



Universidad Autónoma de San Luis Potosí



**Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación de Estudios de Posgrado**

**Comportamiento geoquímico-ambiental de elementos
potencialmente tóxicos derivados de un residuo minero-
metalúrgico antiguo y su relación con el agua subterránea.**

TESIS

**Para obtener el grado de Doctor en
Ingeniería de Minerales**

Presentada por:

M.C. Isidro Montes Ávila

Asesora:

Dra. María Isabel Lázaró Báez

Co-Asesor:

Dr. Antonio Cardona Benavides

San Luis Potosí, S.L.P.

Noviembre, 2019

Resumen.

La disponibilidad de agua es un problema mundial, particularmente en zonas semiáridas, lo cual se agrava cuando además se tienen fuentes potenciales de contaminación. Por lo tanto, es necesario conocer los procesos geoquímicos involucrados en la movilidad de las fuentes de contaminantes para garantizar la calidad adecuada de este recurso. Algunas áreas mineras de México son de importancia económica; sin embargo, también son la fuente de grandes cantidades de residuos mineros, como el sitio incluido en este estudio.

Debido a un importante período de producción a mediados del siglo pasado, se depositaron enormes cantidades de desechos mineros en la corriente del arroyo San Pedro. Estos materiales han sido transportados al sistema fluvial; que transporta diferentes cantidades de contaminantes inorgánicos (principalmente elementos como As, Cd, Pb y Zn) en formas sólidas y disueltas en lodos ácidos, técnicamente conocidos como drenaje ácido de mina (DAM).

Estos elementos se combinan con sedimentos en el cauce y su distribución original cambia a varias fases secundarias con diferente resistencia a la intemperie (movilidad ambiental). Como un aspecto importante para comprender la movilidad de los contaminantes en los sedimentos y el agua, una caracterización mineralógica minuciosa es fundamental para identificar fuentes y sumideros de elementos relevantes, en este caso, elementos potencialmente tóxicos (EPT) como arsénico (As), plomo (Pb) y cadmio (Cd); con este propósito se aprovechó el potencial de técnicas de análisis químico, de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de difracción de rayos X (DRX).

Las concentraciones totales en las muestras de sedimento indican que las más bajas, As (110 mg/kg), Pb (679 mg/kg), Cd (0.5 mg/kg) y Zn (0.5 mg/kg), se identificaron en la Zona A. Mientras que las zonas B y A-1 fueron las más afectadas, con As (476 mg/kg), Pb 3606 mg/kg), Cd (9.53 mg/kg) y Zn (1397 mg/kg). La zona C exhibió los valores altos para As (271 mg/kg), Pb (1903 mg/kg), Cd (6.51 mg/kg) y Zn (1498 mg/kg), debido a la dispersión de la fuente de contaminantes a lo largo de la corriente principal.

Se encontró una correlación estadística significativa entre As-Pb ($r^2 = 0.90$) y Cd-Zn ($r^2 = 0.86$) en los sedimentos que se asociaron con la mineralogía del sitio, con arsenopirita, galena y esfalerita como minerales primarios; jarosita, anglesita, cerusita y óxidos de hierro como minerales secundarios.

La distribución geoquímica total se estableció por medio de un procedimiento de extracción secuencial selectiva modificada. Los resultados mostraron que los sedimentos constituyen un sustrato de atenuación para EPT movilizados al agua subterránea. Por lo tanto, las especies de As y Cd se estabilizaron en los sedimentos y/o la zona vadosa. Aunque las especies de Pb y Zn (2.66 $\mu\text{g/L}$ y 65.33 $\mu\text{g/L}$, respectivamente) se identificaron en aguas subterráneas con concentraciones superiores a los valores de fondo (0.22 $\mu\text{g/L}$ y 1.82 $\mu\text{g/L}$, respectivamente), estuvieron por debajo de los estándares de agua potable (Pb = 10 $\mu\text{g/l}$ y Zn = 5000 $\mu\text{g/L}$, respectivamente).

Los isótopos $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ fueron una herramienta valiosa para la identificación de procesos relacionados con la contribución y distribución de EPT (Ej. en minerales, pirita = 0.65‰, copiapita = -0.37 ‰, DAM = -1.15 ‰) a cuerpos de agua (acuífero en zona saturada somera, OW-1 = -2.24‰). Por lo tanto, el uso de SO_4^{2-} relacionado con este isótopo constituye un elemento fuerte en la identificación de procesos ambientales en áreas contaminadas por desechos de sulfuros minerales. Lo anterior, siempre que haya un conocimiento de otras fuentes potenciales (naturales y/o antropogénicas) en el sitio. De esta manera, el isótopo $\delta^{34}\text{S}$, se convierte en un excelente marcador de la contaminación de sulfuros por actividad minera.

Las concentraciones de sulfato y dureza total en el agua subterránea confirmaron el impacto de la infiltración de DAM, por lo que teniendo en cuenta que se encuentran sitios similares en México a lo largo de la Sierra Madre Oriental, la metodología de este estudio podría aplicarse para comprender la movilidad de los EPT en los sedimentos y aguas de ambientes semiáridos. Asimismo, los resultados de esta investigación indican que existe un impacto potencial de estos contaminantes en la calidad del agua superficial y un posible impacto al agua subterránea del sitio estudiado.

Palabras clave: *sedimentos de arroyo, elementos potencialmente tóxicos, residuos mineros, contaminación de agua subterránea.*

Abstract.

Water availability is a worldwide issue, particularly in semiarid zones. Therefore, it is necessary to know the geochemical processes involved in the mobility of contaminant sources to ensure adequate quality for this resource. Some mining areas of México are of economic importance; however, they are also the sources of large quantities of mine residues, such as the site included in this study.

Because of a vast mining production in the middle of the last century, huge quantities of mine wastes were deposited on the streambed of the San Pedro stream. These materials have been transported to the fluvial system; carrying different quantities of potentially toxic elements (such as As, Cd and Pb) in solid and dissolved forms in acidic slurries technically known as acid mine drainage (AMD).

These elements get combined with sediments on the streambed and their original distribution change into several secondary phases with different resistance to the weathering (environmental mobility).

As an important aspect of understanding contaminant mobility in sediments and water, a thorough mineralogical characterization is paramount to identify sources and sinks for relevant elements, in this case, arsenic (As), lead (Pb) and cadmium (Cd); hence, analysis by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and was complemented by a thorough chemical analysis.

Total concentrations in the sediment samples indicate that the lowest for As (76 - 200 mg/kg) and Pb (399 - 689 mg/kg) were identified in Zone A, while Zones B and A-1 had the most impacted, with very high concentrations of As (135 - 1025 mg/kg) and Pb (85 - 7590 mg/kg). Zone C exhibited high values for As (189 - 429 mg/kg) and Pb (1136 - 7317 mg/kg) because of the dispersion of the contaminant source along the main stream.

There was also a significant statistical correlation between As-Pb ($r^2 = 0.9$) and Cd-Zn ($r^2 = 0.86$) in sediments that were associated with the mineralogy of the site, that is arsenopyrite, galena and sphalerite as primary minerals, and jarosite, anglesite, cerusite and iron oxides as secondary minerals.

The total geochemical distribution was established by means of a modified selective sequential extraction (SSE) procedure. The results showed that sediments constitute an effective attenuation substrate for mobilized of PTEs to groundwater. Hence, As and Cd were stabilized in the sediments and/ or the vadose zone, and although Pb and Zn were identified in

groundwater with concentrations above the background values, they were below drinking water standards.

The $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ isotopes were revealed as a valuable instrument in the identification of processes related to the contribution and distribution of EPT's (e.g., The $\delta^{34}\text{S}$ in the minerals; pyrite = 0.65 ‰, copiapite = -0.37 ‰, and others as DAM = -1.15 ‰) to water bodies (eg., The $\delta^{34}\text{S}$ in shallow saturated aquifer, OW-1 = -2.24‰). Thus, the use of SO_4^{2-} related to this isotope constitutes a strong pointer for identification of environmental processes in areas contaminated by mining wastes. This last, provided that there is knowledge of other potential sources (natural and / or anthropogenic) on the site. In this way the isotope $\delta^{34}\text{S}$, becomes an excellent marker for contamination of mineral sulphides from mining activity.

Sulfate and total hardness concentrations in the groundwater confirmed the impact of acid mine drainage (AMD) by infiltration. Considering that similar sites in Mexico are found along the Sierra Madre Oriental, the methodology of this study could be applied to understand the mobility of PTEs in the sediments and waters of semiarid environments. Likewise, the results from this investigation indicate there is a potential impact of these pollutants on superficial water and therefore a possible impact of groundwater quality.

Keywords: *Stream sediments, potentially toxic elements, mine waste, pollution groundwater.*

Contenido.

