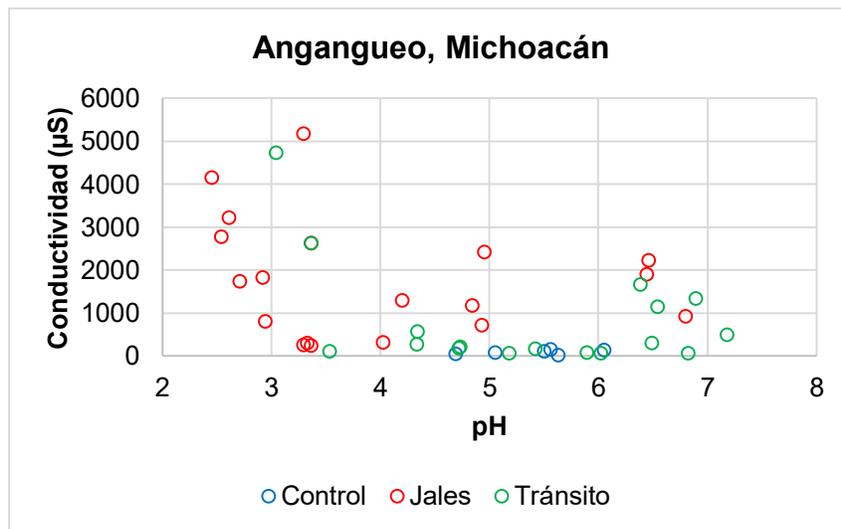


Figura 5. Gráfico de conductividad en función del pH de acuerdo a la clasificación de las muestras por zonas

En el caso de Cerro de San Pedro se aprecia claramente la relación del pH y conductividad en los jales donde los valores de pH más ácido presentan conductividades muy altas debidas seguramente a la solubilidad de una gran cantidad de iones metálicos y conforme aumenta el pH se reduce la solubilidad de estos iones lo cual resulta en valores de conductividad eléctrica más bajos, pues en pH alcalinos se reduce la solubilidad de los metales como cobre, plomo, zinc, hierro, entre otros.

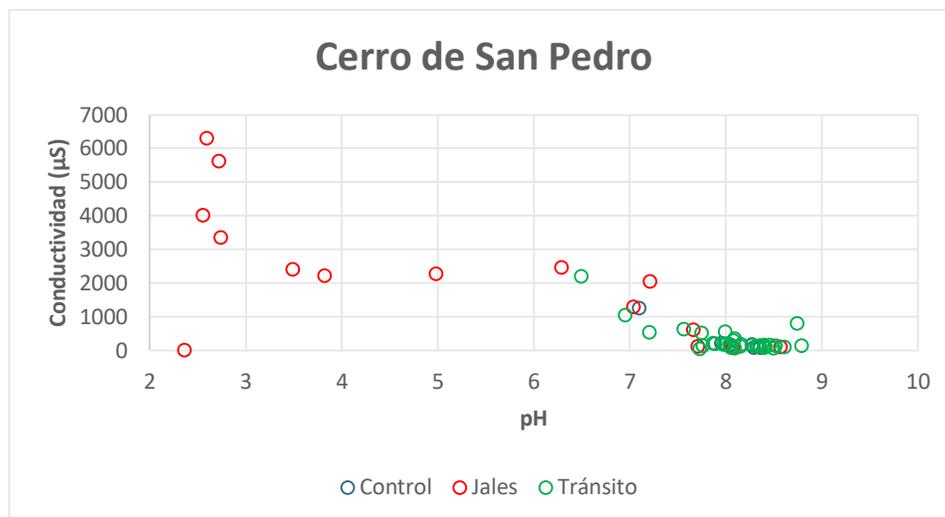


Figura 6. Gráfico de conductividad en función del pH de acuerdo a la clasificación de las muestras por zonas en Cerro de San Pedro

También se realizó un análisis estadístico para determinar si existe una diferencia significativa entre el tipo de muestra, es decir, suelo superficial vs sedimentos, para esto se usó el test de t no pareada, el cual es ideal para dos tipos de muestra independientes y aleatorias. El resultado de la prueba revela que no hay diferencia estadísticamente significativa entre los tipos de matriz, esto nos indica que aunque las características de cada tipo de muestra son diferentes, no influyen de manera significativa en los valores de pH y conductividad. A pesar de no encontrar diferencia entre las muestras de suelo y sedimentos, es clara la tendencia de tener en pH ácido y altas concentraciones de metales lo que se ve reflejado en conductividades altas y pH alcalino con menor concentración de metales como se encontró en un estudio de jales en zonas mineras al sur y centro de México (Martín-Romero & Gutiérrez-Ruíz, 2010).

## 5.2 Control de calidad

Para evaluar la precisión se determinó el porcentaje de la diferencia relativa (RPD) de los duplicados (ver Anexo II), de acuerdo al rango de aceptación de  $\pm 20\%$  (EPA, 2014), los resultados indican que 16 de los 40 resultados de concentración, es decir, el 40% no cumple con el rango de aceptación, lo que indica que las determinaciones

no son precisas. En cuanto a la exactitud, los resultados de los porcentajes de recuperación del promedio de tres mediciones del estándar certificado para los elementos de estudio se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 5. Resultados de la evaluación de la exactitud para los elementos de estudio

<b>Elemento</b>	$\bar{x}$	$x_{ref}$	<b>% R</b>
<b>As</b>	1220.87	1400	87.21
<b>Cd</b>	19.14	11	173.97
<b>Cr</b>	7.37	10	73.68
<b>Cu</b>	3215.02	3300	97.42
<b>Fe</b>	26676.55	34000	78.46
<b>Mn</b>	1495.03	1700	87.94
<b>Ni</b>	3.75	5.5	68.17
<b>Pb</b>	4779.50	5100	93.72
<b>Zn</b>	3311.83	3800	87.15

De acuerdo a esto los elementos que no se encuentran en el rango aceptable de 75-125% (EPA, 2014) son cadmio, cromo y níquel (ver Anexo II). En el caso del cadmio se rastreó la fuente de error de estos resultados, no se encontraron evidencias de contaminación durante el proceso de digestión ya que los controles de laboratorio no presentan concentraciones de cadmio, por tanto se realizó una revisión del análisis del ICP-EOS encontrándose como fuente de error interferencias espectrales con el arsénico, estas interferencias pueden corregirse eligiendo otra longitud de onda, en este caso no se realizó la corrección de la interferencia espectral. Los valores de cromo y níquel indican que el método de digestión o la matriz no es adecuado para que estos elementos estuvieran disueltos completamente en la disolución, por lo que se obtiene una menor cantidad.

### 5.3 Concentración de metales pesados

Se determinó la concentración de una variedad de elementos de los cuales se seleccionaron As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn por su importancia en la evaluación de contaminación por metales pesados. En la Tabla 6 se muestran las medidas de tendencia central para las concentraciones de los dos sitios de estudio. De acuerdo a la validación realizada con el estándar de referencia, los valores para Cd, Cr y Ni no se encuentran en el rango de aceptación, es decir, no se puede garantizar que los valores medidos sean realmente las concentraciones de las muestras. Por tanto los elementos que se analizarán a continuación corresponden a As, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn.

Los valores encontrados se compararon con los límites máximos permitidos en suelos por la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Sin embargo, en esta norma no se especifican los límites de cobre y zinc por lo que se tomaron como referencia los valores de límites máximos reportados de diferentes fuentes internacionales de un estudio de suelos (Jaramillo-López, et al., 2015). De acuerdo a esta información, para los dos sitios de estudio, se encontraron valores de arsénico y plomo que rebasan los límites permitidos de la NOM, así como cobre y zinc de los límites máximos de parámetros internacionales, es decir, estas concentraciones están por arriba del límite donde se considera existe un riesgo de contaminación ambiental. Así mismo, se realizó un análisis del comportamiento de las concentraciones por cada sitio de estudio, debido a que los suelos tienen características geoquímicas, así como clima, geografía y ecosistemas diferentes.

Tabla 6. Concentración de metales pesados en el total de muestras analizadas de Angangueo, Michoacán y Cerro de San Pedro, San Luis Potosí

<b>Angangueo, suelo superficial (mg/kg)</b>						
<b>Elemento</b>	<b>n</b>	<b>media</b>	<b>mediana</b>	<b>mínimo</b>	<b>máximo</b>	<b>desviación estándar</b>
<b>As</b>	22	410.43	372.66	3.87	1501.66	395.10
<b>Cu</b>	24	71.60	46.35	11.38	273.14	74.32
<b>Fe</b>	24	24950.77	23202.50	7353.03	46172.39	10153.52
<b>Mn</b>	24	3920.03	891.12	22.50	17234.45	5976.03
<b>Pb</b>	24	622.23	290.57	23.36	2525.77	824.05
<b>Zn</b>	24	742.65	486.68	33.18	4815.38	1017.13
<b>Angangueo, sedimentos (mg/kg)</b>						
<b>As</b>	19	723.52	445.98	10.00	4746.41	1108.56
<b>Cu</b>	21	82.89	45.14	12.29	322.95	85.32
<b>Fe</b>	21	29160.95	26473.76	8609.54	57377.99	11443.09
<b>Mn</b>	21	2864.51	729.44	55.72	14459.71	4915.21
<b>Pb</b>	21	614.68	411.15	7.45	1581.88	554.04
<b>Zn</b>	21	793.80	572.00	37.94	4180.06	1005.91
<b>Cerro de San Pedro, suelo superficial (mg/kg)</b>						
<b>Elemento</b>	<b>n</b>	<b>media</b>	<b>mediana</b>	<b>mínimo</b>	<b>máximo</b>	<b>Desviación estándar</b>
<b>As</b>	31	674.16	365.24	8.21	4401.41	890.11
<b>Cu</b>	38	98.75	42.42	0.10	750.10	141.14
<b>Fe</b>	39	21179.92	14547.80	66.30	65143.97	17862.05
<b>Mn</b>	38	566.24	349.09	74.92	1775.68	516.22
<b>Pb</b>	39	3349.29	973.03	0.99	23288.34	4601.42
<b>Zn</b>	39	1751.62	703.88	1.39	13161.71	2545.50
<b>Cerro de San Pedro, sedimentos (mg/kg)</b>						
<b>Elemento</b>	<b>n</b>	<b>media</b>	<b>mediana</b>	<b>mínimo</b>	<b>máximo</b>	<b>Desviación estándar</b>
<b>As</b>	15	430.00	182.97	11.42	1704.53	609.61
<b>Cu</b>	22	313.70	26.90	9.68	5394.45	1141.24
<b>Fe</b>	22	23393.58	16228.93	7953.29	60987.78	16821.34
<b>Mn</b>	22	802.37	525.78	24.65	3095.03	764.07
<b>Pb</b>	22	2794.29	548.39	30.05	30376.53	6566.84
<b>Zn</b>	22	2051.54	676.02	54.58	11667.64	3131.06

### 5.3.1 Concentraciones en Angangueo

Se encontraron concentraciones de arsénico desde 3.9 mg/kg en suelo superficial hasta un valor máximo de 4746.4 mg/kg en sedimentos correspondiente a la zona de los jales. El 76% del total de las muestras se encuentran por arriba del límite máximo permitido en suelo superficial de uso residencial o agrícola (22 mg/kg), estos valores son 1.5 hasta 215 veces más altos; se comparan los valores de los dos tipos de muestra pues en la NOM no se encuentran valores de concentración para sedimentos, por lo tanto para este trabajo también se comparan como suelo superficial.

Además de las medidas de tendencia central se realizaron gráficos de cajas como un análisis de la dispersión de datos, ya que las concentraciones no siguen una distribución normal. De acuerdo al gráfico a) de la Figura 7, los rangos de los cuartiles en suelo superficial y sedimentos es similar, sin embargo en sedimentos el máximo en jales podría ser un dato atípico pues el 75% se encuentran dispersos entre los 400 a 1100 mg/kg. Estos valores se pueden explicar debido a que los sedimentos tienen características como el tamaño de partícula más fino y por tanto existe una mayor adsorción de metales debido a la mayor superficie de las partículas minerales (Bartoli, et al., 2012), lo cual permite que se encuentre una mayor cantidad de metales disponibles.

El cobre presenta valores desde 11.4 mg/kg en suelo superficial hasta 322.9 mg/kg en sedimentos. El 13% del total de las muestras se encuentran por arriba del límite máximo (135 mg/kg). Los valores más altos se encuentran en la zona de jales y en la zona de tránsito que pertenece a lugares cercanos a las instalaciones mineras, así como a lo largo del río, la concentración más alta (322 mg/kg) se registra en los sedimentos del río que está cercano a una vieja instalación de la mina, por lo que muy probablemente existe material de los residuos o parte de las operaciones mineras que se acumuló por la escorrentía hacia el río. En el gráfico b) de la Figura 7 se observa una mayor dispersión de las concentraciones de sedimento en la zona de tránsito, esto tendría que ver con la localización de los puntos de muestreo, ya

que algunos están cerca de viejas instalaciones mineras, lo cual contribuye a un aumento de las concentraciones; de manera similar ocurre para los puntos que están fuera del cuartil superior y que pueden representar puntos atípicos, esto se debe a que están en los sitios cercanos a instalaciones mineras, lo que indica que la fuente potencial de estas concentraciones altas se deben a las actividades mineras.