Resumen.....	iii
Abstract.....	i
Contenido.....	iii
Índice de tablas	vii
Índice de figuras.....	viii
Lista de abreviaturas.....	vi
Alcance de la tesis.....	1
Introducción	2
1. Antecedentes geoquímicos y ambientales sobre residuos minero-metalúrgicos.....	5
1.1. Problemática ambiental de los residuos minero-metalúrgicos	5
1.2. Movilidad de contaminantes provenientes de los residuos minero-metalúrgicos	11
1.3. Modelación geoquímica-ambiental.....	12
1.4. Actividades históricas e investigaciones en el área de estudio.....	17
1.5. Estudios realizados en regiones semiáridas.....	22
1.6 Justificación y objetivos.....	23
1.6.1 Justificación.....	23
1.6.2. Objetivo general.....	24
1.6.3. Objetivos específicos.....	24
1.7. Hipótesis de investigación.....	24
2. Características físicas y ambientales del área de estudio.....	25
2.1. Localización.....	25
2.2. Clima.....	25
2.3. Hidrología.....	28
2.4. Uso de suelos, vegetación y edafología.....	31
2.5. Población humana.....	36
2.6. Marco geológico y yacimientos minerales.....	37
2.6.1. Geología regional.....	38
2.6.2. Geología local.....	39
2.6.3. Yacimientos minerales.....	44
2.7. Hidrogeología.....	45
2.7.1. Agua subterránea en el área de estudio.....	46
2.7.2 Acuífero somero (Local).....	46
2.7.3. Acuífero profundo (Regional)	47

3. Desarrollo metodológico.	51
3.1 Área de estudio.	52
3.1.1. Delimitación.	52
3.2 Muestreo.	54
3.2.1. Diseño del muestreo.	54
3.2.2. Colecta y preservación de las muestras.	56
3.3. Preparación de muestras.	59
3.3.1. Muestras de residuos y sedimentos.	59
3.3.2. Muestras de lixiviados o drenaje ácido.	60
3.4. Caracterización química.	60
3.4.1. Requerimientos analíticos.	60
3.4.2. Acondicionamiento y digestión química de muestras de residuos y sedimentos.	62
3.4.3. Elementos mayores.	62
3.4.4. Elementos traza.	63
3.4.5. Control de calidad de técnicas analíticas.	63
3.5. Selección de elementos químicos de interés ambiental.	65
3.6. Caracterización mineralógica.	67
3.6.1. Difracción de rayos X (DRX).	68
3.6.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB).	69
3.7. Pruebas de laboratorio.	70
3.7.1. Movilidad simulando agua meteórica.	71
3.7.2. Fracción móvil (extracción secuencial selectiva).	71
3.8. Isótopos de azufre (^{34}S) y oxígeno ($^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$).	73
3.9. Clasificación del DAM.	76
3.10. Modelado hidrogeoquímico.	77
3.10.1. Especiación geoquímica.	82
3.10.2. Diagrama de predominancia.	82
3.10.3. Índice de saturación mineral.	83
3.10.4. Modelación hidrogeoquímica.	83
4. Caracterización mineralógica de sedimentos y del residuo-minero metalúrgico.	86
4.1. Factores geoambientales del área de estudio.	86
4.1.1. Entorno geológico del yacimiento mineral.	86
4.1.2. Residuos mineros antiguos.	88
4.1.3. Controles hidrogeológicos y del relieve.	92
4.2. Inventario y selección de muestras.	95

4.3. Caracterización mineralógica.	100
4.3.1. Fuentes y receptores de EPT	100
4.3.2. Procesos geoquímico-ambientales de fases minerales en el arroyo San Pedro.....	108
4.3.3. Minerales en precipitados del DAM.....	112
4.3.4. Minerales en sedimentos de arroyo.	115
4.4. Dispersión de As, Cd, Pb y Zn en el arroyo San Pedro.	119
4.4.1. Estadísticas descriptivas del As, Cd, Pb y Zn.	119
4.4.2. Análisis estadístico (SDA) y exploratorio (EDA) de datos.	122
4.4.3. Determinación de línea base y valores anómalos.....	124
4.4.4. Distribución espacial de As, Pb, Cd y Zn en el arroyo San Pedro.	129
5. Movilidad geoquímica de As, Cd, Pb y Zn en la zona de estudio.	134
5.1 Caracterización química de residuos mineros, sedimentos en la microcuenca Cerro de San Pedro.	134
5.1.1. Resultados del control de calidad.....	134
5.1.2. Residuos mineros y sedimentos de arroyo.	135
5.2. Relación geoquímica de las fases minerales en residuos y sedimentos	139
5.3. Distribución aguas abajo de los elementos en el arroyo San Pedro.	140
5.4. Movilidad en el arroyo San Pedro.	142
5.5. Correlación geoquímica entre la movilidad y los minerales.	145
6. Correlación geoquímica-ambiental de As, Cd, Pb y Zn en el agua subterránea.	132
6.1. Etapa de muestreo.....	132
6.1.1. Drenaje ácido de mina como fuente de EPT y Zn.....	134
6.1.2 Receptor de EPT y Zn- agua subterránea.	137
6.1.3 Caracterización fisicoquímica de muestras de agua.	140
6.2. Especiación geoquímica.	144
6.2.1. Interacción de elementos objetivo: As, Cd, Pb y Zn.....	144
6.2.2. Interacción con elementos asociados.	146
6.3. Índice de saturación (IS) en muestras líquidas de CSP.....	148
6.4. Procesos de atenuación.....	150
6.4.1. Atenuación por agua de lluvia.	150
6.4.2. Atenuación por calcita.	151
6.4.3. Atenuación por evaporación (dsecación).	152
6.5. Relación isotópica ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}}$) entre el RPV–DAM–agua subterránea.	153
6.6. Modelo hidrogeoquímico conceptual.....	160
6.6.1. Correlación entre los EPT, Zn y el agua subterránea.	160

Conclusiones y recomendaciones.....	164
REFERENCIAS.....	168
ANEXOS.....	182
Anexo 1. Formatos de fichas de campo para residuos/sedimentos y DAM.	182
Anexo 2. Elementos de relevancia ambiental (escaneo multielemental) y procedimiento de digestión total.....	184
Anexo 3. Método de Hanawalt para DRX.....	186
Anexo 4. Prueba de movilidad (NOM-141-SEMARNAT-2003).....	187
Anexo 5. Protocolos de extracción secuencial selectiva.	188
Anexo 6. Uso de la herramienta GWB en la modelación geoquímica-ambiental.	191
Anexo 7. Datos de entrada para la modelación.....	194
Anexo 8. Análisis químico de muestras del RPV.....	195
Anexo 9. Análisis químico de muestras del DAM.	196
Anexo 10. Análisis químico de muestras de precipitados del DAM.	198
Anexo 11. Análisis químico: muestras de sedimentos de arroyo para EDA-SDA.	199
Anexo 12. Análisis químico de muestras de sedimentos de arroyo.....	201
Anexo 13. Análisis químico del agua de Lluvia.	202
Anexo 14. Análisis físico-química del agua superficial.	203
Anexo 15. Extracción secuencial selectiva de perfiles (RPV y sedimento de arroyo).....	205
Anexo 16. Índice de saturación (Log Q/K) mineral de fase líquida (lluvia, lixiviados y agua subterránea).....	207
Anexo 17. Información de referencia de Isótopos de azufre ($\delta^{34}\text{S}_{\text{‰}}$) y resultados preliminares de lixiviados y agua subterránea.....	209
Anexo 18. Resultados de los procesos de atenuación.	212

Índice de tablas

Tabla 1. Minerales primarios presentes en residuos minero-metalúrgicos con potencial de generar contaminación (Jamieson, 2015).....	9
Tabla 2. Minerales secundarios encontrados en residuos mineros (Jamieson, 2015).	10
Tabla 3. Selección de compuestos producidos por el procesamiento de mineral (Jamieson, 2015).....	10
Tabla 4. Algunos programas de computación utilizados en el modelado hidrogeoquímico.	14
Tabla 5. Resumen de trabajos de investigación de modelación hidrogeoquímica	16
Tabla 6. Resumen de las principales actividades mineras en el sitio de estudio.....	17
Tabla 7. Concentración de metales en lixiviados de la prueba de movilidad con agua meteórica simulada en muestras de residuos del Terrero Patio Victoria (Razo et al., 2007).	18
Tabla 8. Capacidad potencial de producción de DAR (Razo et al., 2007).	19
Tabla 9. Estadísticas descriptivas de las concentraciones totales recuperables EPT, Cu y Zn en muestras de residuos del RPV (n=28). (Vázquez-Vázquez, 2012).	20
Tabla 10. Concentraciones totales de As, Cd y Pb en mg/kg (Ortega, 2012).	21
Tabla 11. Caracterización de la microcuenca de Cerro de San Pedro (Rodríguez, 2014).	31
Tabla 12. Relación de técnicas analíticas para las diferentes matrices por elemento.	61
Tabla 13. Clasificación de la movilidad de elementos traza, basado en valores de pH (Fuller, 1977).	65
Tabla 14. Extracción secuencial catiónica basada en los esquemas de Dold y Fontboté (2002) y método EPA 3051a* (2007).	72
Tabla 15. Extracción secuencial aniónica (exclusiva para arsénico) basada en los esquemas de Keon et al. (2001), método EPA 3051a* (2007) y Dold y Fontboté (2002).	73
Tabla 16. Minerales primarios metálicos reportados en CSP y sus características geoambientales.	87
Tabla 17. Minerales no-metálicos reportados en CSP y sus algunas características geoambientales.	88
Tabla 18. Inventario de residuos mineros en la cuenca de Cerro de San Pedro.	89
Tabla 19. Tabla descriptiva de las zonas y aspectos significativos en la microcuenca Cerro de San Pedro.	93
Tabla 20. Listado de muestras relacionadas a los residuos minero-metalúrgicos antiguos.	95
Tabla 21. Listado de muestras de sedimentos de arroyo relacionadas al impacto del DAM.	96
Tabla 22. Listado de muestras de precipitados de sedimentos de lixiviados del RPV.	97
Tabla 23. Listado de muestras relacionadas a sedimentos de arroyo en cauce principal y tributarios.	98
Tabla 24. Resumen y número de fases minerales primarias identificadas por MEB en las diferentes matrices sólidas.	105
Tabla 25. Resumen y número de fases minerales secundarios identificadas por MEB en las diferentes matrices sólidas.	106
Tabla 26. Minerales identificados en sedimentos de arroyo San Pedro.	115
Tabla 27. Identificación de minerales (primarios y secundarios) presentes en el RPV y sedimentos de arroyo basados en las técnicas DRX (❖) y MEB (✓).	117
Tabla 29. Resumen estadístico de las concentraciones totales en los sedimentos del arroyo San Pedro (mg/kg), y N = 49.	120
Tabla 30. Matriz de correlación de Pearson de EPT y Zn.	120
Tabla 31. Valores de Pb, Cd y Zn de los sedimentos del arroyo en este estudio, las zonas semiáridas de México y otras regiones del mundo.	121
Tabla 31. El diagrama de boxplot y el conjunto de datos por zona de los sedimentos del arroyo.	122

Tabla 32. Estadística descriptiva de la concentración total del As, Pb, Cd y Zn (mg/kg) en sedimentos de arroyo San Pedro por zona.	124
Tabla 33. Rango del punto de inflexión o rotura de As	125
Tabla 33. Rango del punto de inflexión o rotura de Pb	126
Tabla 34. Rango del punto de inflexión o rotura de Cd	127
Tabla 35. . Rango del punto de inflexión o rotura de Zn	127
Tabla 36. Valores de los elementos As, Pb, Cd y Zn obtenidos de tres técnicas para determinar los umbrales en los sedimentos del arroyo San Pedro.	129
Tabla 37. Intervalos de clase del boxplot	130
Tabla 38. Intervalos de clase obtenidos del diagrama de caja, CDF y análisis EDA-SDA.	131
Tabla 39. Datos básicos del control de calidad analítico multielemental del ICP-MS / OES, realizados en LGIG.	135
Tabla 40. Observaciones generales de los sitios y muestras recolectadas	136
Tabla 41. Concentración total de elementos (media en mg/kg) en sedimentos y RPV	136
Tabla 42. Comparación de resultados con trabajos previos	138
Tabla 43. Análisis de correlación de Pearson de la concentración elemental total y el pH de muestras de sedimentos	142
Tabla 44. Valores de coeficiente de correlación de Pearson de pH y elementos químicos analizados para este estudio.	146
Tabla 45. Resultados de factores de cada variable, varianza, varianza explicada y acumulada.	146
Tabla 46. Inventario de sitios de muestreo de lixiviado del RPV.	132
Tabla 47. Comparativo de valor promedio de parámetros físico-químicos del DAM del RPV con otras minas de regiones semiáridas.	133
Tabla 48. Resultados de los parámetros físico-químicos del agua de lluvia por los diferentes sitios de muestreo.	142
Tabla 49. Resultados promedio de la caracterización físico-química e isotópica del agua subterránea.	143
Tabla 50. Valores de $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$, reportados por diferentes investigadores.	154
Tabla 51. Resultados de $\delta^{34}\text{S}$ en diferentes fuentes antrópicas y naturales.	157

Índice de figuras.

Figura 1. Diagrama esquemático del proceso de generación e impactos ambientales del drenaje ácido (modificado de Vázquez-Vázquez, 2012)	6
Figura 2. Modelo conceptual de la generación de drenaje ácido a partir de la actividad minero-metalúrgica (Modificado de GARD, 2014).	7
Figura 3. Instalaciones de la “American Smelting and Refining Company” (ASARCO), que operó en Cerro de San Pedro durante la primera mitad del siglo XX (Newgold, 2019).	18
Figura 4. Mapa de localización del área de estudio, Cerro de San Pedro, San Luis Potosí.	26
Figura 5. Climogramas del área de estudios de las estaciones meteorológicas:. (INEGI, 2015)	27
Figura 6. Climograma del área de estudio.	28
Figura 7. Mapa de la región hidrológica del área de estudio (modificado de INEGI, 2017).	30
Figura 8. Mapa de uso de suelo y vegetación (modificado de INEGI, 2017).	33
Figura 9. Mapa edafológico (modificado de INEGI, 2017)	35

Figura 10. Datos relevantes de la población del Municipio de Cerro de San Pedro. a). Distribución de la población por edad, y b) Disponibilidad de servicios en la vivienda (tomado de INEGI, 2015).	37
Figura 11. Provincias fisiográficas y columna estratigráfica de la cuenca de San Luis Potosí (Labarthe-Hernández et al., 1982).	38
Figura 12. Mapa de geología simplificada de la microcuenca de Cerro de San Pedro (Modificado de Instituto de Geología, 2015).	43
Figura 13. Mapa de dirección de flujo del agua subterránea en el área de estudio y área aledañas en el VSLP (UASLP, 2017).	49
Figura 14. Mapa de piezometrías del agua subterránea en el área de estudio y su relación con zonas aledañas en la porción oriental de Valle de San Luis Potosí (UASLP, 2017)	50
Figura 15. Diagrama simplificado de la metodología empleada en este proyecto de investigación.	51
Figura 16. Mapa de clasificación de las zonas del muestreo; zona no impactada, zona impactada (residuo patio victoria) y cauce del arroyo San Pedro; residuos, drenaje ácido y sedimentos de arroyo.	53
Figura 17. Esquema de ubicación de los residuos Patio Victoria expuesto y semiconfinado (tomado y modificado de MSX, 2015).	56
Figura 18. Localización de los sitios de las estaciones de colectas de agua de lluvia.	56
Figura 19. Imágenes y descripción de los diferentes tipos de muestreo de materiales sólidos para esta investigación.	58
Figura 20. Procesamiento de muestras; a) Secado de muestras, b) Tamizado, c) Cuarteo, d) pulverizado y e) Identificación.	59
Figura 21. a) Espectrómetro de masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS),	61
Figura 22. (a) Digestor de muestras mediante microondas, (b) Viales de teflón modelo <i>EasyPrep</i> .	62
Figura 23. Rango de pH y características de DAM (tomado de Nordstrom et al., 2015)	64
Figura 24. Imágenes: a) Difractómetro Bruker Modelo D8 Advance, y b) Microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL modelo JSM-6610 LV.	68
Figura 25. Imágenes representando cada una de las etapas de la preparación de las muestras (a, b, c y d).	70
Figura 26. Etapas de los microambientes y los minerales presentes en residuos mineros (Brough, 2013).	71
Figura 27. Rangos del contenido $\delta^{34}\text{S}\%$ en componentes de azufre y sulfuro en diferentes ambientes y materiales (Krouse, 1980).	74
Figura 28. Tabla de conversión para ^{18}O entre VSMOW y VPDB, con factores de fraccionamiento para 25°C . La línea en negrita es igual a valores en la escala VPDB a valores en la escala VSMOW de acuerdo con las dos ecuaciones recíprocas: $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 1.03091 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} + 30.91\%$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = 0.97002 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} - 29.98\%$.	75
Figura 29. Modelo conceptual teórico de la relación agua de lluvia-residuos-DAM-sedimentos y agua subterránea (Modificado de Global Acid Rock Drainage Guide, 2009).	78
Figura 30. Principales procesos geoquímicos que ocurren en el DAM a partir de la oxidación de sulfuros (Pirita). Reacciones basadas en Scharer et al. (1994), Bigham et al., (1994), Plumlee (1999), Rose y Cravotta (1998), Bigham y Nordstrom (2000), Cornell and Schwertmann (2003) y Jambor (2003).	79
Figura 31. Diagrama de flujo del cálculo del software GWB.	80
Figura 32. Panel de control del software GWB 11.	81
Figura 33. Diagrama esquemático simple de la modelación hidrogeoquímica inversa.	84
Figura 34. Sección esquemática de yacimiento mineral y geología (tomado y modificado de Newgold, 2015).	86
Figura 35. Mapa de localización de los residuos minero-metalúrgicos antiguos en la Cuenca Cerro de San Pedro.	91
Figura 36. Sección del relieve de la trayectoria del cauce del Arroyo San Pedro y su división por zonas.	92