El plomo presenta valores que van de 7.45 mg/kg en sedimentos hasta una máxima de 2525.8 mg/kg en suelo superficial. El 47% del total de las muestras rebasan el límite permitido por la NOM para uso de suelo residencial (400 mg/kg) hasta 6 veces mayor de este valor. En el gráfico c) de la Figura 7 se puede apreciar que la dispersión de las concentraciones entre la zona de tránsito y jales en sedimentos es similar, aquí se debe considerar el polvo residual de la gasolina emitida por los medios de transporte terrestre como camiones, transporte de carga y autos particulares como otra fuente de plomo notable, debido a que históricamente en México se tiene como una de las mayores fuentes de exposición al plomo (Caravanos, et al., 2014). Debido a que se recolectaron muestras a lo largo de la carretera principal muy probablemente existan cantidades acumuladas de esta fuente. Sin embargo, no hay que descartar otras fuentes como las viejas pinturas con plomo usadas en las casas antiguas.

El zinc presenta concentraciones entre 33.2 y 4815.4 mg/kg en suelo superficial. Como se observa en el gráfico d) de la Figura 7, los valores máximos de concentraciones se encuentran en la zona de jales seguido de tránsito que corresponde a las inmediaciones de instalaciones mineras ubicadas a lo largo de la carretera principal, esto se esperaba ya que en estos lugares además de plomo y plata se extraía zinc. El 60% del total de las muestras presentan valores por arriba del límite máximo (300 mg/kg) hasta 14 veces mayor. En el caso de las concentraciones de los sedimentos los valores más altos en la zona de tránsito corresponden a sitios cercanos a instalaciones mineras. Sin embargo, en el caso de los valores que se encuentran en el cuartil inferior que corresponden a los sitios más lejanos a las zonas de actividad minera o sus depósitos de residuos, estas se

encuentran rodeadas de zonas agrícolas que posiblemente sean fuente de zinc (Kabata-Pendias, 2011).

En general el patrón de distribución de las concentraciones más altas se centra en las zonas donde se encuentran los residuos mineros, así como en las inmediaciones de las diferentes instalaciones de minas que se encuentran a lo largo de la carretera principal o cercana al río donde posiblemente por la dispersión hídrica se podrían estar depositando estos elementos.

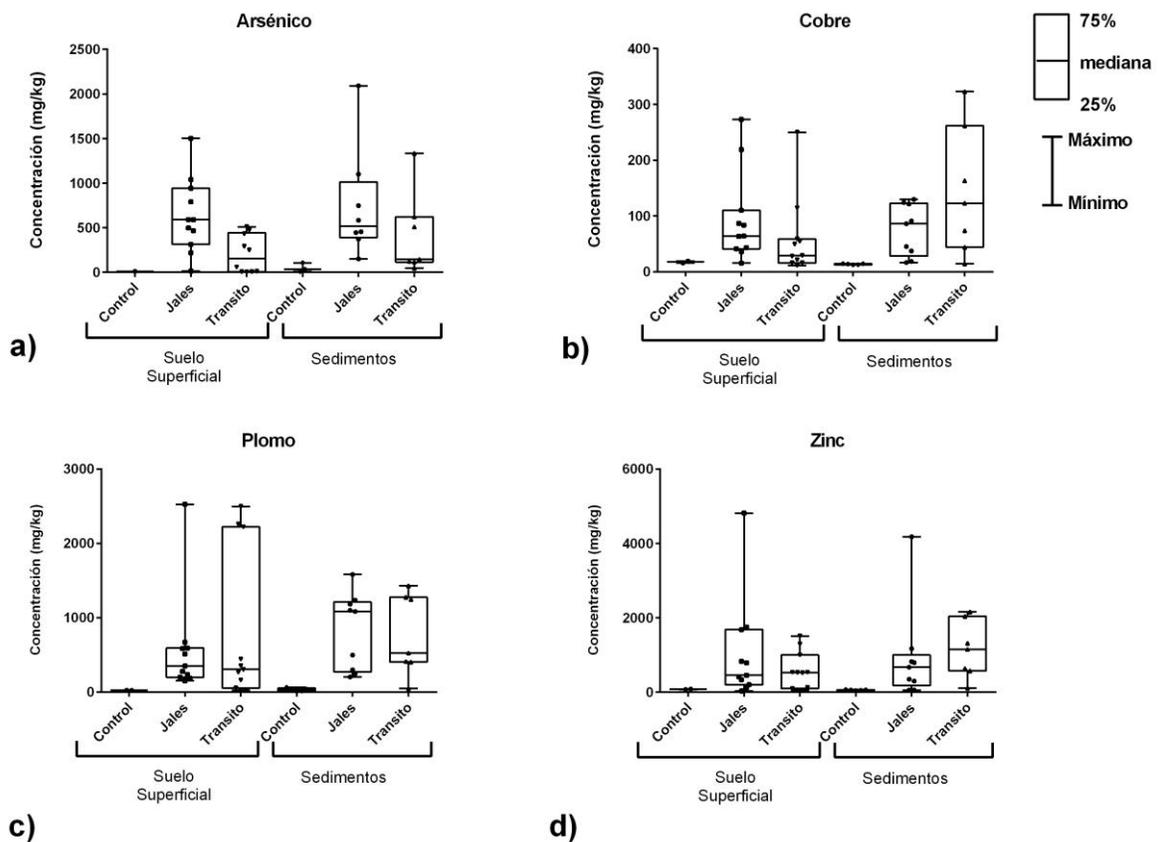


Figura 7. Comportamiento de las concentraciones de los elementos que rebasaron los límites máximos permitidos en Anganguao

Se deseaba realizar un análisis estadístico para saber si entre las diferentes zonas por elemento había una diferencia estadísticamente significativa, pero el número de datos en las zonas control no permitió hacer este tipo de estudio. Sin embargo, se realizó un análisis de correlación entre los elementos para conocer si existe un

comportamiento similar entre grupos de elementos y así poder determinar un valor proxy, es decir, un indicador que nos permita conocer el comportamiento de un grupo de elementos, esto permite hacer análisis posteriores más rápidos y sencillos.

Tabla 7. Coeficientes de correlación de los diferentes elementos de estudio en el sitio de Angangueo, Michoacán

	As	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
As	1					
Cu	0.574	1				
Fe	0.597	0.569	1			
Mn	0.597	0.217	0.003	1		
Pb	0.402	0.458	0.600	0.104	1	
Zn	0.786	0.604	0.333	0.419	0.358	1

De acuerdo a los valores de coeficiente de Pearson mostrados en la Tabla 7, existe una correlación entre hierro y plomo, manganeso, arsénico y cobre, así como una correlación entre zinc, arsénico y cobre, por tanto se podría proponer al arsénico como posible elemento proxy, es decir, un elemento indicador que permita estimar el comportamiento de las concentraciones de los otros elementos. Este comportamiento se puede dar debido a que los minerales de hierro principalmente oxihidróxidos pueden adsorber otros elementos en especial arsénico, plomo, cobre y zinc (Alloway, 2013) lo que puede estar determinando la movilidad y disponibilidad de estos elementos en los suelos.

### 5.3.2 Concentraciones en Cerro de San Pedro

En el caso de Cerro de San Pedro se encontraron los mismos elementos por arriba de los límites máximos y existe una variación muy grande en las concentraciones de todos los elementos de estudio, es decir, los rango son muy amplios como se observa en la Tabla 6. Estos mismos elementos con concentraciones elevadas se han encontrado en otros estudios de otras zonas mineras especialmente en jales como en Zimapán, Hidalgo y Santa Bárbara, Chihuahua, y esto se debe principalmente a la mineralogía de los yacimientos que contienen principalmente

sulfuros metálicos como galena (PbS), esfalerita (ZnS), arsenopirita (FeAsS) y calcopirita (FeCuS<sub>2</sub>) (Romero, et al., 2008).

Los valores de arsénico se encuentran en un rango de 8.21 a 4,401.4 mg/kg en suelo superficial. El 67% del total de las muestras se encuentran por arriba de los límites permitidos, hasta 200 veces el valor límite para uso de suelo residencial. Estos valores son similares al estudio reportado en la comunidad de Monte Caldera, perteneciente al municipio de Cerro de San Pedro (Rodríguez, 2011), localidad en la que se encontraba una hacienda de beneficio.

Las concentraciones más altas se encuentran en los jales antiguos de acuerdo al gráfico a) de la Figura 8, los valores más bajos en las zonas de tránsito en especial en los sedimentos que se encuentran en los caminos alrededor de la zona minera en operación y el único valor alto está a un lado de la zona de voladuras y pretratamiento de los minerales que está al lado de la comunidad de la cabecera municipal de Cerro de San Pedro. También en el mismo gráfico se observa una gran dispersión de las concentraciones de arsénico en los sedimentos de jales, esto podría ser un indicativo de la dispersión de los contaminantes debido a que los jales se encuentran muy cercanos a los ríos intermitentes presentes en la región y en menor medida podría representar dispersión eólica debido a que el clima predominante del sitio es semiseco.

El cobre presenta valores entre 0.1 mg/kg en suelo superficial hasta un valor máximo de 5394.4 mg/kg en sedimentos. El 22% del total de las muestras se encuentran por arriba de las concentraciones máximas en suelos (135 mg/kg) prácticamente hasta 18 veces más alto. En el gráfico b) de la Figura 8 observamos que las concentraciones más altas se encuentran en la zona de jales y la dispersión del 75% de estos tanto en sedimentos como en suelo superficial son similares, pues están entre 60 y 300 mg/kg, no obstante, se esperaba obtener niveles más altos en las muestras de sedimentos por las características de adsorción y tamaño de partícula, sin embargo esto puede indicar que la dispersión hídrica de los metales no sería muy significativa, esto también sucede por el clima semiseco y el flujo de los ríos es de carácter intermitente.

El plomo presenta concentraciones que van de 0.99 mg/kg en suelo superficial hasta 30,376.5 mg/kg en sedimentos. En este el 68% del total de las muestras se encuentran por arriba de los valores permitidos a nivel nacional, los valores máximos ubicados en los jales antiguos son hasta 76 veces más altos que el límite de 400 mg/kg para uso de suelo residencial. En el gráfico c) de la Figura 8 no se observa el comportamiento que presentó el sitio de Angangueo en las zonas de tránsito, por tanto se puede considerar que la fuente de emisiones por transporte terrestre no se ve influenciada ya que el tráfico vehicular que circula en este sitio no es tan considerable comparado con Angangueo de acuerdo a lo observado en el trabajo de campo. Donde se observan las concentraciones más altas es en la zona de jales aunque la dispersión en sedimentos es más grande, hay jales antiguos que han estado expuestos por más tiempo a las condiciones climáticas lo que ha provocado la oxidación de los minerales presentes y ha modificado el pH del suelo alterando la movilidad y disponibilidad del elemento dando lugar a la liberación, acumulación y posible infiltración del plomo (Ramos-Gómez, et al., 2012).

En otros estudios también se encontraron concentraciones de más de 30,000 mg/kg en suelo superficial en la comunidad de Monte Caldera, donde existen residuos mineros de las actividades de la antigua hacienda de beneficio (Rodríguez, 2011). Con estos resultados no se puede hacer una relación directa con el riesgo de exposición ya que se debe conocer que fracción de estas concentraciones de suelo son móviles y biodisponibles, sin embargo se han hecho estudios en otro municipio de San Luis Potosí en donde se han encontrado concentraciones de plomo por arriba de los 400 mg/kg en suelo y además concentraciones en sangre en niños expuestos a estos suelos contaminados cercanos a zonas mineras que rebasan los 10 mg/dl, límite máximo considerado por la Organización Mundial de la Salud como nivel de riesgo a la salud, y que tienen efectos de consideración a la salud en especial a nivel neuropsicológico (Carrizales, et al., 2006).

El rango de concentraciones del zinc es de 1.4 a 13161.7 mg/kg en suelo superficial. Del total de muestras el 69% de las concentraciones por arriba del límite máximo (300 mg/kg) con valores máximos que son hasta 44 veces mayor al máximo valor

permitido. En el gráfico d) de la Figura 8 se observa una dispersión más alta en jales en especial en los sedimentos comparándolo con la zona control y tránsito donde se tienen concentraciones máximas de poco más de 5000 mg/kg, similar a los valores encontrados en el estudio de Rodríguez en Monte Caldera (ver Tabla 14).