Figura 37. Mapa dividido por cada una de las zonas de la microcuenca Cerro de San Pedro: (a) "A" (aguas arriba), (b) "A-1" (aguas arriba inmediaciones al poblado Cerro de San Pedro), (c). B (Adyacente al RPV), y (d) "C" (aguas abajo).	94
Figura 38. Mapa de localización de muestras de residuos minero-metalúrgicos antiguo y sedimento de arroyo en la microcuenca Cerro de San Pedro.	99
Figura 39. Distribución (%) de las familias de las fases minerales identificadas en las diferentes fuentes.	100
Figura 40. Presencia de fase minerales identificada por DRX.	102
Figura 41. Difractogramas DRX por zonas y fases minerales: albita (Ab), biotita (Bi), cloritoide (Cl), calcita (Cz), yeso (Gy), cuarzo (Qz), Hidroniumjarosita (Ja), caolin (Ka), montmorillonita calcica (Mo), moscovita (Ms), sanidino (Sd) y calcopirita (Cp)	103
Figura 42. Imágenes de las fuentes aportadora y receptoras de EPT en cauce del arroyo San Pedro. (a) Zona A, presencia predominante de minerales de la familia de los carbonatos, (b) Zona A-1, se observa efectos del intemperismo factor de liberación de fase minerales (calcita), (c) Zona B, principal fuente aportadora de EPT y se observan los factores hídricos y químicos de movilidad (drenaje ácido), (d) RPV presencia de fases minerales secundarias por efectos de la evaporación en la región semiárida, (e) Zona B se observa el impacto del RPV y los procesos geoquímicos (fijación de EPT-precipitación) en los sedimentos del cauce del arroyo, (f) Fases secundarias derivadas de los procesos geoquímicos del RPV, (g) Zona B, material precipitado a partir del DAM del RPV (especies químicas y neoformación de fases secundarias), (h) Zona C sedimentos en cauce del arroyo descarga hacia el valle de SLP.	107
Figura 43. Imágenes MEB de fases minerales (Primarias y secundarias) en el RPV: a) Pirita (FeS_2), b). Pirita (FeS_2) con inclusiones de partículas de esfalerita ($(\text{Zn}, \text{Fe}) \text{S}$) y galena (PbS), c). Galena (PbS) y anglesita (PbSO_4), d). Las partículas de arsenopirita (FeAsS) se asocian con la calcita (CaCO_3).	108
Figura 44. Fases de minerales en sedimentos de arroyos; (a) Partícula de arseniato de hierro escorodita (FeAsSO_4) asociada con las partículas feldespato potásico y yeso, (b) Partículas de galena que muestran el borde de alteración de la anglesita (PbSO_4) y la potasiojarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) asociada con el cuarzo (SiO_2) con inclusión de galena, (c). Galena asociada con cerusita (PbCO_3) y calcita (CaCO_3), (d) Partícula de plumbojarosita ($\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$).	110
Figura 45. Imagen del MEB y análisis puntual (EDS) de fases minerales de precipitados de DA del RPV.	113
Figura 46. Partícula de precipitado de DAM: Imagen del MEB, (a) fases minerales secundarias; yeso (Gy), melanterita (Ml), jarosita (Ja), copiapita (Cp), zincopiapita (ZCp). Mapeo de elementos (zona del recuadro amarillo), (b) As, (c). Ca, (d) Fe, (e) S, (f) Zn y (g) mezcla.	114
Figura 47. Imágenes de MEB mostrando diferentes minerales a lo largo del arroyo San Pedro y su asociación con otros. (a). monacita en unión simple con rutilo (TiO_2) y pirolusita (MnO_2), rodeadas por cuarzo (SiO_2), (b) Galena (PbS) con cerusita (PbCO_3) y calcita (CaCO_3), (c) Plumbojarosita ($\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y feldespato potásico ($\text{K}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$), (d) Partícula de cinabrio (HgS), así como su análisis puntual (EDS), (e) Mimetita ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$), asociada con goethita ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) y feldespato ($(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{NH}_4)(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$), (f) Partícula mixta de Cd-Fe-Pb y As asociada a proceso metalúrgicos antiguos y su análisis puntual (EDS), y (g) Plumbogummmita $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ con una costra de Goethita ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) y rodeada de yeso ($\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$).	116
Figura 48. Boxplot de As, Pb, Cd y Zn en sedimentos de arroyo por zonas.	123
Figura 49. Gráfica de probabilidad acumulada para As (flecha a: punto de inflexión o ruptura).	125
Figura 50. Gráfica de probabilidad acumulada para Pb (flecha a: punto de inflexión o ruptura).	126
Figura 51. Gráfica de probabilidad acumulada para Cd (flecha a: punto de inflexión o ruptura).	126
Figura 52 Gráfica de probabilidad acumulada para Zn (flecha a: punto de inflexión o ruptura).	127
Figura 53. Mapa de la distribución espacial de los sedimentos de arroyo en la microcuenca de Cerro de San Pedro: (a) As y (b) Pb.	132
Figura 54. Mapa de la distribución espacial de los sedimentos de arroyo en la microcuenca de Cerro de San Pedro: (a) Cd y (b) Zn	133

Figura 55. Mapa de localización de las muestras de sedimentos de arroyo y RPV en la microcuenca Cerro de San Pedro.....	137
Figura 56. Relaciones entre; (a) Fe-S; (b) Fe-As y (c) As-Pb en sedimentos de arroyo (Ss) y residuo minero (MW).....	139
Figura 57. Concentraciones elementales totales de muestras: (a) Elementos de interés y (b) otros elementos.	141
Figura 58. Extracción secuencial selectiva (mg/kg) y distancia entre las muestras a lo largo de la corriente de San Pedro. ESS aniónica: (a) arsénico y ESS catiónica; (b) plomo; (c) cadmio y (d) zinc	143
Figura 59. Imagen MEB y el espectro de microanálisis de una partícula de plumbojarosita ($Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$)	144
Figura 60. Gráfico de componentes principales de EPT y Zn, pH y elementos complementarios; a). Planos factorial PF1 vs PF2, b). Plano factorial PF1 vs PF3.	147
Figura 61. Identificación de las fases minerales (primarios y secundarios) presente a través de los patrones DRX y MEB: a). Dispersión hidrica de sedimentos de arroyo por zonas, y b). Imágenes mostrando su asociación entre las difentes fases de minerales.	150
Figura 65 Sección geológica del subsuelo a lo largo del arroyo San Pedro mostrando la distribución de las concentraciones totales de EPT y Zn.....	155
Figura 62. Sección geologica del subsuelo a lo largo del arroyo San Pedro mostrando la distribución de las concentraciones totales de EPT y Zn.....	154
Figura 63. Comportamiento a profundidad del pH y las concentraciones totales (mg/kg) de los EPT, Zn, Ca, S y Fe. a). Perfil en el RPV- Fuente y b). Cauce del arroyo San Pedro en el Valle SLP (descarga).	155
Figura 64. Mapa de localización delos sitios de muestreo de las diferentes matrices utilizadas para la correlación geoquímica-ambiental.	132
Figura 65. Imagen que presenta los sitios de monitoreo para DAM del RPV (LIX), tomada durante la campaña de septiembre del 2015.....	132
Figura 66. Diagrama de Ficklin agua de lluvia (círculo azul), lixividos RPV (círculo verde) y lixiviados del RPV diluidos por evento de lluvia. Resultado del dren de minerales sulfurosos	134
Figura 67. Identificación de minerales por DRX relacionando los procesos de precipitación, evaporación de DAM e imagenes de sitios muestreados.	136
Figura 68. Secuencia de las familias de agua a través de diagramas de Stiff (a) y Piper (b) construidos con datos de agua de lluvia, drenaje ácido y agua subterránea.....	139
Figura 69. Comparativo de los parámetros físico-químicos de campo del agua de lluvia y los diferentes aprovechamientos hídricos en el área de estudio.....	141
Figura 70. Diagrama Eh vs pH para el sistema As-S- H_2O ($p=1.013$ bar, actividades $As=10^{-3.383}$, $S=10^{-1.390}$, $Fe^{2+}=10^{-1.913}$).....	145
Figura 71. Diagrama de Eh-pH para el sistema Cd-S- H_2O ($p=1.013$ bar, actividades $Cd=10^{-4.952}$, $S=10^{-1.390}$).....	145
Figura 72. El diafragma de pH-Eh para el sistema Pb-S-Fe- H_2O ($p=1.013$ bar, actividades $Pb^{2+}=10^{-3.383}$, $S=10^{-1.390}$).....	146
Figura 73. El diafragma de pH-Eh para el sistema Zn-S-Fe- CO_2-H_2O ($p=1.013$ bar, actividades $Zn=10^{-2.298}$, $S=10^{-1.390}$, $Fe^{2+}=10^{-1.913}$, $CO_2=10^{-1.211}$).....	146
Figura 75. El diafragma de Eh-pH para el sistema Al-K- SO_4 -Fe- H_2O ($p=1.013$ bar, actividades $SO_4^{2-}=10^{-3.383}$, $Ca^{2+}=10^{-1.390}$, $Zn^{2+}=10^{-1.913}$).....	147
Figura 74. Diagrama de Eh-pH para el sistema Fe-S-Ca- H_2O ($p=1.013$ bar, actividades $Fe=10^{-3.383}$, $SO_4^{2-}=10^{-1.390}$, $Ca^{2+}=10^{-1.913}$).....	147
Figura 76. El diafragma de Eh-pH para el sistema Fe-S-Ca-Al- H_2O ($p=1.013$ bar, actividades $Fe^{2+}=10^{-2.084}$, $K^+/(FeOH^{2+})^{2-}=10^{-4.493}$, $Al^{3+}/FeSO_4^{2+}=10^{1.819}$, $Ca^{2+}/SO_2=10^{-1.01}$, $(SO_4^{2-})^{3-}/CaOH^{+}=10^{-2.306}$	147

Figura 77. El diafragma de Eh-pH para el sistema S-Ca-Fe-H ₂ O ($p=1.013$ bar, actividades $SO_4^{2-}=10^{-3.383}$, $Ca^{2+}=10^{-1.390}$, $Zn^{2+}=10^{-1.913}$).....	147
Figura 78. Índice de saturación de fases minerales en agua de lluvia, DAM del RPV y agua subterránea.	149
Figura 79. Aumento en el pH al cambiar la relación de la mezcla agua de lluvia-lixiviado (LL/2S) o lluvia-DAM (LL/4R).	150
Figura 80. Relación del pH y saturación mineral en función de la cantidad de calcita. a y b). Para lixiviado del RPV (SP-1) y c y d) para el DAM (LIX-5),.....	151
Figura 81. Precipitación de fases minerales al evaporarse agua con una reducción de volumen de 1000 veces. a) En el lixiviado del RPV (SP-1) y b) En el DAM (LIX-5).	152
Figura 82. Relación de $\delta^{34}S$ vs $\delta^{18}O_{SO_4}$ y puntos de muestreo; Lixiviados, agua superficial y agua subterránea (acuífero libre y profundo) en el área de estudio.	156
Figura 83. Comparativo de los resultados de isotopos del azufre 34 (‰) con diferentes estudios. (a) Sulfuros y sulfatos primarios en el distrito minero de Taxco, Gro. (b) Sulfatos disueltos distrito minero de Taxco, Gro., y (c) Diferentes fases minerales (primario y secundario), naturales y antrópicas, así como, agua subterránea (resultados de esta investigación).	159
Figura 84. Modelo hidrogeoquímico conceptual de la microcuenca CSP y el valle de San Luis Potosí.....	162

Lista de abreviaturas.