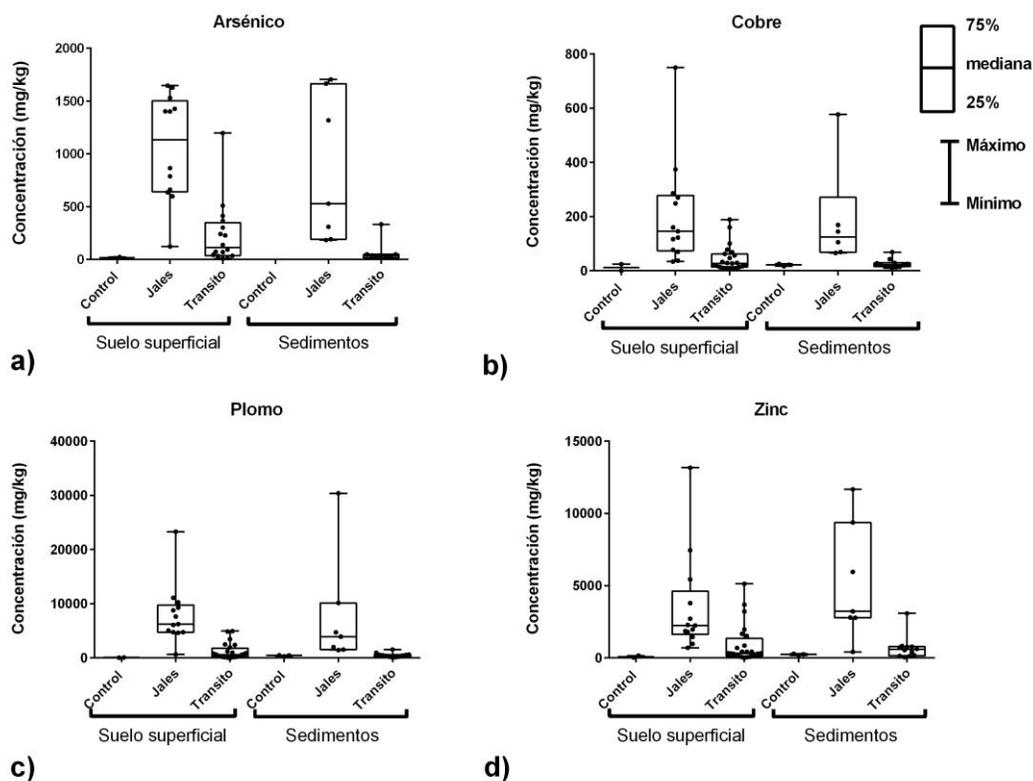


Figura 8. Comportamiento de las concentraciones de los elementos que presentan valores de concentración por arriba de los límites máximos en Cerro de San Pedro

Para realizar una prueba estadística que determine si existe una diferencia significativa entre las diferentes zonas se necesitan más datos en la zona control, esto es una limitante pues en algunas muestras las concentraciones estaban por debajo del límite de detección. Sin embargo, se aplicaron pruebas estadísticas de Kruskal-Wallis (ver Anexo III) para todos los elementos de estudio (As, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn) para determinar si hay diferencia estadística significativa entre estos. El resultado de la prueba para los dos sitios fue  $P > 0.05$ , es decir, las concentraciones entre los elementos tienen diferencias significativas. Aplicando una prueba pos-hoc comparando los elementos entre sí resultó que hay diferencia significativa entre el

Fe vs todos los demás elementos de manera similar con el manganeso excepto para Mn vs As, Pb y Zn. También se aplicó la prueba Mann-Whitney (ver Anexo III) para determinar si existe diferencia significativa entre suelo superficial y sedimentos para cada uno de los elementos. Los resultados de esta prueba en todos los casos dieron  $P > 0.05$ , es decir, las concentraciones entre las dos matrices son similares lo que nos puede indicar que el comportamiento que se esperaba por tamaño de partícula y movilidad no se ve reflejado por el tipo de muestra, pues se esperaba hallar concentraciones mucho mayores en los sedimentos que en suelo superficial.

Para determinar una correlación entre los elementos con el objetivo de proponer un elemento proxy o indicador, se realizó la correlación de Pearson para todos los elementos de estudio los cuales se resumen en la Tabla 8. Se observa una mayor correlación entre hierro, plomo, arsénico y zinc, y en menor medida el zinc con los demás elementos, por tanto conocer la concentración de zinc o hierro nos podría proporcionar una aproximación de los niveles de los otros metales.

Tabla 8. Coeficientes de correlación para los elementos en Cerro de San Pedro

	As	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
As	1					
Cu	0.129	1				
Fe	0.747	0.378	1			
Mn	0.100	0.319	0.181	1		
Pb	0.854	0.113	0.728	-0.009	1	
Zn	0.540	0.583	0.698	0.555	0.440	1

En general se puede observar que las concentraciones más altas de plomo, arsénico, cobre y zinc en Cerro de San Pedro son entre 2 a 3 más altas a las concentraciones de Angangueo, seguramente por la historia minera de estos sitios, debido a que en el primero la minería comenzó casi 200 años antes que en Angangueo, por lo que los residuos mineros son más antiguos y se podría decir que existe una mayor acumulación de residuos que han estado expuestos al medio ambiente y han sufrido transformaciones químicas que los convierten en elementos

más disponibles en el medio, por lo que pueden representar un riesgo potencial a la salud y al ambiente.

#### 5.4 Distribución espacial de los elementos

Se realizaron mapas con la distribución de las concentraciones para establecer de manera visual cuales son los puntos donde existe las concentraciones más altas y si se puede observar un patrón de dispersión. Estos mapas se realizaron con el programa ArcGIS 10.1 y la información cartográfica (ubicación de ríos, carreteras, curvas de nivel, límites estatales y municipales) fue tomada de las bases de datos digitales de INEGI y CONABIO. Los rangos de las concentraciones para cada elemento se determinaron de acuerdo a los límites máximos para uso de suelo residencial e industrial de arsénico y plomo de acuerdo a la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 y los límites máximos de cobre y zinc de acuerdo a lo reportado en el estudio de Jaramillo en 2015.

##### 5.4.1 Distribución de las concentraciones en Angangueo

En la Figura 9 se encuentra representado el sitio de estudio de Angangueo en el estado de Michoacán, en la zona de mayor altitud al noreste del municipio y que corresponde a la reserva de la mariposa Monarca. Se tomaron las muestras consideradas como las concentraciones de fondo o basales de los suelos, ya que en este no existen actividades antropogénicas como la minería y esto lo vemos reflejado en concentraciones de todos los elementos que son muy bajas y no rebasan los límites máximos establecidos

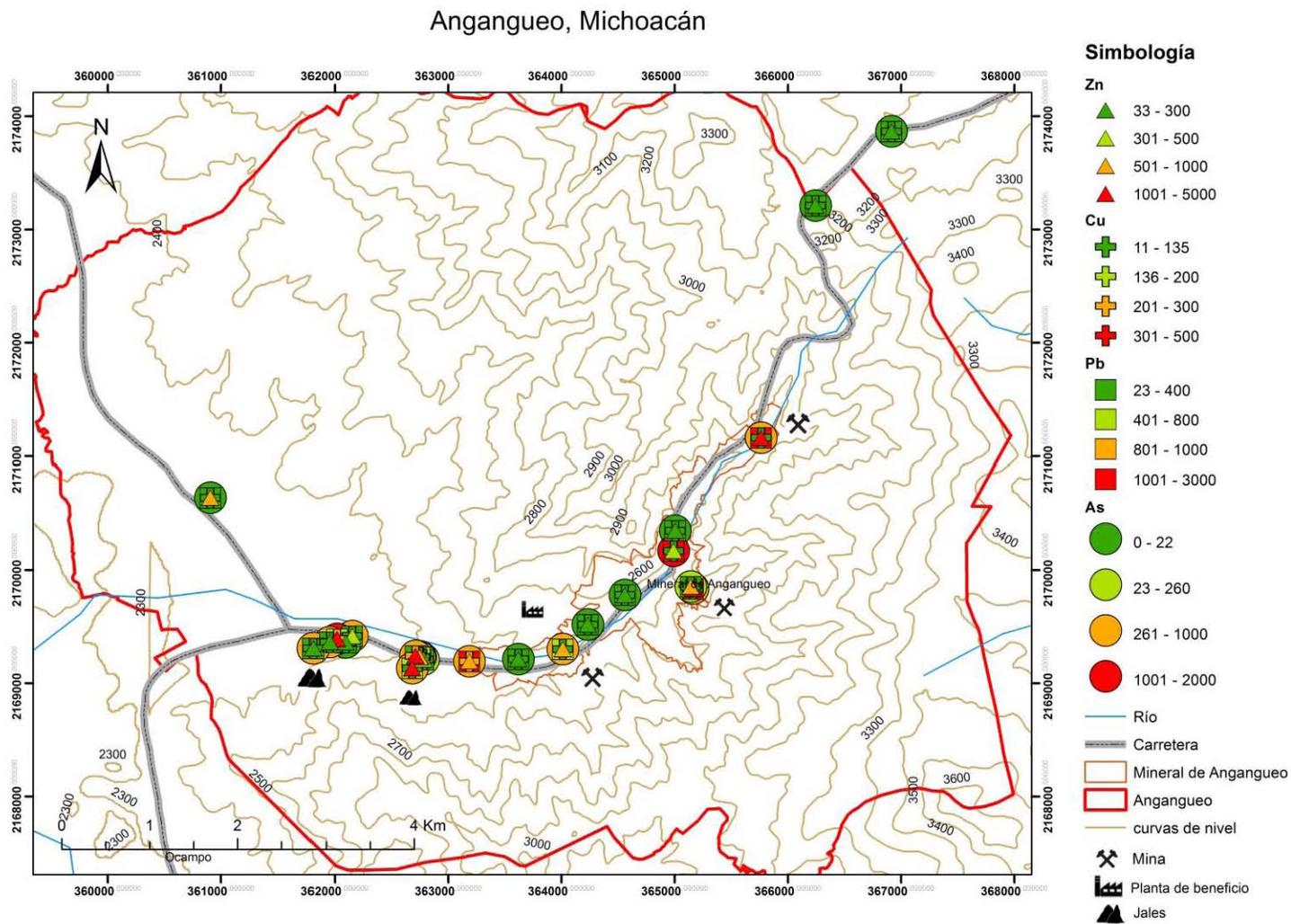


Figura 9. Mapa de Angangueo con la distribución de las concentraciones de As, Pb, Cu y Zn de las muestras de suelo superficial

Las concentraciones más altas y que rebasan los límites máximos se encuentran en las zonas donde están las antiguas presas de jales y cerca de instalaciones mineras (minas en reactivación y haciendas de beneficio). Estos sitios pueden representar una potencial fuente contaminante de estos elementos considerados potencialmente tóxicos ya que la mayoría de estos se encuentran dentro de la zona donde habita la población. En estos sitios no se tiene registrados ningún tipo de estudios ambientales actuales. No se observa un patrón visiblemente claro de la dispersión de acuerdo al gradiente altitudinal, ya que las concentraciones que están a lo largo de la carretera no rebasan los límites máximos, solo los niveles más altos se concentran en las zonas relacionadas con las actividades mineras.

Sin embargo, se encontraron valores particularmente altos de arsénico en gran parte de las muestras situadas en los jales, lo cual puede dar lugar a la movilidad de éste a través de la oxidación de los minerales y el potencial de generación de drenaje ácido como se estableció a partir de los valores de pH, esto puede llevar a una mayor dispersión de este contaminante a través del agua lo que podría ser un riesgo a la salud si rebasa los 0.05 ppm en agua de acuerdo a la normativa mexicana. Se sabe que dentro de la población en una zona con actividades mineras, los niños y mujeres embarazadas son el sector más vulnerable pues son más susceptibles a la toxicidad de los metales pesados (Carrizales, et al., 2006). En el caso de los niños la exposición por suelo contaminado representa una de las principales vías de entrada del contaminante al organismo. Las consecuencias de una exposición crónica en niños se centra en la neurotoxicidad que se observa en una disminución de cociente intelectual (ATSDR, 2007).