Abreviatura	Significado
ABA	Análisis Ácido-Base (siglas en inglés)
ASARCO	American Smelting and Refining Company
CE	Conductividad eléctrica
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
CONAPO	Consejo Nacional de Población
CFD	Gráfico de frecuencia acumulada (siglas en inglés)
CRt	Concentración de referencia total
CVSLP	Campo volcánico de San Luis Potosí
DA	Drenaje ácido
DAM	Drenaje ácido de mina
DAR	Drenaje ácido de roca
DRX	Difracción de rayos X
Eh	Potencial Redox con respecto al electrodo normal de hidrógeno
EPA	Agencia de Protección Ambiental (siglas en inglés)
EPT	Elementos potencialmente tóxico
ESS	Extracción secuencial selectiva
FORDECYT	Fondo regional para el desarrollo de la ciencia y tecnología
GPS	Geoposicionador satelital
GWB	Programa de computo Geochemistry Workbench
ICP-MS	Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (siglas en inglés)
ICP-OES	Espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (siglas en inglés)
INEGI	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
LMP	Límite máximo permisible
Ma	Millones de años
MEB	Microscopio electrónico de barrido
MSX	Minera San Xavier
N.E.	Nivel estático
NMX	Norma mexicana
NOM	Norma oficial mexicana
PA	Potencial de acidez
PCA	Análisis de componentes principales (siglas en inglés)
pH	Logaritmo negativo de la actividad de iones H ⁺
PN	Potencial de neutralización
PNN	Potencial de neutralización neto
RPA	Relación de potencia de acidez.
RPV	Residuo Patio Victoria
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SGM	Servicio Geológico Mexicano
SIALT	Simulador de Flujos de Agua de Cuencas Hidrográficas
SMN	Servicio Meteorológico Nacional
SMO	Sierra Madre Oriental
SSA	Secretaría de Salud
UTM	Universal Transversa Mercator

Alcance de la tesis.

Esta tesis se enfoca al análisis de la interacción entre los residuos minero metalúrgicos antiguos, los lixiviados producidos en contacto con los sedimentos de arroyo y su efecto en el agua subterránea en regiones semiáridas impactadas por la actividad minera. El impacto al ambiente por sustancias peligrosas (Elementos Potencialmente Tóxicos “EPT”) que son movilizadas por drenaje ácido de mina (DAM) y procesos químicos de liberación de éstas, representa un problema a los diferentes compartimentos (agua, aire y suelo) y en específico, una potencial afectación de la calidad del agua.

Sin embargo, para entender la problemática es esencial tener un conocimiento a detalle del sitio de estudio (Geología, hidrología, uso de suelo, edafología, entre otros), seguido de una caracterización química y mineralógica (residuos minero-metalúrgicos, sedimentos y agua subterránea) que además este soportado con información isotópica ambiental.

Las diferentes interacciones entre residuos-drenaje ácido de mina-sedimentos de arroyo-agua subterránea, se correlaciona a través de parámetros como: concentraciones totales, minerales primarios y secundarios, pH, % oxígeno disuelto, temperatura, conductividad eléctrica, isotopos de azufre y oxígeno ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{OSO}_4$).

Lo anterior, aunado a herramientas de análisis como: espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (siglas en inglés, ICP-EOS), espectrometría masas por plasma acoplado inductivamente (siglas en inglés, ICP-MS), caracterización mediante difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y software de modelación Geochemistry Work Bench (GWB).

Esta tesis se organizó en seis capítulos que describen los diferentes factores y propiedades del comportamiento geoquímico-ambiental de los elementos potencialmente tóxicos derivados de un residuo minero-metalúrgico y su relación con el agua subterránea.

- **Capítulo 1:** Establece el contexto de la problemática de sitios impactados con la actividad minera, se presentan definiciones importantes, se describe los impactos ambientales de los residuos mineros en el contexto internacional, nacional y local. Presenta la naturaleza y alcance de la actividad de la industria minera (extracción, explotación) y describe los antecedentes de generación de los EPT, sulfuros metálicos, minerales atenuadores de acidez (calcita, dolomita, feldespatos, óxidos e hidróxidos, entre otros), DAM y su impacto. Así como la aportación de estudios previos y por último el panorama del modelado hidrogeoquímico en el ámbito de la movilidad geoquímica ambiental.

- **Capítulo 2:** Describe las características físicas y ambientales del área de estudio. Da información detallada de los factores (clima, usos de suelo, relieve, hidrología) que influyen en la interacción entre el escenario geo-ambiental y las fuentes aportadoras de EPT. Estableciendo el enlace para el entendimiento de la movilidad de los contaminantes (As, Cd, Pb y Zn) en el área de estudio.
- **Capítulo 3:** Provee el desarrollo metodológico sobre el cual se describen las etapas de evaluación de las diferentes matrices (sólidas y/o líquidas) a estudiar: agua de lluvia, residuos minero-metalúrgicos, drenaje ácido de mina, sedimentos (DAM y arroyo) y agua subterránea. Las técnicas empleadas en cada etapa como son, el muestreo (dirigido y sistemático), caracterización química (ICP-EOS e ICP-MS) y mineralógica (DRX y MEB) e isotópica ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$). Así como pruebas para relacionar la movilidad y distribución geoquímica de especies (simulación con agua meteórica y extracción secuencial selectiva).
- **Capítulo 4:** Proporciona una perspectiva del rol y función de las fases minerales primarias y secundarias correspondiente a la matriz sólida. Identificando y describiendo su participación a partir de las fuentes (residuos), fases portadoras (sedimentos de lixiviados) y medios receptores (sedimentos de arroyo) y como estos reflejan la dispersión (movilidad química y fluvial) a lo largo del arroyo principal intermitente que conecta una microcuenca con actividad minera (recarga local) y una cuenca regional (acuífero profundo) en una región semiárida vía transporte fluvial.
- **Capítulo 5:** En este capítulo se describen los procesos de óxido-reducción y meteorización de los sulfuros que causan y afectan el DAM. A partir del uso de herramientas de modelado se predice el comportamiento de los residuos minero-metalúrgicos-DAM-sedimentos de arroyo-agua subterránea. Asimismo, se describen resultados obtenidos en pruebas de movilidad con agua meteórica y extracción secuencial selectiva que permitieron analizar procesos geoquímicos-ambientales del As, Cd, Pb y Zn.
- **Capítulo 6:** Trata los aspectos geoquímicos-ambientales derivados de la interacción del agua con diferentes minerales que dieron lugar a DAM causante de la liberación de EPT (As, Cd, Pb) y Zn por aguas ácidas de las minas. Explica procesos importantes que ocurren en el sistema geoquímico-ambiental (área de estudio) acoplando las técnicas de modelado: Diagrama de especiación (Eh-pH) índice de saturación (Precipitación-disolución) y cuantificación de isótopos ambientales ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$).

De este trabajo de investigación se han derivado tres artículos científicos, que representan resultados de los **capítulos 4,5 y 6** con los correspondientes artículos:

- a) **“SPATIAL DISTRIBUTION OF ARSENIC AND LEAD IN STREAM SEDIMENTS IN THE CERRO DE SAN PEDRO BASIN: AN ANCIENT MEXICAN MINING SITE”**. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Volumen 34. ISSN: 0188-4999 (<https://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica>).
- b) **“CHEMICAL MOBILITY OF INORGANIC ELEMENTS IN STREAM SEDIMENTS OF A SEMIARID ZONE IMPACTED BY ANCIENT MINE RESIDUES”** publicado en Journal Applied Geochemistry, editorial Elsevier (<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.11.002>).
- c) **“CARACTERIZACIÓN Y MODELACIÓN HIDROGEOQUÍMICO DE LIXIVIADOS MINEROS DE SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. MÉXICO”**, publicado en el Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana Volumen 69, núm. 3, 2017, p. 637–654 (<http://dx.doi.org/10.18268/BSGM2017v69n3a7>).