### Angangueo, Michoacán

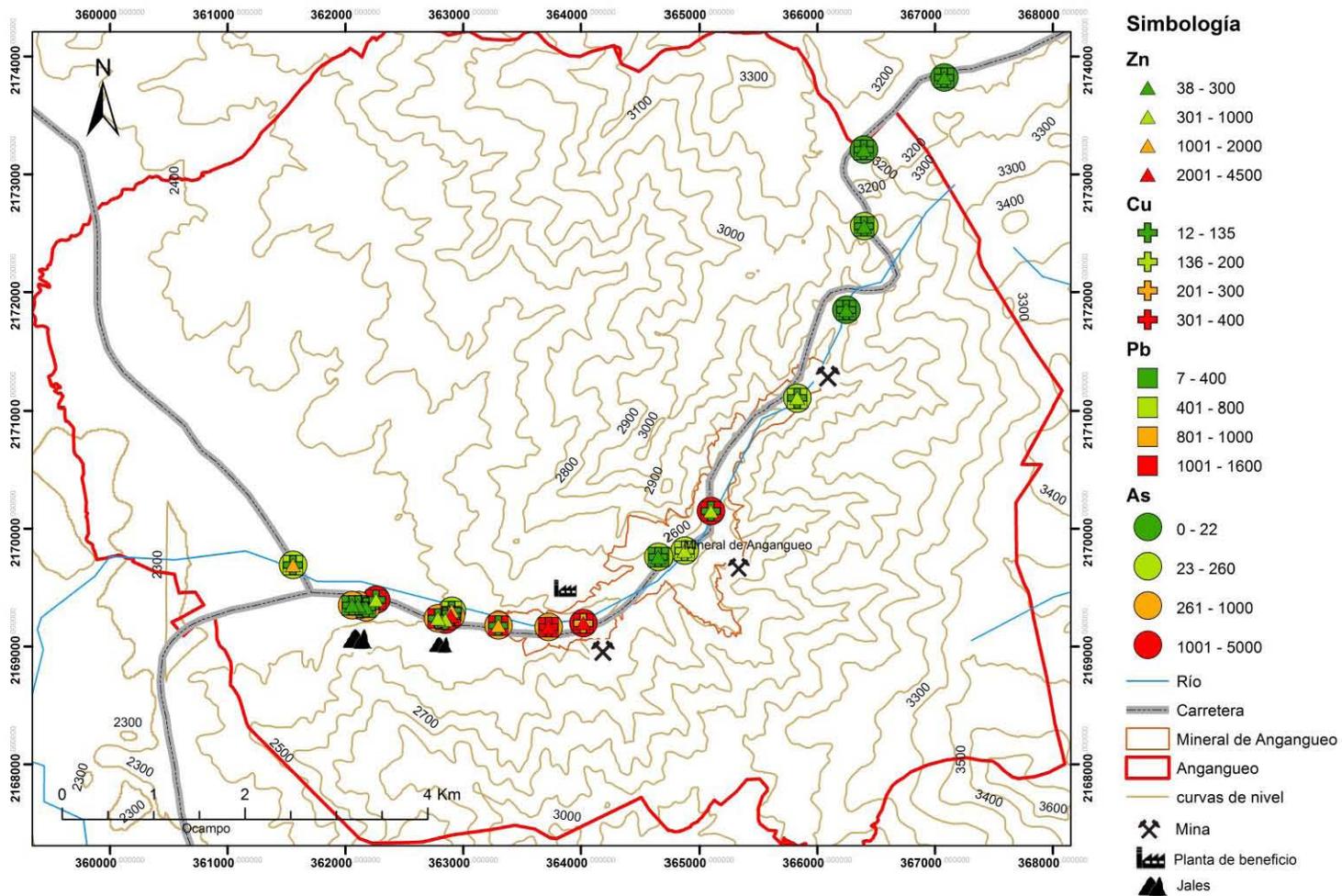


Figura 10. Mapa de Angangueo con la distribución de las concentraciones de As, Pb, Cu y Zn en muestras de sedimentos

#### 5.4.2 Distribución de las concentraciones en Cerro de San Pedro

De acuerdo a la Figura 10 la distribución de las concentraciones más altas de As y Pb y en menor medida Cu y Zn se encuentran en los sedimentos de jales antiguos ubicados en depósitos de agua de lluvia y en los sedimentos de ríos cercanos a instalaciones mineras. Aunque las concentraciones totales no reflejan directamente la biodisponibilidad de los elementos, es importante mencionar que solo el 1% de los contaminantes presentes en los recursos hídricos están disponibles, el resto se encuentra en los sedimentos, por tanto los valores encontrados podrían sugerir una disponibilidad de estos elementos en el río mayor a los límites permitidos en agua de acuerdo a la normatividad mexicana (ver Tabla 2). Esto depende de la movilidad que presenten los elementos en los sedimentos, ya que la asociación con minerales de oxihidróxidos limita la liberación de los metales en el agua, mientras que la oxidación de los sulfuros, y en general más ambientes oxidantes dan lugar a una mayor liberación de los metales en el medio, lo que podría traer riesgos de salud por ingestión de agua.

Además los sedimentos presentan los principales mecanismos de dispersión de los elementos tóxicos en el agua por medio de la escorrentía principalmente en sitios con alto nivel de precipitaciones al año. Debido a que en el municipio de Angangueo se tiene precipitaciones frecuentes por el clima templado subhúmedo, el tipo de dispersión predominante podría ser por la escorrentía en especial, corriente abajo que corresponde a la dirección suroeste colindando con el municipio de Ocampo que también corresponde a la altitud descendente del suelo. Se ha observado que la dispersión por escorrentía siempre predomina corriente abajo de los ríos cercanos a las fuentes de contaminación (Cidu, 2011).

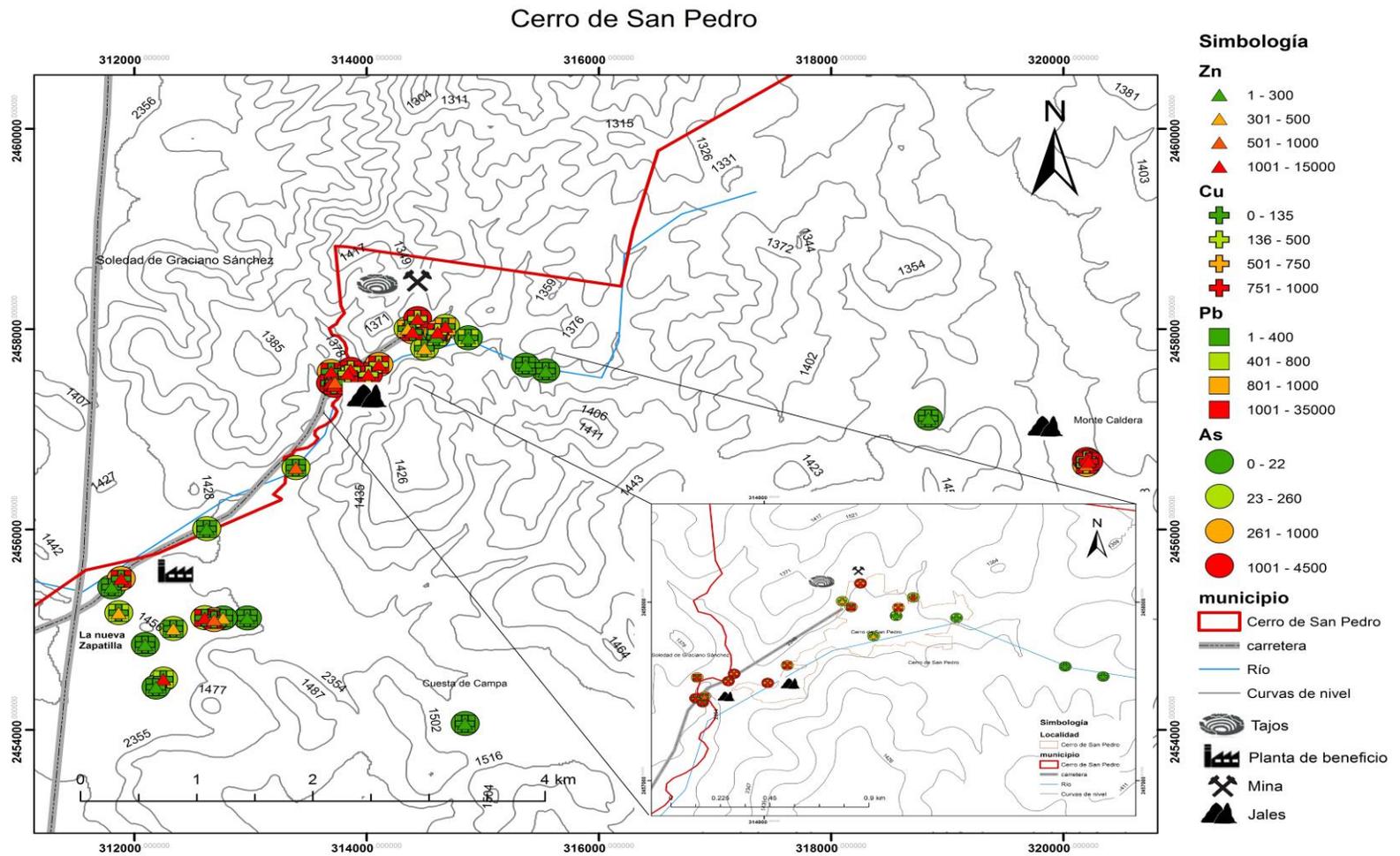


Figura 11. Mapa de Cerro de San Pedro con la distribución de las concentraciones de As, Pb, Cu y Zn en muestras de suelo superficial

La distribución de las concentraciones en muestras de suelo superficial en Cerro de San Pedro se presenta en la figura 11, donde las concentraciones más altas se encuentran en los depósitos de jales cerca de la cabecera municipal y en Monte Caldera, en esta última se encontraba una hacienda de beneficio. Se tiene reportado un estudio de suelos en Monte Caldera donde también se encontraron altas concentraciones de arsénico, plomo zinc y cobre (Rodríguez, 2011), que tienen valores cercanos a los encontrados en este trabajo. Sin embargo, no se tienen reportes de estudios recientes en los antiguos jales que se encuentran cercanos a la cabecera municipal y donde se encuentran las actividades de la mina a cielo abierto actualmente en operación. Aunque cabe mencionar que la empresa minera tiene cercado el terreno y nos fue imposible acercarnos a más de 15 metros a tomar muestras. No se consiguieron muestras de los patios de lixiviación, jales recientes ni de los terreros.

En general la zona donde se encuentra la cabecera municipal y los jales antiguos presenta una superficie muy accidentada, es decir, la altitud no es homogénea, por lo que la dispersión de los jales por el viento no sería considerado tan apreciable como la dispersión por la escorrentía en época de lluvias. También se observó durante el trabajo de campo que se encontraban tuberías al descubierto que derramaban productos los cuales habían cambiado el color del suelo en ese lugar, por tanto se puede decir que los métodos de contención de los trabajos no están siendo efectivos, y esto puede representar un riesgo a la población de Cerro de San Pedro. Los niveles elevados de plomo y arsénico podrían representar una posible fuente de exposición en este lugar. Se han determinado por medio de estudios en modelos animales que puede existir una sinergia en cuanto a la toxicidad de plomo y arsénico en comparación con la toxicidad de estos elementos por separado (Carrizales, et al., 2006), esto puede sugerir un mayor riesgo a la salud.

Tanto en Cuesta de Campa como la localidad de Portezuelos que son las comunidades más alejadas de las zonas mineras no se encontraron concentraciones relativamente altas de metales pesados, por lo cual se descarta que la dispersión de los contaminantes de las zonas mineras haya llegado a estos

sitios. En Estados Unidos, por ejemplo también se han determinado concentraciones altas en suelos y otras matrices como polvo y aire en viviendas cercanas con actividades mineras que superan los límites permisibles de la USEPA para Pb, As, Zn y otros elementos y que pueden ser fuentes potenciales especialmente en los niños, observándose las concentraciones más altas en las viviendas más cercanas a los depósitos de residuos mineros (Zota, et al., 2011) .

La figura 12 representa la distribución de las concentraciones de los cuatro elementos (As, Cu, Pb y Zn) que presentaron los mayores niveles y que rebasan los límites permitidos, las zonas de los jales antiguos en Monte Caldera y cercano a la cabecera municipal tiene las concentraciones de arsénico, plomo, cobre y zinc más altas, en este transecto, una de las muestras que se tomó de aguas abajo del río también presenta niveles altos, esto nos indica que la dispersión de los contaminantes se está dando por la escorrentía en época de lluvias. Sin embargo, se observa un patrón de dispersión cercano a la zona donde actualmente están los trabajos de la mina a cielo abierto y que se encuentran al norte de la cabecera municipal. También la acumulación de los metales en las zonas cercanas a los tajos se podría dar por la escorrentía que esta favorecida por el gradiente de altitud, si estos se movilizan al agua, en el caso del plomo si rebasa los 0.025 ppm, tendría consecuencias en los sectores más vulnerables en especial los niños, ya que el plomo es absorbido hasta 50% más que en los adultos y puede traer consecuencias a nivel neurológico y óseo (ATSDR, 2007). Sin embargo, una de las vías de exposición más importante en niños es por la ingesta, en especial niños de 3 a 6 años se llevan las manos a la boca después del contacto con el suelo, esto se ve reflejado en niveles elevados de plomo en sangre. Un ejemplo son los niveles encontrados en un estudio donde niños de este rango de edades que tuvieron niveles mayores a 10 mg/dL en sangre y viven en las comunidades cercanas a una fundición de cobre (Carrizales, et al., 2006).