Introducción

La minería es una actividad estratégica para México, principalmente en estados como San Luis Potosí, Guanajuato, Guerrero, Sonora, Chihuahua y otros más. Considerando que un total de 25 estados incluyen operaciones en desarrollo o en proyecto, se puede decir sin lugar a dudas que México es un país minero, y que la importancia económica de la minería se ve reflejada en que es la cuarta actividad económica con mayor generación de divisas, antecedida solo por la industria automotriz, la del petróleo y el envío de remesas. A nivel mundial México ocupa el cuarto lugar en inversión en minería, superado únicamente por Canadá, Estados Unidos de América y Australia (SGM, 2014).

Son varios los impactos ambientales negativos asociados a las diferentes etapas de una operación minera (exploración, construcción, operación y cierre) tales como el desmonte de la vegetación para la construcción de caminos de acceso y la instalación de sitios de exploración; emisiones de partículas y gases, la generación de ruido; la sobreexplotación de recursos como el agua y la modificación del paisaje, los cuales se vuelven más evidentes una vez comenzada la explotación del yacimiento.

Quizá uno de los mayores impactos ambientales negativos asociados a la actividad minera es la generación de **residuos sólidos** (terreros, jales, calcinas, etc.), por la cantidad, diversidad de sus composiciones químicas, además de que, normalmente son depositados en sitios expuestos a la acción de factores climáticos y sin protección (Vázquez-Vázquez, 2012). Los residuos son materiales sólidos heterogéneos, provenientes de las etapas de extracción y explotación, considerados desechos por no tener valor económico, encontrados en o cerca de los sitios de la mina. Estos pueden estar relacionadas con operaciones y procesos mineros antiguos y/o recientes.

Por otro lado, el agua es un insumo de gran importancia para el desarrollo de la minería, ya que es utilizada para diferentes operaciones de extracción y recuperación de metales a partir de minerales. Así entonces, de entre los aspectos relevantes en los diferentes sitios mineros se encuentra la disponibilidad y calidad del agua (superficial y subterránea), así como su accesibilidad, razón por lo cual se desarrolla infraestructura de extracción.

Una de las características más destacables en los sitios mineros es la coexistencia e interacción de los residuos minero-metalúrgicos con el agua. En términos de calidad del agua, interesa el análisis de los resultados de esas interacciones sobre los cambios de concentración de las especies químicas en las distintas fases y, singularmente, en la fase líquida.

La composición química del agua es el resultado de una compleja interacción entre procesos físicos y químicos que tienen lugar a lo largo del flujo, principalmente la interacción química entre minerales, gases, materia orgánica y la mezcla con otras fases acuosas debido a procesos de dispersión y difusión (Appelo y Postma, 1993; Walraevens, 1998).

La geoquímica ambiental es fundamental para describir el ciclo de vida de una mina y en particular de una mina moderna. La importancia crítica de la geoquímica ambiental comienza con el conocimiento de la línea base antes de iniciar las actividades mineras a través de una caracterización y evaluación de los riesgos ambientales, seguida por las operaciones, disponibilidad, consumo y calidad del agua, así como, prácticas de gestión de residuos, que culminan con el cierre de minas.

Como ya se mencionó, uno de los potenciales impactos ambientales de la minería está relacionado con el manejo inadecuado de sus residuos, particularmente de aquellos que presentan sulfuros metálicos y que, por efectos del intemperismo, tienen como consecuencia la generación de **drenaje ácido de mina**, el cual se considera un problema ambiental de escala mundial (Vázquez-Vázquez, 2012). El drenaje ácido se genera cuando los residuos o rocas que contienen sulfuros se exponen inicialmente al oxígeno atmosférico, al agua meteórica y a microorganismos promotores de la oxidación de sulfuros (Sengupta, 1993).

El drenaje ácido consiste en soluciones ácidas con elevadas concentraciones de sulfato, metales y metaloides, caracterizándose por una coloración rojiza, debida a las elevadas concentraciones de iones férricos que suele contener, cuando su origen es la oxidación de sulfuros de hierro. A la generación de drenaje ácido que se produce por la oxidación de sulfuros expuestos en residuos se le denomina drenaje ácido de roca (DAR) y cuando la oxidación de estos minerales ocurre en el interior de una mina, se le conoce como drenaje ácido de mina (DAM). Sin embargo, en la literatura es más ampliamente utilizado el término de DAM, independientemente del origen del drenaje ácido. Como una generalización en este trabajo se usará el término de DAM.

Por su carácter ácido, el DAM es un medio que facilita la dispersión química de elementos potencialmente tóxicos (EPT) y otras especies en solución, por lo que pueden alterar la calidad del agua superficial y subterránea, imposibilitando su uso con fines agrícolas y/o de consumo humano (Lottermoser, 2007).

Los EPT es un término general que incluye a todos aquellos elementos químicos (As, Ba, Be, Cd, Cr (VI), Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Tl y V) que debido a sus características y concentraciones pudieran ser tóxicos para la biota (Zúñiga, 1999; NOM-147-SEMARNAT-2004).

La importancia de la geoquímica ambiental en la minería moderna ha cobrado relevancia a partir de que se tiene un mayor conocimiento de los impactos que la minería histórica y actual, pueden tener sobre el medio ambiente, así como de los nuevos reglamentos o normas destinadas a evitar estos impactos.

Hasta la fecha, en México no se cuenta con una base de datos geoquímicos del comportamiento de los EPT en residuos minero-metalúrgicos históricos, drenaje ácido, sedimentos y agua, que haya sido obtenida sistemáticamente y que permita evaluar su impacto ambiental en plantas, animales y principalmente en seres humanos. Esta información permitiría establecer valores de referencia en la preparación de normativas y evaluaciones ambientales, mediante la identificación de áreas impactadas, y además asociar estudios hidrogeológicos con las condiciones geoquímicas de los residuos minero-metalúrgicos y el agua.

Por otra parte, la mayoría de las contribuciones de los últimos 10 años sobre evaluación del impacto ambiental de los residuos minero-metalúrgicos en México (actuales e históricos), se han focalizado en gran parte a la caracterización química, mineralógica y aplicación de normas ambientales mexicanas (NOM-141-SEMARNAT-2003, NOM-147-SEMARNAT-2004 y NOM-052-SEMARNAT-2005), para entender y predecir el comportamiento en sitios donde se dispone de muy poca información.

Por lo que, es necesario realizar la aplicación y validación de metodologías de evaluación que contribuyan al desarrollo del modelado de sistemas geoquímicos reales. Así entonces, el presente estudio tiene el objetivo de contribuir en la evaluación de sitios impactados por pasivos ambientales a través de generar información que permita ampliar el criterio de la normatividad vigente para la toma de decisiones.

1. Antecedentes geoquímicos y ambientales sobre residuos minero-metalúrgicos.

Esta investigación está enmarcada en el contexto del megaproyecto FORDECYT 190966:

“Análisis, diagnóstico y desarrollo de estrategias para el aprovechamiento sostenible de agua y energía en la industria minera, con un enfoque multidisciplinario”, donde se planteó la necesidad de desarrollar una propuesta metodológica orientada al conocimiento y entendimiento de los controles geoquímicos ambientales relacionados con el agua, que contribuyen a la movilidad y transporte de los metales contaminantes en la zona no saturada (vadosa) en sitios impactados por actividades minero-metalúrgicas.

Uno de los objetivos principales fue realizar investigación aplicada que permitiera definir las variables involucradas en el funcionamiento de los sistemas de flujo superficiales y subterráneos, para dar respuesta clara a diversas interrogantes de importancia sobre el agua en los sitios mineros.

Una de las interrogantes de interés fue identificar los factores que afectaban la calidad del agua durante su recorrido. En el caso de que las principales fuentes de abastecimiento fueran de tipo subterráneo, esta información permitiría orientar la toma de decisiones en cuanto al riesgo asociado con los contaminantes detectados, además de establecer las alternativas de manejo del recurso y prevención de la contaminación (FORDECYT, 2016).

En el contexto anterior fue importante identificar, caracterizar y evaluar las fuentes de contaminación, entre ellas las que representaban un mayor potencial de afectación a la calidad del agua en cada uno de los sitios mineros evaluados, como, por ejemplo, residuos minero-metalúrgicos históricos y aquellos relativamente recientes pero que carecen de protección o no se encuentran debidamente confinados.

A continuación, se presenta un panorama general que contextualiza la importancia de entender los procesos asociados a la movilidad y transporte de elementos tóxicos, así como el rol del modelado hidroggeoquímico para entender esta relación con el agua superficial y subterránea en regiones semiáridas con actividad minera.

1.1. Problemática ambiental de los residuos minero-metalúrgicos

La presencia de un residuo generador de DAM no controlado, es una potencial fuente de EPT para los medios circundantes (suelo, sedimentos, agua superficial y subterránea) y su impacto no sólo se relacionará con el incremento en su concentración total en suelo, sino a una mayor

biodisponibilidad y movilidad química, las cuales podrían conducir a importantes riesgos ambientales y para la salud de la población que seguramente repercutirán en la toma de decisiones relacionadas a la remediación del sitio involucrado.

En la Figura 1, se muestra una modificación al diagrama desarrollado por Vázquez-Vázquez (2012), que ilustra de manera esquemática un resumen del proceso de generación de DAM incluyendo los impactos ambientales asociados al mismo, donde se resalta la contaminación de los sedimentos, agua superficial y subterránea entre otros, como uno de los aspectos de la problemática ambiental del DAM.