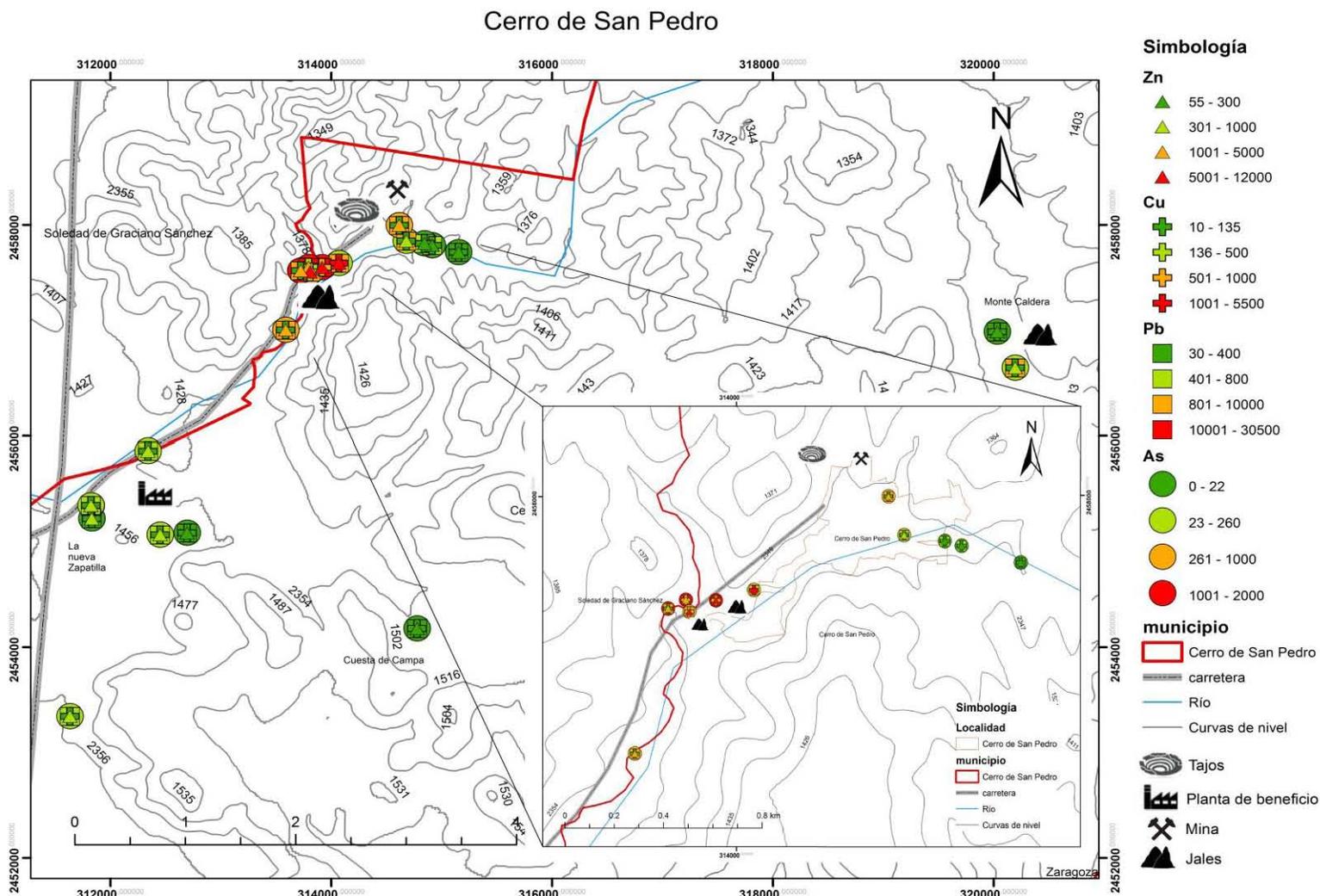


Figura 12. Mapa de Cerro de San Pedro con la distribución de las concentraciones de As, Pb, Cu y Zn de las muestras de sedimentos

## Conclusiones

- Se determinaron las concentraciones de una variedad de elementos encontrándose al arsénico, cobre, hierro, manganeso, plomo y zinc con las concentraciones más altas en las muestras de suelo superficial y sedimentos en dos sitios con actividades de extracción y beneficio de oro y plata.
- Se identificaron zonas de residuos mineros o jales transectos de las principales vías de acceso y cuerpos de agua para determinar posibles fuentes de contaminación por estos elementos y zonas de manejo prácticamente nulo que se consideraron como las concentraciones basales o control.
- Se encontró que el arsénico, plomo, cobre y zinc son los elementos que rebasan los límites máximos permitidos y en ambos lugares las zonas con las concentraciones más altas se encuentran en las pilas de jales;
- De acuerdo a los valores de pH y conductividad en los suelos, los jales tiene potencial de generación de drenaje ácido de mina debido a los valores ácidos que presentan, lo cual también es una evidencia de que se han rebasado el potencial de neutralización de los suelos. Los valores de conductividad también nos proporcionan evidencia de la disponibilidad y movilidad de los metales al presentar valores altos en los jales, lo cual podría traer consecuencias como la dispersión por medio de la escorrentía hacia los cuerpos de agua.
- No se encontró una diferencia estadísticamente significativa entre el tipo de matriz y los valores de pH y conductividad, es decir, que aunque tengan características diferentes las muestras de suelo superficial y sedimentos (en particular el tamaño de partícula) los valores de pH y conductividad son similares.
- Se determinó una correlación entre las concentraciones de hierro, arsénico, plomo, cobre y zinc, debido muy probablemente a la mineralogía de los yacimientos de los dos sitios de estudio. No se pudo encontrar diferencias estadísticamente significativas entre las zonas determinadas, sin embargo, se puede identificar que los jales son los lugares donde existe una mayor concentración de As, Cu, Pb y Zn. También se identificó que las concentraciones

de Cerro de San Pedro son más altas que Angangueo, esto debido a que las actividades mineras han estado presentes por más tiempo en San Luis Potosí, por lo que ha habido mayor acumulación de residuos, los cuales han estado expuestos al ambiente por más tiempo y por tanto han sufrido más alteraciones fisicoquímicas.

- Los mapas realizados fueron de ayuda para localizar posibles patrones de dispersión, además de las zonas con mayor concentración de metales pesados. No se encontró un patrón claro de dispersión con respecto a la altitud debido al relieve que presentan las dos zonas, sin embargo puede haber acumulación de los elementos a lo largo de los ríos en especial en Angangueo por la dispersión de los sedimentos por arrastre río abajo. Solo se tiene claro que las potenciales fuentes de metales pesados se encuentran en los jales y las zonas con actividades de extracción y procesamiento de los minerales.

## Recomendaciones

Debido a los resultados obtenidos en este estudio, es necesario hacer una evaluación de la bioaccesibilidad o biodisponibilidad de los elementos para poder determinar con mayor certeza el riesgo que representan estos sitios por la acumulación de metales pues aunque haya altas concentraciones de metales pesados en suelo no es suficiente para determinar que sean un riesgo potencial para la salud. Para tener mayor certeza de la movilidad de estos metales se deben hacer análisis de contenido de materia orgánica, composición mineralógica, potencial óxido-reducción así como potencial de neutralización para tener una caracterización más detallada de los suelos y con esto poder realizar un análisis más completo de cómo se estarían dispersando los elementos. También sería conveniente un estudio con biomarcadores como sangre y orina en la población, en especial la más vulnerable, es decir, los niños y mujeres embarazadas de las comunidades de estos sitios para evaluar el nivel de exposición y con esto determinar las acciones necesarias para un plan de mitigación con apoyo de las autoridades y la población.

## Bibliografía y mesografía

Alloway, B. J., 2013. *Heavy metals in soils*. Third ed. London, UK: Springer.

AMDA, 2010. *Guía para evaluar EIAs de proyectos mineros*. [En línea] Available at: <http://www.elaw.org/files/mining-eia-guidebook/Guia%20%20para%20Evaluar%20EIAs%20de%20Proyectos%20Mineros.pdf>

[Último acceso: 25 Agosto 2014].

ATSDR, 2004. *Toxicological profile for copper*. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of health and human services .

ATSDR, 2005. *Toxicological profile for zinc*. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of health and human services .

ATSDR, 2007. *Toxicological profile for arsenic*. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of health and human services .

ATSDR, 2007. *Toxicological profile for lead*. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of health and human services.

Ayuntamiento de Angangueo, 2014. *H. Ayuntamiento de Angangueo*. [En línea] Available at: [angangueo.gob.mx](http://angangueo.gob.mx) [Último acceso: 14 mayo 2015].

Bartoli, G., Papa, S. & Sagnella, A. F., 2012. Heavy metal content in sediments along the Calore river: Relationships with physical-chemical characteristics. *Journal of Environmental Management*, Volumen 95, pp. S9-S14.

Bautista, F., Heydrich, S. C. & Sommer Cervantes, I., 2011. Suelos. En: F. Bautista, ed. *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales*. México: Universidad Nacional Autónoma de México, pp. 227-258.

Boss, C. B. & Fredeen, K. J., 1997. *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Second edition ed. USA: Perkin Elmer.

Bundschuh, J. y otros, 2011. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*.

CAM (Corporación Ambiental de México), 2005. *SINAT (Sistema Nacional de Trámites)*. [En línea]: Available at: <http://sinat.semarnat.gob.mx/dgiraDocs/documentos/mich/estudios/2005/16MI2005M0004.pdf> [Último acceso: 27 marzo 2015].

CAMIMEX, 2014. *Informe anual 2014 de la Cámara Minera de México*. [En línea] Available

at:[https://www.camimex.org.mx/files/9714/0544/1072/situacion\\_de\\_la\\_mineria.pdf](https://www.camimex.org.mx/files/9714/0544/1072/situacion_de_la_mineria.pdf)  
[Último acceso: 19 febrero 2015].

Caravanos, J. y otros, 2014. Niveles de plomo en sangre en México y su implicación para la carga pediátrica de la enfermedad. *Annals of Global Health*, 80(4), pp. e1-e11.

Carrillo-Chávez, A. y otros, 2014. Geochemistry and mineralogy of mine-waste material from a "skarn-type" deposit in central Mexico: Modeling geochemical controls of metals in the surface environment. *Journal of Geochemical Exploration*, pp. 28-36.

Carrizales, L. y otros, 2006. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. *Environmental Research*, Volumen 101, pp. 1-10.

Castillo, S. y otros, 2013. Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). *Science of the total environment*, Volumen 449, pp. 363-372.

Cejudo-Ruiz, R. y otros, 2015. Correlación entre elementos potencialmente tóxicos y propiedades magnéticas en suelos de la Ciudad de México para la identificación de sitios contaminados: definición de umbrales magnéticos. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 32(1), pp. 50-61.

Cidu, R., 2011. Mobility of aqueous contaminants at abandoned mining sites: insights from case studies in Sardinia with implications for remediation. *Environmental Earth Sciences*, Volumen 64, pp. 503-512.

Coordinación estatal para el fortalecimiento institucional de los municipios (CEFIMSLP), 2013. *Monografía municipal de Cerro de San Pedro S.L.P.* [En línea] Available

at:[http://cefimslp.gob.mx/monografias\\_municipales/2012/cerrodesanpedro/index.html](http://cefimslp.gob.mx/monografias_municipales/2012/cerrodesanpedro/index.html)

[Último acceso: septiembre 2014].

Cope, G. W., Leidy, R. B. & Hodgson, E., 2004. Classes of Toxicants: Use Classes. En: E. Hodgson, ed. *A textbook of modern toxicology*. USA: Wiley Interscience, pp. 49-51.

Cope, W. G., Leidy, R. B. & Hodgson, E., 2004. Classes of toxicants: use classes. En: E. Hodgson, ed. *A textbook of modern toxicology*. USA: John Wiley & Sons. Inc Publication, pp. 51-54.

Delfín-Alcalá, I. & Durán-de-Bazúa, M. d. C., 2008. La microbiota presente en un desecho minero como opción de restauración de jales. *Revista AIDIS de ingeniería y ciencias ambientales: investigación, desarrollo y práctica*, 1(4), pp. 1-9.

EPA, 1996. *Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges and soils*. [En línea] Available at: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>

[Último acceso: octubre 2014].

EPA, 2014. *Method 6010d: Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry Revision 4*. [En línea]

Available at: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6010d.pdf>

[Último acceso: septiembre 2016].

Figueruelo, J. E. & Dávila, M. M., 2004. *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Barcelona : Reverté.

Gad, S., 2014. Iron. En: P. Wexler, ed. *Encyclopedia of Toxicology*. UK: Elsevier, pp. 1108-1110.

García, G. & Mónica, D., 2009. *Investigación metalúrgica aplicada en patios de lixiviación en minera San Xavier, subsidiaria de New Gold*. Veracruz, s.n., pp. 199-205.

Gasca-Estrada, S., 2015. *Caracterización química de biomateriales empleando espectroscopia de masa y emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS e ICP-OES)*, Universidad Nacional Autónoma de México: Tesis de licenciatura.

Gutiérrez-Ruiz, M., Romero, F. & González-Hernández, G., 2007. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24(2), pp. 170-184.

Haldar, S. K., 2013. Elements of mining. En: *Mineral exploration, principles and applications*. s.l.:Elsevier , pp. 193-222.

Hernández, S., 2011. IMMSA compromete 2 mil mdp para reactivación minera en Angangueo. *El Sol de Morelia*, 1 Diciembre.

Ibrahim, D., Froberg, B., Lobo, A. & Rusyniak, D. E., 2006. Heavy Metal Poisoning: Clinical Presentations and Pathophysiology. *Clinics in laboratory medicine*, 26(1), pp. 67-97.

INAFED, 2010. *Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal (INAFED)*. [En línea] Available at: <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/> [Último acceso: 15 octubre 2014].

INEGI, 2010a. *Compendio de información geográfica municipal 2010: Cerro de San Pedro, San Luis Potosí*. [En línea] Available at: <http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/topografia/compendio.aspx> [Último acceso: septiembre 2016].

INEGI, 2010b. *Instituto Nacional de Estadística y Geografía*. [En línea] Available at: <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/> [Último acceso: 10 abril 2015].

INEGI, 2010c. *Compendio de información geográfica municipal 2010: Angangueo, Michoacán de Ocampo*. [En línea] Available at: <http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/topografia/compendio.aspx> [Último acceso: septiembre 2016].

InfoMine , 2014. *Mining intelligence and technology*. [En línea] Available at: <http://www.infomine.com/library/> [Último acceso: 13 febrero 2015].

Jaramillo-López, P., Ramírez, M. & Pérez-Salicrup, 2015. Impacts of Bokashi on survival and growth rates of *Pinus pseudostrobus* in community reforestation projects. *Journal of Environmental Management*, Volumen 150, pp. 48-56.

Kabata-Pendias, A., 2011. *Trace elements in soils and plants*. 4th ed. ed. U.S.A.: Taylor and Francis Group.

Macchi, R. L., 2014. *Introducción a la estadística en las ciencias de la salud*. Segunda ed. Buenos Aires: Médica Panamericana .

Magnusson, B. & Örnemark, U., 2014. *Eurachem guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2nd edition*. [En línea] Available at: [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org) [Último acceso: septiembre 2016].

Manahan, S., 2007. *Introducción a la química ambiental*. Primera ed. España: Reverté.

Mansour, E. y otros, 2014. Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: a review of alternative approaches. *Journal of Cleaner Production*, pp. 1-10.

Martín-Romero, F. & Gutiérrez-Ruíz, M., 2010. Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), pp. 43-53.

Mendoza, H., 2005. *Estudio geográfico del municipio de Angangueo Michoacán*, Universidad Nacional Autónoma de México: Tesina de Licenciatura.

MSX (Minera San Xavier) , 2011. *Manifestación de impacto ambiental modalidad regional*. [En línea] Available at: <http://sinat.semarnat.gob.mx/dgiraDocs/documentos/slp/estudios/2011/24SL2011M0006.pdf> [Último acceso: septiembre 2016].

Murray R., S., John J., S. & Alu, S., 2013. *Probabilidad y estadística*. Cuarta ed. Santa Fe, Argentina: McGraw-Hill Interamericana .

New Gold Inc., 2012. *New Gold Inc.*. [En línea] Available at: <http://www.newgold.com/properties/operations/cerro-san-pedro/cerro-san-pedro-spanish-site/proceso/default.aspx> [Último acceso: 23 enero 2015].

NOM-127-SSA1-1994, 2000. "Salud Ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". *Diario Oficial de la Federación*, 22 Noviembre.

Pérez-Jiménez, S., 2014. *Territorialidades contenciosas en México: el caso de la minería*, Universidad Nacional Autónoma de México: Tesis de maestría .

Pérez-Martínez, I. & Martín Romero, F., 2015. Uso de parámetros indirectos para la evaluación de la contaminación de suelos por metales pesados en una zona minera de San Luis Potosí, México. *Boletín de la sociedad geológica mexicana* , 67(1), pp. 1-12.

Ramírez, I., 2001. Cambios en las cubiertas del suelo en la Sierra de Angangueo, Michoacán y Estado de México, 1971-1994-2000. *Investigaciones Geográficas. Boletín del Instituto de Geografía, UNAM*, Volumen 45, pp. 39-55.

Ramos-Arroyo, Y. & Siebe-Grabach, C., 2006. Estrategias para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de ciencias geológicas* , 23(1), pp. 54-74.

Ramos-Gómez, M. A. J. y otros, 2012. Movilidad de metales procedentes del distrito minero de Guanajuato, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 28(1), pp. 49-59.

Rodríguez, Y., 2011. *Evaluación de la contaminación por metales en pasivos ambientales de actividades metalúrgicas históricas en el distrito minero Cerro de San Pedro, S.L.P. (México)*, Universidad Autónoma de San Luis Potosí: Tesis de maestría.

Romero, F., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. & Villaseñor, G., 2008. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de contaminación ambiental*, 24(2), pp. 43-54.

Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. E. & Villaseñor, G., 2008. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista internacional de impacto ambiental*, 24(2), pp. 43-54.

Schaumlöffel, D., 2012. Nickel species: analysis and toxic effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, Volumen 26, pp. 1-6.

Svampa, M., Bottaro, L. & Álvarez, M. S., 2009. La problemática de la minería metalífera a cielo abierto: modelos de desarrollo, territorio y discursos dominantes. En: M. Svampa & M. A. Antonelli, edits. *Minería transnacional, narrativas del desarrollo y resistencias sociales*. Buenos Aires: Biblos, pp. 29-50.

Triola, M. F., 2013. *Estadística*. Decimoprimer ed. Estado de México: Pearson.

Vargas-Hernández, J., 2009. Cooperación y conflicto entre empresas, comunidades, nuevos movimientos sociales y el papel del gobierno. El caso de Cerro de San Pedro. *Historiela. Revista de historia regional y local*, pp. 87-135.

Volke, T., A., V. J. & De la Rosa, D. A., 2005. *Suelos contaminados por metales y metaloides*. primera ed. México D.F.: INE-SEMARNAT.

Zevada, R. J., 1983. *Angangueo, El pueblo que se negó a morir*. México, D.F.: Impulsora Minera de Angangueo. S.A. de C.V. .

Zota, A. R. y otros, 2011. Metal sources and exposures in the homes of young children living near a mining-impacted Superfund site. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, Volumen 21, pp. 495-505.

## Anexo I

### Curvas de calibración de los elementos de estudio

Condiciones de operación del equipo:

Nombre del equipo: ICP-OES OPTIMA 4300 DV

Marca: Perkin Elmer

Tipo de nebulizador: Gem Cone

Tipo de cámara: ciclónica (vidrio)

Visión: axial

Flujo de argón para plasma: 15 L/min

Flujo de argón para gas auxiliar: 0.2 L/min

Flujo de argón para nebulizar: 0.6 L/min

Potencia: 1300 W

Se utilizó el estándar de calibración Quality Control Estándar 21 marca Perkin Elmer Lote 25-165JB, de concentración 100 mg/L para cada elemento, a partir de este se realizaron tres disoluciones al 0.1, 1 y 10 mg/L para construir las curvas de calibración. En la Tabla 9 se muestran las longitudes de onda usadas para la lectura de las muestras.

Tabla 9. Datos instrumentales de los elementos de interés.

Elemento	Longitud de onda (nm)
As	188.979
Cd	228.802
Cr	267.716
Cu	327.393
Fe	238.204
Mn	257.610
Ni	231.604
Pb	220.353
Zn	206.200

En las Figura 13, Figura 14 y Figura 15 se presentan las curvas de calibración para los elementos de interés con las ecuaciones de la recta resultantes y su  $R^2$