El DAM se forma por oxidación natural de minerales de sulfuro metálicos, principalmente de hierro, como la pirita (FeS_2) o pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), esto da como resultado la liberación de elementos mayores, menores y traza contenidos en residuos minero-metalúrgicos. Asimismo, genera lixiviados que se caracterizan por pH ácido y altas concentraciones de sulfato, hierro y otros elementos.

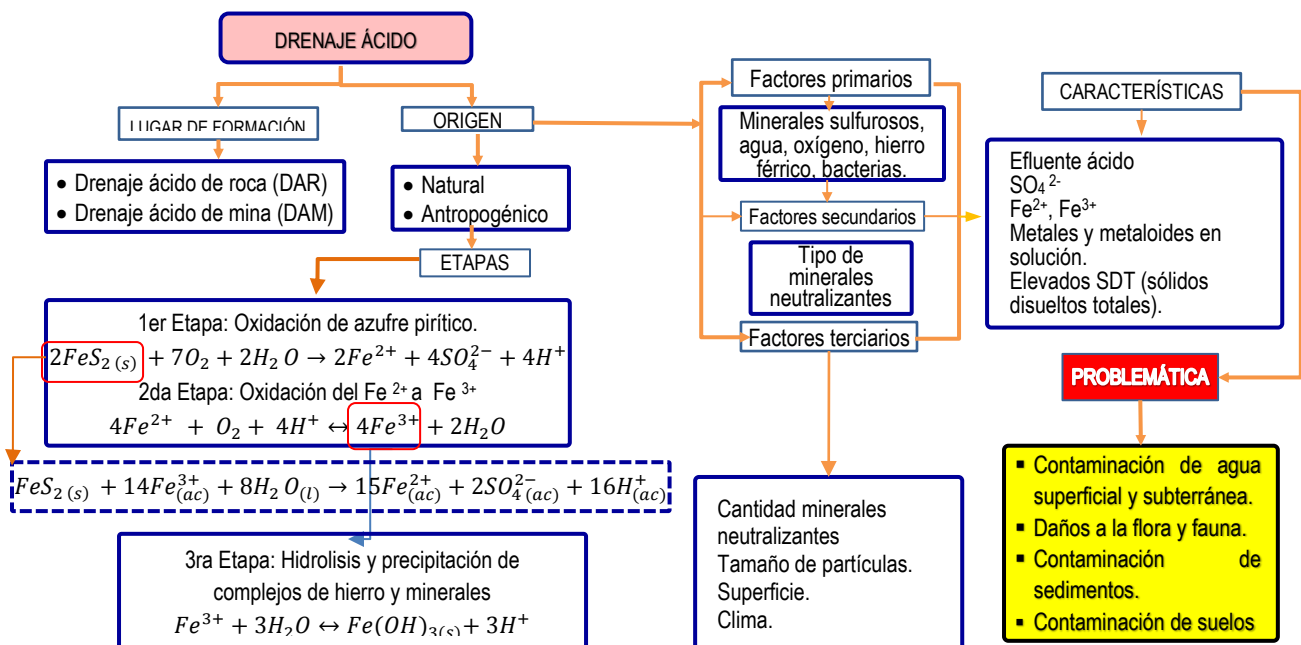


Figura 1. Diagrama esquemático del proceso de generación e impactos ambientales del drenaje ácido (modificado de Vázquez-Vázquez, 2012)

La generación de DAM en depósitos de residuos minero-metalúrgicos se controla principalmente por la cinética de oxidación de los sulfuros minerales. A su vez, la velocidad de oxidación de los sulfuros minerales y la composición de los lixiviados es dependiente de una serie de procesos; incluido el transporte de oxígeno, calor, agua, reacciones de acidificación/neutralización y actividad microbiana (Amos et al., 2015).

Por otro lado, el proceso de generación de DAM puede ocurrir de manera natural o como consecuencia de una actividad humana, cuando sulfuros que están en el subsuelo inicialmente bajo condiciones anóxicas, son expuestos a las condiciones naturales de oxidación en la superficie del terreno (Figura 2).

Además, en este proceso suceden una serie de reacciones químicas y biológicas, en las que cada sulfuro metálico presenta una cinética de oxidación diferente (Blowes et al., 2003). Los principales minerales productores de ácido son: pirita (FeS_2), pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), calcopirita (CuFeS) y arsenopirita (FeAsS), de los cuales, comúnmente la pirita (FeS_2) es el sulfuro metálico más abundante en los residuos minerales y por consiguiente, el principal responsable de la generación de DAM, por lo que su oxidación se utiliza como modelo para explicar este proceso (Dold, 2002).

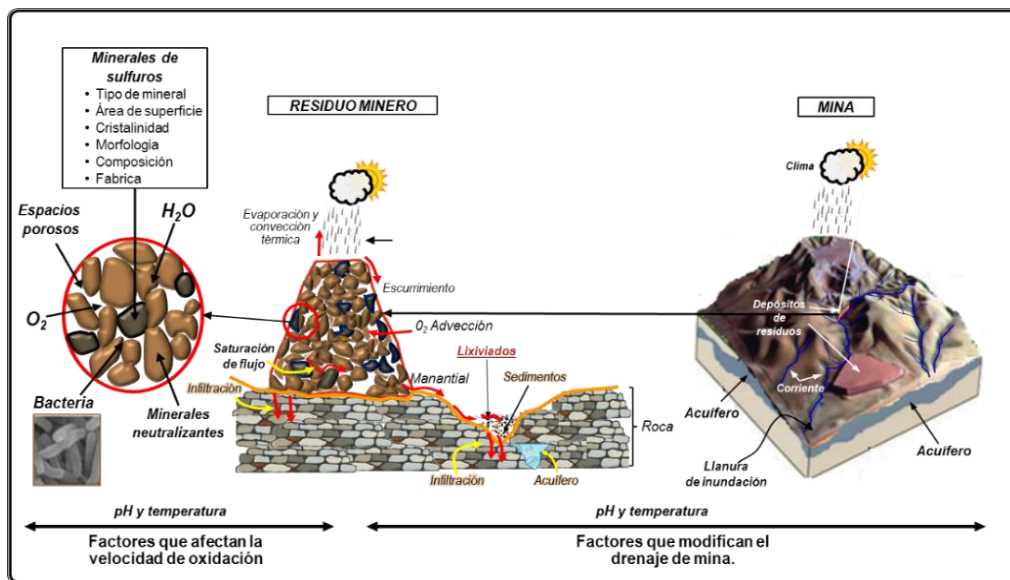
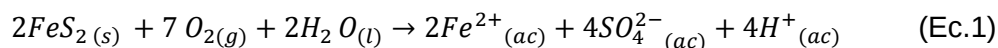


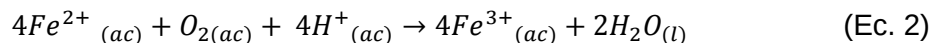
Figura 2. Modelo conceptual de la generación de drenaje ácido a partir de la actividad minero-metalúrgica (Modificado de [GARD, 2014](#)).

La oxidación de la pirita (Ec. 1) se produce cuando la superficie del mineral se expone a oxígeno molecular (O_2) y agua (H_2O) (Nordstrom, 1982):

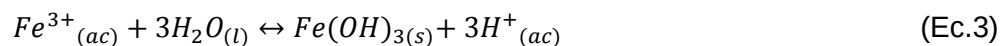


Los elementos presentes como impurezas en la estructura cristalina de la pirita son liberados durante su oxidación. La pirita es un portador común de arsénico (As) (Savage et al., 2000; Nordstrom, 2002; Paktunc et al., 2006; Paktunc, 2008) y también puede contener otros elementos traza tales como; antimonio (Sb), bismuto (Bi), cobalto (Co), cobre (Cu), níquel (Ni), oro (Au), plata (Ag), plomo (Pb), selenio (Se), telurio (Te) y zinc (Zn) (Deditius et al., 2011).

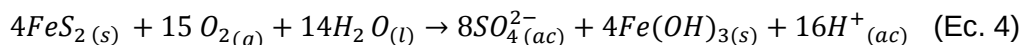
En la presencia de un exceso de O_2 el Fe (II) es, posteriormente oxidado a Fe (III) y se genera un consumo de ácido por la reducción de oxígeno, de acuerdo a lo expresado en la Ec. 2:



Los iones férricos son susceptibles de hidrolizarse produciendo un precipitado tipo hidróxido de hierro $[Fe(OH)_3]$, como se observa en la Ec. 3:



Aunque la oxidación del Fe (II) (Ec. 2) es una reacción consumidora de ácido, el proceso posterior de hidrólisis (Ec.3) del Fe (III) generado produce tres moles de H^+ . La combinación de estas reacciones produce la siguiente reacción general:



Cabe señalar que las anteriores reacciones de oxidación de piritas son ecuaciones simplificadas y no describen completamente las complejas reacciones necesarias para llegar a los productos finales de la reacción (Garrels y Thompson, 1960; Nordstrom y Southam, 1997).

Por otro lado, algo inherente a la problemática del DAM es la fuente que lo origina, en donde influye sin lugar a duda los minerales presentes en los residuos. Estos pueden provenir de la extracción ("terreros" que son depósitos generados por obras de acceso) o ser subproductos de las diferentes técnicas de beneficio del mineral económico (tales los cuales pueden ser de flotación o refinación electrolítica, residuos piro-metalúrgicos, entre otros). Lo anterior, muestra la importancia de conocer como punto de partida los minerales primarios y secundarios presentes en los sitios mineros donde se originan los residuos.