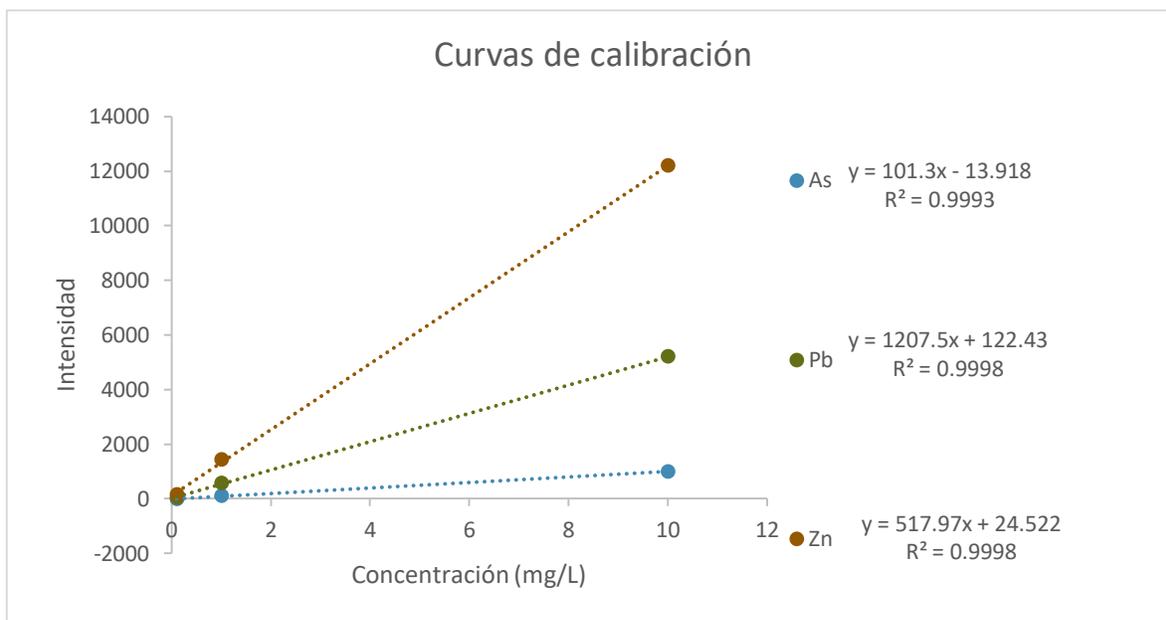


Figura 13. Curvas de calibración y ecuaciones para As, Pb y Zn

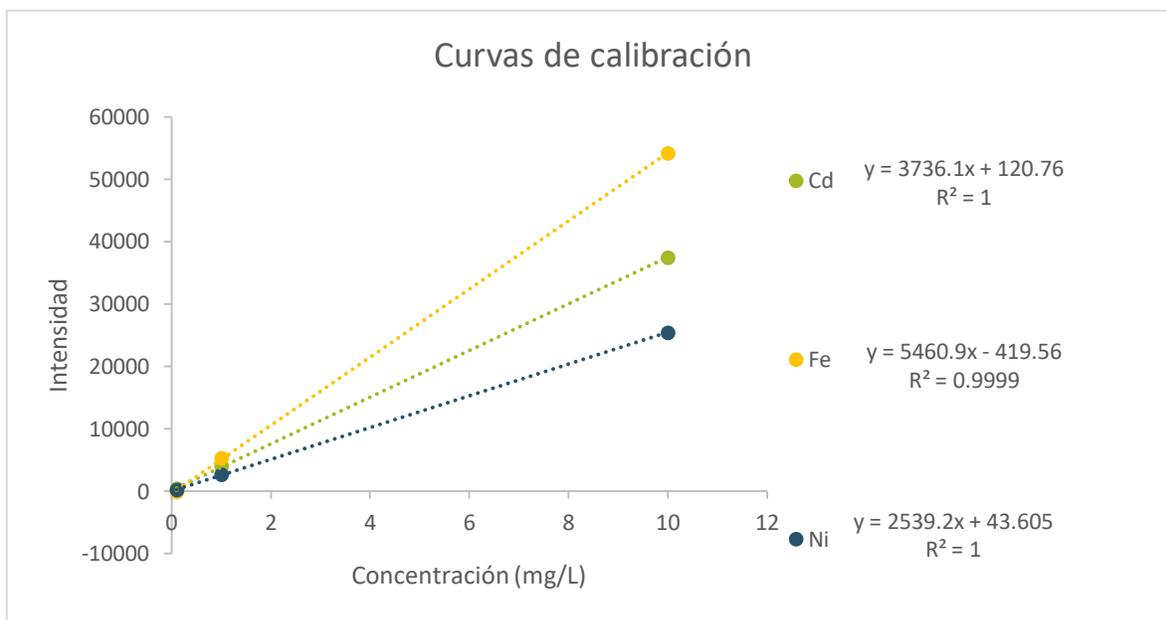


Figura 14. Curvas de calibración y ecuaciones para Cd, Fe y Ni

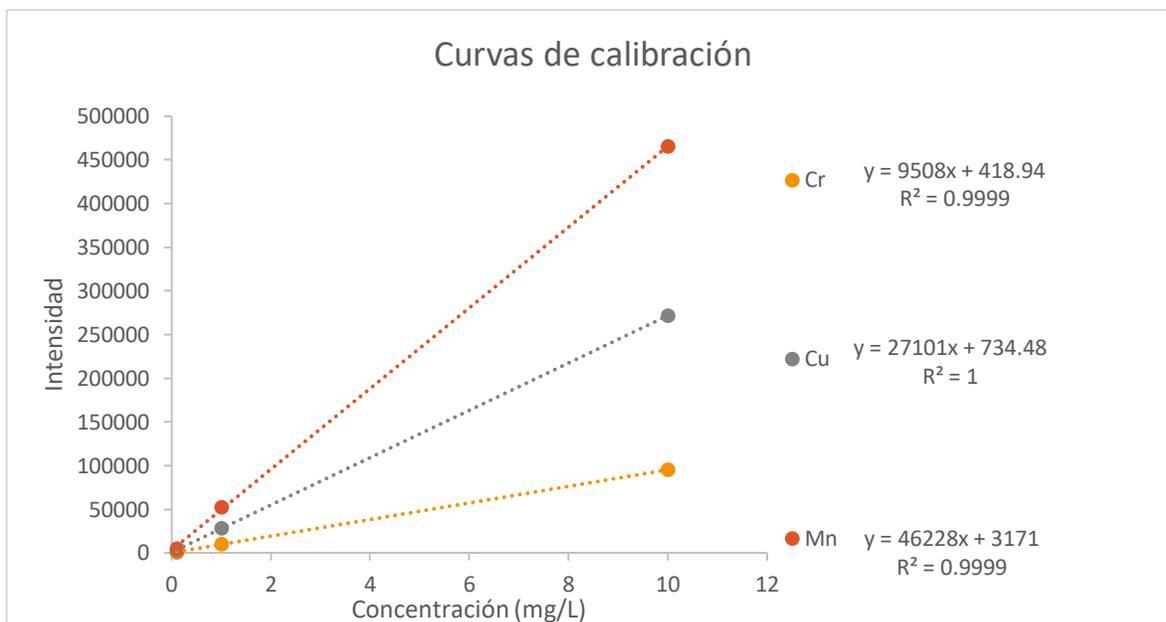


Figura 15. Curvas de calibración y ecuaciones para Cr, Cu y Mn

## Anexo II

### Control de calidad

#### Evaluación de la precisión

En la Tabla 10 se muestran los valores de las concentraciones de las muestras y sus duplicados y la diferencia porcentual relativa (RPD) que se determinó con la siguiente fórmula:

$$RPD = \frac{|D_1 - D_2|}{\left| \frac{D_1 + D_2}{2} \right|} \times 100$$

Donde

$D_1$  = valor de la primera muestra

$D_2$  = segundo valor de la muestra (duplicado)

Tabla 10. Valores de las concentraciones (mg/kg) de los duplicados y porcentaje de error en las muestras

Muestra	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
<b>ANGANGUEO</b>							
22 (mg/kg)	591.7	6.9	64.0	22564.6	17234.4	591.7	828.0
23 (mg/kg)	590.7	6.9	63.4	22565.9	17121.9	584.6	788.0
<b>RPD (%)</b>	0.2	0.5	1.0	0.0	0.7	1.2	4.9
30 (mg/kg)	58.7	12.4	29.3	18843.6	244.4	160.4	534.4
31 (mg/kg)	7.5	11.0	27.6	19632.5	210.3	268.3	537.2
<b>RPD (%)</b>	154.6	11.5	5.9	4.1	15.0	50.3	0.5
S08 (mg/kg)	34.8	17.6	14.4	25189.9	969.1	41.2	68.9
S09 (mg/kg)	10.0	14.2	14.6	23131.7	752.5	63.5	63.2
<b>RPD (%)</b>	110.8	21.5	1.0	8.5	25.2	42.6	8.6
<b>CERRO DE SAN PEDRO</b>							
20 (mg/kg)	1529.1	1.2	117.2	57699.9	176.3	6227.2	3790.6
20 D (mg/kg)	787.0	< Lim Det	70.6	42669.4	106.0	4642.1	1968.9
<b>RPD (%)</b>	64.1	---	49.6	30.0	49.8	29.2	63.3
S06 (mg/kg)	14.8	9.0	25.3	16284.7	885.4	422.4	628.4
S07 (mg/kg)	48.7	8.9	29.5	16173.1	972.9	535.5	823.5
<b>RPD (%)</b>	107.0	2.0	15.2	0.7	9.4	23.6	26.9
S19 (mg/kg)	<Lim Det	1.8	15.6	12176.0	222.9	210.3	133.7
S 20 (mg/kg)	<Lim Det	2.2	13.1	12450.5	228.0	243.7	117.8
<b>RPD (%)</b>	---	23.2	17.4	2.2	2.3	14.7	12.6

#### Evaluación de la exactitud

A continuación se presenta la siguiente tabla con las concentraciones que se determinaron a partir del estándar de referencia 2710a Montana I Soil; los valores teóricos que se encuentran registrados en el certificado de análisis corresponden a los valores de las medianas determinadas por diferentes laboratorios certificados que utilizaron el método de digestión con agua regia de acuerdo a procedimiento EPA 3050b, así como el promedio de los porcentajes de recuperación.

Tabla 11. Información sobre la evaluación de la exactitud por medio de la determinación de los porcentajes de recuperación

Elemento	Conc.				Promedio		Promedio %rec
	Estándar mediana (mg/kg)	STR 01 (mg/kg)	STR02 (mg/kg)	STR03 (mg/kg)	Conc. (mg/kg)	Desv. Est.	
As	1400	1281.55	1194.41	1186.66	1220.87	52.69	87.21
Cd	11	27.20	15.54	14.67	19.14	6.99	173.97
Cr	10	7.43	7.14	7.53	7.37	0.21	73.68
Cu	3300	3391.70	3126.77	3126.59	3215.02	153.01	97.42
Fe	34000	28086.5	26312.2	25631.0	26676.55	1267.65	78.46
Mn	1700	1512.42	1501.32	1471.34	1495.03	21.25	87.94
Ni	5.5	5.77	2.74	2.74	3.75	1.75	68.17
Pb	5100	5079.24	4649.59	4609.67	4779.50	260.35	93.72
Zn	3800	3494.42	3271.43	3169.63	3311.83	166.12	87.15

### Resultados de las muestras

En la Tabla 13 se muestran todos los datos obtenidos para cada muestra analizada. Se calculó la concentración de cada elemento a partir de la concentración obtenida con el análisis por ICP-OES de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Concentración (mg/kg)} = \frac{\text{Concentración } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{\text{Volumen de disolución muestra (L)} \times \text{Peso de muestra (kg)}}$$

En algunos casos no se pudo calcular la concentración de la muestra debido a que el valor se encontraba por debajo del límite de detección (LOD), el cual se determinó a partir de la lectura del blanco de reactivos como muestra (ver Tabla 12) y se

calcula como tres veces la desviación estándar (SD) (Magnusson & Örnemark, 2014).

En el caso de los valores de pH y conductividad, algunas muestras no fueron medidas debido a que la cantidad de muestra que se tenía no fue suficiente para la determinación de estos parámetros.

Tabla 12. Límites de detección de los elementos analizados

<b>Elemento, <math>\lambda</math>(nm)</b>	<b>SD (mg/L)</b>	<b>LOD (mg/L)</b>
As 188.979	0.408	1.22
Cu 327.393	0.005	0.01
Fe 238.204	0.024	0.07
Pb 220.353	0.007	0.02
Zn 206.200	0.032	0.09

Tabla 13. Resultados de todas la muestras analizadas

No.	Coordenadas UTM			Tipo de muestra	Zona	pH	Conductividad (µS)	Concentración (mg/kg)				
	X	Y	Altitud					As	Cu	Fe	Pb	Zn
<b>Angangueo, Michoacán</b>												
01	361704	2169239	2373	Suelo superficial	jales	4.20	1293	789.55	83.50	24454.52	198.83	455.28
02	361628	2169167	2383	Suelo superficial	jales	2.80	884	14.94	15.31	8186.03	150.86	33.18
03	361530	2169207	2384	Suelo superficial	jales	4.84	1175	1501.66	218.89	39050.78	669.58	4815.38
04	361448	2169171	2382	Suelo superficial	jales	2.54	2770	497.20	110.10	46172.39	231.59	121.29
05	361264	2169101	2373	Suelo superficial	jales	2.94	808	465.30	41.07	16977.06	185.45	201.73
06	367838	2174972	3113	Suelo superficial	control	----	----	11.19	15.57	21121.28	23.36	73.88
07	366976	2174128	3159	Suelo superficial	control	4.69	46.1	<LIM DET	19.21	23839.10	24.17	84.75
08	366355	2171488	2726	Suelo superficial	tránsito	3.36	2620	430.84	58.76	37390.97	2258.22	1507.72
09	364099	2169092	2495	Suelo superficial	tránsito	3.04	4730	292.74	54.43	28257.95	441.74	996.55
10	365378	2170440	2651	Suelo superficial	tránsito	7.18	486	12.07	11.38	7353.03	54.18	52.31
11	365359	2170210	2611	Suelo superficial	tránsito	6.80	925	1040.36	43.25	39543.40	2525.77	411.04
12	364805	2169707	2554	Suelo superficial	jales	6.82	62.4	6.76	15.98	20770.69	25.59	98.76
13	364384	2169371	2512	Suelo superficial	tránsito	5.18	68.8	<LIM DET	15.80	27422.43	23.89	55.87
14	363592	2168978	2448	Suelo superficial	tránsito	5.89	77.8	3.87	21.31	11812.95	304.04	124.45
15	363035	2168952	2430	Suelo superficial	tránsito	3.53	103.5	475.19	250.02	42337.98	2495.49	518.08
16	362513	2168974	2418	Suelo superficial	jales	3.29	251	220.85	35.93	18120.41	350.47	333.24
17	362478	2169004	2418	Suelo superficial	jales	3.33	296	591.67	64.02	22564.59	591.67	828.04
18	362469	2169000	2418	Suelo superficial	jales D	3.36	247	590.65	63.39	22565.91	584.56	788.05
19	362421	2169015	2412	Suelo superficial	jales	3.29	5170	942.11	273.14	27827.72	277.09	1682.31
20	362385	2168875	2406	Suelo superficial	jales	6.44	1904	314.47	86.68	24254.86	512.36	1748.27
21	365580	2169779	2625	Suelo superficial	tránsito	6.38	1670	511.56	114.38	29737.61	2221.57	1294.46
22	365555	2169803	2626	Suelo superficial	tránsito	6.54	1141	250.17	49.44	20580.63	354.41	527.45
23	360099	2170814	2334	Suelo superficial	tránsito	----	----	58.68	29.29	18843.64	160.39	534.38
24	360099	2170814	2334	Suelo superficial	tránsito D	----	----	7.52	27.61	19632.49	268.30	537.18

S01	361701	2169236	2368	sedimentos	jales	4.93	710	1101.03	124.19	32249.35	1236.13	669.21
S02	361590	2169154	2379	sedimentos	jales	2.71	1742	445.98	37.28	24405.40	244.35	58.73
S03	361507	2169177	2379	sedimentos	jales	2.61	3220	748.30	45.14	32370.66	202.64	53.07
S04	361438	2169177	2379	sedimentos	jales	4.95	2420	373.15	16.45	8609.54	298.36	298.27
S05	367909	2174936	3107	sedimentos	control	6.05	141.9	<LIM DET	13.76	17803.81	11.91	51.63
S06	367028	2174147	3154	sedimentos	control	5.56	153.6	<LIM DET	12.69	17727.50	27.05	65.91
S07	367031	2173311	3084	sedimentos	control	5.63	22.9	107.54	12.29	25428.32	7.45	37.94
S08	366835	2172396	2880	sedimentos	control	5.5	105.3	34.82	14.40	25189.86	41.23	68.94
S09	366835	2172396	2880	sedimentos	control D	5.05	77.4	10.00	14.55	23131.74	63.55	63.25
S10	366300	2171435	2720	sedimentos	tránsito	5.42	174.1	48.10	44.09	28243.23	525.76	572.00
S11	363969	2168981	2483	sedimentos	tránsito	4.34	565	1333.01	261.90	52037.22	1244.86	2160.63
S12	365354	2170207	2610	sedimentos	jales	2.45	4150	2089.65	18.53	43040.89	1581.88	347.86
S13	365068	2169774	2570	sedimentos	tránsito	6.89	1337	124.90	163.22	22379.83	411.15	633.87
S14	364788	2169705	2545	sedimentos	tránsito	6.02	62.8	115.64	14.19	21756.76	46.81	110.62
S15	363589	2168939	2454	sedimentos	tránsito	6.49	298	622.63	322.95	37034.90	1427.75	2040.19
S16	363040	2168955	2427	sedimentos	tránsito	4.33	264	509.90	122.81	38583.44	1274.52	1318.97
S17	362529	2169116	2403	sedimentos	jales	4.73	209	151.01	129.60	29612.71	496.24	1172.33
S18	362518	2169060	2409	sedimentos	jales	6.46	2220	455.42	91.20	22001.36	1181.92	4180.06
S19	362460	2169019	2419	sedimentos	jales	2.92	1829	4746.41	121.44	57377.99	1083.25	822.01
S20	362378	2169034	2415	sedimentos	jales	4.02	316	583.88	86.18	26921.60	1099.15	793.81
S21	360792	2169617	2335	sedimentos	tránsito	4.72	181.6	145.56	73.76	26473.76	402.35	1150.56
<b>Cerro de San Pedro, San Luis Potosí</b>												
01	314678	2458027	2048	Suelo superficial	tránsito	7.76	145.6	137.04	47.20	15478.43	973.03	3212.69
02	314355	2458005	2046	Suelo superficial	tránsito	7.88	---	34.39	27.16	7807.52	893.31	424.04
03	314438	2458105	2050	Suelo superficial	tránsito	7.20	545	1196.23	189.45	34619.92	4943.04	5128.66
04	315542	2457583	2076	Suelo superficial	control	8.36	87.4	13.30	0.10	3903.45	40.30	28.77
05	315369	2457639	2068	Suelo superficial	control	8.29	81.2	<LIM DET	5.85	4577.38	101.70	60.16
06	314396	2457972	2047	Suelo superficial	tránsito	8.46	170	301.57	62.25	20033.23	2395.19	1969.12
07	314105	2457646	2006	Suelo superficial	jales	7.66	620	865.42	249.11	42976.96	4761.40	7447.22

08	314016	2457547	2008	Suelo superficial	jales	6.29	2470	1646.18	374.33	51475.85	10258.40	13161.71
09	312972	2455116	1956	Suelo superficial	tránsito	8.05	84.6	8.21	<LIM DET	66.30	0.99	1.39
10	312764	2455116	1950	Suelo superficial	tránsito	8.50	67	<LIM DET	17.27	1339.90	294.92	305.26
11	312606	2455118	1946	Suelo superficial	tránsito	----	----	241.76	32.66	14574.34	1222.05	1671.24
12	312334	2455011	1946	Suelo superficial	tránsito	8.35	151.8	72.72	10.99	10684.43	272.80	416.39
13	312093	2454850	1971	Suelo superficial	tránsito	7.56	631	<LIM DET	68.93	11495.16	133.91	232.67
14	311864	2455169	1926	Suelo superficial	tránsito	8.33	117.2	31.85	28.76	9386.10	736.29	312.55
15	311804	2455425	1923	Suelo superficial	tránsito	8.52	148.8	<LIM DET	14.19	8545.70	346.94	281.07
16	311886	2455509	1926	Suelo superficial	tránsito	8.61	115.1	413.29	100.89	21092.52	3479.33	3691.93
17	312622	2456006	1950	Suelo superficial	tránsito	8.79	149.2	43.16	9.72	12647.03	133.96	148.34
18	313695	2457577	2010	Suelo superficial	jales	2.36	11.4	635.18	37.65	37450.59	6082.02	1791.50
19	313688	2457461	2009	Suelo superficial	jales	2.55	4020	1401.66	122.69	65143.97	11098.10	1855.54
20	313720	2457438	2010	Suelo superficial	jales	2.59	6320	1529.10	117.18	57699.92	6227.24	3790.58
21	302580	2452713	1871	Suelo superficial	control	7.10	1252	23.30	24.79	7858.20	83.05	157.50
22	314875	2457912	2065	Suelo superficial	tránsito	8.09	351	<LIM DET	9.37	4449.70	638.56	98.42
23	314497	2457810	2025	Suelo superficial	tránsito	8.00	187	69.14	29.19	9032.20	683.09	321.28
24	314600	2457923	2042	Suelo superficial	tránsito	8.27	174.6	13.04	21.42	5193.22	593.79	297.67
25	314611	2457969	2046	Suelo superficial	tránsito	6.49	2200	509.88	160.51	17266.26	4878.43	1520.06
26	313863	2457598	2009	Suelo superficial	jales	3.82	2220	1426.88	270.55	58616.60	8775.69	2710.47
27	313837	2457557	2008	Suelo superficial	jales	4.98	2280	1403.47	159.99	43900.51	7619.42	2280.89
28	313728	2457470	1991	Suelo superficial	jales	3.49	2420	598.25	77.57	29011.62	5038.39	703.88
29	312249	2454505	1933	Suelo superficial	tránsito	6.95	1058	121.68	34.41	14547.80	651.63	1455.77
30	313390	2456617	1998	Suelo superficial	tránsito	8.08	290	92.93	19.14	11176.88	388.28	687.48
31	320203	2456693	2087	Suelo superficial	tránsito	7.75	522	227.84	78.21	8638.69	1934.59	425.04
32	320198	2456646	2081	Suelo superficial	jales	7.71	128.2	660.77	145.97	9327.80	4755.25	969.61
33	320198	2456697	2088	Suelo superficial	jales	----	----	1627.08	286.09	26066.82	9284.52	2242.04
34	320218	2456680	2090	Suelo superficial	jales	----	----	4401.41	750.10	48992.57	23288.34	5440.14
35	318838	2457110	2171	Suelo superficial	tránsito	----	----	<LIM DET	14.04	14001.56	201.93	75.66
36	314847	2454062	2021	Suelo superficial	tránsito	8.41	110.5	<LIM DET	18.64	9445.74	94.35	52.32

37	312686	2455098	1994	Suelo superficial	tránsito	8.41	133	365.24	57.00	17802.81	2498.52	850.82
38	312185	2454426	1932	Suelo superficial	tránsito	7.73	41.9	<LIM DET	8.42	17019.80	177.43	124.46
S01	314071	2457637	2012	Sedimentos	jales	8.57	115.1	182.97	5394.45	56033.98	1980.08	11667.64
S02	313917	2457597	2012	Sedimentos	jales	7.21	2060	1704.53	577.40	52798.99	10142.13	9374.46
S03	313588	2457002	1977	Sedimentos	tránsito	8.74	810	309.27	66.08	21516.69	1446.88	3216.03
S04	312450	2455065	1943	Sedimentos	tránsito	8.40	82.4	33.74	20.72	12725.66	561.31	785.83
S05	311831	2455219	1917	Sedimentos	tránsito	8.15	125	11.42	17.02	11080.50	356.82	397.76
S06	311825	2455343	1916	Sedimentos	tránsito	8.04	179.4	14.76	25.34	16284.72	422.41	628.37
S07	311824	2455344	1919	Sedimentos	tránsito D	8.00	197.6	48.70	29.51	16173.14	535.46	823.51
S08	312341	2455858	1942	Sedimentos	tránsito	8.32	126.7	48.13	27.77	15319.23	482.31	723.66
S09	313795	2457599	2018	Sedimentos	jales	2.74	3360	1664.55	169.19	60987.78	30376.53	2780.44
S10	315154	2457740	2055	Sedimentos	control	7.95	230	<LIM DET	16.87	9576.87	278.55	182.55
S11	314914	2457805	2035	Sedimentos	control	8.27	169.8	<LIM DET	26.03	7953.29	458.14	246.44
S12	314845	2457823	2033	Sedimentos	control	8.05	165.8	<LIM DET	22.19	10133.54	486.74	289.38
S13	314680	2457846	2034	Sedimentos	tránsito	7.87	229	37.99	43.29	11415.39	943.07	755.20
S14	314617	2457996	2049	Sedimentos	tránsito	7.99	560	332.16	68.75	20300.09	1551.44	3074.43
S15	313809	2457553	2005	Sedimentos	jales	7.04	1294	528.58	144.90	34991.61	3934.46	5955.98
S16	313723	2457565	1995	Sedimentos	jales	2.72	5630	1317.71	105.38	53707.00	4733.10	2793.59
S17	320033	2456985	2075	Sedimentos	tránsito	8.09	74	<LIM DET	15.46	18104.53	30.05	54.58
S18	320196	2456643	2076	Sedimentos	jales	8.07	101.1	191.24	69.46	24904.48	1551.88	419.12
S19	314778	2454176	2013	Sedimentos	tránsito	8.16	179	<LIM DET	15.65	12176.04	210.27	133.69
S20	314778	2454176	2013	Sedimentos	tránsito D	7.97	178	<LIM DET	13.15	12450.46	243.69	117.83
S21	312696	2455084	1943	Sedimentos	tránsito	8.40	173	<LIM DET	9.68	15135.35	127.64	176.05
S22	311634	2453342	1905	Sedimentos	tránsito	7.89	204	24.24	23.07	20889.54	621.41	537.34

## Anexo III

### Otros estudios de metales pesados en las zonas de estudio

Tabla 14. Concentración total recuperable de metales pesados (mg/kg) determinados mediante espectrometría de absorción atómica (EAA) en Cerro de San Pedro, San Luis Potosí

Elemento	Mínimo	Máximo	Mediana	Media	Desviación estándar
Pb	31	37364	136	2504	6707
As	1	43228	46	949	4796
Cd	0.2	54	6	8	7
Cu	6	603	19	41	73
Zn	32	5053	91	294	644
Mn	75	1261	350	376	191

### Pruebas estadísticas

Todas las pruebas estadísticas que se utilizaron en el análisis se realizaron con el programa GraphPad Prism 7.02. El principio de cada uno se describe a continuación.

**Kruskal Wallis:** esta prueba no paramétrica se usa cuando se tienen tres o más grupos independientes y no existe una distribución normal de las muestras. Al igual que el análisis de varianza de la estadística no paramétrica indica si existen globales diferentes o no (Macchi, 2014). En esta se utilizan las medianas del conjunto de datos para determinar las diferencias significativas.

La prueba se describe de la siguiente manera: para  $k$  muestras de tamaño  $N_1, N_2, \dots, N_k$  y con el tamaño total de todas las muestras juntas dado por  $N = N_1 + N_2 + \dots + N_k$ . Los datos de todas las muestras se clasifican juntas y las sumas de los rangos para las  $k$  muestras son  $R_1, R_2, \dots, R_k$  respectivamente. Se define el estadístico como

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{j=1}^k \frac{R_j^2}{N_j} - 3(N+1)$$

Entonces es posible demostrar que la distribución muestral de H es casi una distribución ji-cuadrada con k-1 grados de libertad, siempre que  $N_1 + N_2 + \dots + N_k$  sean por lo menos 5 (Murray R., et al., 2013).

**Mann-Whitney:** esta prueba no paramétrica se utiliza cuando se tienen dos grupos de muestras independientes (Macchi, 2014). Esta prueba consiste en ordenar los valores de menor a mayor y se asignan rangos. Si dos o más valores son idénticos, a cada uno de los valores muestrales se le asigna un rango igual a la media de los rangos. Después se encuentra la suma de los rangos para cada una de las muestras  $R_1$  y  $R_2$  donde  $N_1$  y  $N_2$  son los tamaños respectivos de la muestra. Una diferencia significativa entre el rango de las sumas  $R_1$  y  $R_2$  indica una diferencia significativa de las muestras Se utiliza el estadístico:

$$U = N_1 N_2 + \frac{N_1(N_1 + 1)}{2} - R_1$$

Que corresponde a la muestra 1. La distribución muestral de U es simétrica (Murray R., et al., 2013).

**ANOVA:** El análisis de varianza (ANOVA) es un método de prueba de igualdad de tres o más medias de poblaciones por medio del análisis de las varianzas maestras. El análisis de varianza de un factor se utiliza con datos clasificados de acuerdo a su tratamiento (factor) característica que permite distinguir entre sí a las diferentes poblaciones. El estadístico es

$$\mu = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \mu_i$$

Donde  $\mu$  es la media general de todas las  $\mu_i$  (Triola, 2013).