Investigadores como Jamieson et al. (2015), han realizado una identificación de los minerales primarios, típicamente encontrados en residuos mineros, mediante una caracterización mineralógica (Tabla 1), que incluye minerales que son objetivo de la actividad minera, sulfuros de metales asociados (principalmente los no económicos) y otros relacionados.

Muchos de los metales cuyas propiedades los hacen tan valiosos para la sociedad y una parte integral del entorno, se alojan en sulfuros de los depósitos de mineral donde se concentran. Los minerales formados como productos de oxidación (óxidos, carbonatos, silicatos) también pueden tener un valor económico suficiente como para constituir un interés de minado (Jambor ,1994).

Tabla 1. Minerales primarios presentes en residuos minero-metalúrgicos con potencial de generar contaminación (Jamieson, 2015).

Mineral	Fórmula química	Mineral	Fórmula química
Pirita	FeS ₂	Covelita	CoAsS
Marcasita	FeS ₂	Stibinita	Sb ₂ S ₃
Pirrotita	Fe _(1-x) S	Rejalgar	As ₄ S ₄
Calcopirita	CuFeS ₂	Willemita	Zn ₂ SiO ₄
Esfalerita	(Zn,Fe)S	Cerusita	PbCO ₃
Pentlandita	(Fe,Ni) ₉ S ₈	Uraninita	UO ₂
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	Monazita	(Ce,La,Th)PO ₄
Galena	PbS	Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Molibdenita	MoS ₂	Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Tetrahedrita-Tenantita	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃ – (Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Goethita	α-Fe ³⁺ O(OH)
Cinabrio	HgS	---	---

El objetivo de las operaciones mineras es extraer la mayor parte de metal valioso que sea económica y técnicamente posible. Inevitablemente algunos metales permanecen en la roca de desecho, con una calidad demasiado baja para ser económicamente rentable, como los relaves y/o residuos, que representan la fracción restante después del proceso de beneficio (Lottermoser, 2010; Jamieson et al., 2011).

El conocimiento de los diferentes grupos de minerales es necesario para predecir su estabilidad a largo plazo, para determinar la incorporación de elementos EPT (que varían de un mineral a otro) o como guía para un modelado geoquímico. Jamieson et al., (2015), proponen las siguientes categorías;

- i) Primarios relacionados a la etapa pre-minería (esencialmente depósitos de minerales inalterados por procesamiento) (Tabla 1),
- ii) Secundarios que se forman en una etapa post-minería (minerales post-depositacionales) (Tabla 2), y
- iii) Una tercera categoría incluye aquellos compuestos que se forman como resultado de procesamiento de minerales y tratamiento de aguas (Tabla 3). Como ejemplo de estos son; calcinas, escorias y lodos (Walker et al., 2005; Beauchemin et al., 2010; Piatak et al., 2015).

Es importante mencionar la incertidumbre del origen que hay para algunos minerales, particularmente para los productos de oxidación de sulfuro, típicamente óxidos de Fe, oxihidróxidos y sulfatos que se forman a través de la oxidación hidrotermal por procesos (hipogénicos), debido a la meteorización en la etapa pre-minera más reciente.

Tabla 2. Minerales secundarios encontrados en residuos mineros (Jamieson, 2015).

Familia	Mineral	Fórmula
Óxi-hidróxidos de hierro	Goethite	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
	Akaganeita	$\beta\text{-FeO(OH,Cl)}$
	Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeO(OH)}$
	Ferrihidrita	Normalmente $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Oxi-hidróxidos de aluminio	Gibbsite	Al(OH)_3
	Böhmite	AlO(OH)
Minerales de sulfatos	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Schwertmannite	$\text{Fe}_8\text{O}_8\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Melanterita	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	Copiapita	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
	Epsomita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	Anglesita	PbSO_4
Minerales del grupo de la jarosita	Plumbojarosita	$\text{PbFe}^{3+}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$
	Potasiojarosita	$\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
	Natrojarosita	$\text{NaFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
	Hidroniojarosita	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Arseniato	Escorodita	$\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabla 3. Selección de compuestos producidos por el procesamiento de mineral (Jamieson, 2015).

Compuestos	Fórmula	Origen
Escorodita	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Oxidación a presión de mineral de oro, tratamiento de Fe y efluentes ricos en As
Arseniato Férrico Hidratado	$\text{FeAsO}_4 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$	Oxidación a presión de mineral de oro
Arseniato-Férrico-Base Sulfato	$\text{Fe}[(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_x] \cdot w\text{H}_2\text{O}$	
Trióxido de arsénico	As_2O_3 (ej. Arsenolita sintética)	Tostación de minerales de oro ricos en As
Magnetita	$\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$	Tostación u otra oxidación de sulfuros alojados en concentrados con contenido de oro
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Procesamiento metalúrgico de minerales de sulfuro de Fe y precipitación como control de Fe en procesos metalúrgicos.
Oxi-hidróxidos de hierro	(Ej. Ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), y goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$))	Precipitación de Fe por control en procesos metalúrgicos y residuos en tratamiento de agua.
Grupo de minerales de la jarosita	$(\text{K,Na,H}_3\text{O, NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Precipitación como medio de control de Fe en procesos metalúrgicos.
Azufre elemental	S	Oxidación a presión de mineral en la producción de sulfuros
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Precipitación desde la neutralización de los residuos ácidos y el agua con cal.
Escorias, incluyendo cristales sintéticos, óxidos de metal, silicatos y metales nativos.	----	Procesamientos piro-metalúrgicos.

1.2. Movilidad de contaminantes provenientes de los residuos minero-metalúrgicos

Los escenarios geoquímico-ambientales de los residuos minero-metalúrgicos (distribución espacial, características químicas y mineralógicas, así como sus propiedades de movilizarse, entre otros) aportan información fundamental para identificar conceptualmente los procesos geoquímicos ambientales relacionados a las operaciones mineras. Lo anterior, permite plantear modelos acordes a los procesos naturales y antrópicos que ocurren en los sitios mineros y que llevan a comprender el nivel de impacto de la contaminación por EPT y así, apoyar a la toma de decisiones a los diferentes grupos de interés: sector minero, instituciones gubernamentales correspondientes y las comunidades involucradas.

Entender las reacciones químicas involucradas en la interacción agua-mineral es fundamental para establecer los factores que controlan la movilidad de los EPT. La caracterización mineralógica en detalle proporciona información para definir qué controles son fundamentales entre la lixiviación de metales y el drenaje ácido (Plumlee, 1999).

Como complemento a la caracterización mineralógica, se tienen diferentes pruebas de laboratorio: i) movilidad simulando agua meteórica (NOM-141-SEMARNAT-2003) y ii) extracciones secuenciales selectivas (Tessier et al., 1979; Dold 2003; Vázquez 2007, entre otros), que son comúnmente utilizadas para fines de exploración y estudio de especiación de elementos en sistemas como suelo, sedimentos, y más recientemente para entender el comportamiento de la movilidad de EPT en el entorno de los residuos mineros.

Las extracciones secuenciales pueden ser relacionadas con la mineralogía específica con el fin de aumentar la selectividad y la exactitud de la interpretación de datos geoquímicos ya que una extracción secuencial sirve para evaluar la potencial movilidad de EPT o para simular condiciones potenciales de movilidad.

La aplicación de pruebas cinéticas de disolución complementadas con el control de las fases disueltas, por medio de información obtenida a través de técnicas de DRX y DRX diferencial, ha permitido identificar los minerales que se disuelven en las etapas de la extracción secuencial (Dold, 2013).

Carroll et al., (1998), estudiaron la geoquímica de sedimentos para analizar las interacciones que controlan la distribución de metales traza en el sistema de drenaje de mina, para lo cual seleccionaron al zinc, cadmio y plomo (como EPT a ser evaluados) en aguas superficiales y

sedimentos (capa superficial de 5 cm) en dos pequeños arroyos del distrito minero en el valle de Mississippi, USA (Kansas-Missouri-Oklahoma). Dichos autores demostraron que el zinc se fija preferentemente en el sedimento como fases secundarias en hidróxido de zinc y hierro. El cadmio es un elemento más móvil, sin embargo, se inmoviliza en calcita solo en aguas con pH mayor a 7. El plomo es atrapado por oxi-hidróxidos de hierro y carbonatos, y es insoluble en aguas casi neutras.

Por otro lado, Espinosa et al., (2009), trabajaron en la identificación de los procesos geoquímicos que gobiernan la disponibilidad y toxicidad del arsénico, cadmio, plomo y zinc en sedimentos del río Tolimán (Zimapan, Hidalgo), impactados por residuos mineros; para lo cual realizaron una caracterización química, mineralógica y granulométrica, así como especiación química (extracción secuencial). Lo anterior, con la finalidad de conocer el comportamiento geoquímico ambiental.

Para predecir experimentalmente con precisión la movilidad de los metales traza en entornos complejos, se requiere determinar:

1. Los efectos de la competencia entre los múltiples metales y diversos iones en solución (carbonatos, sulfatos entre otros), fases de hierro, oxi-hidróxidos de hierro, manganeso, y
2. La cinética de reacción de liberación de cada metal y la captación de elementos en forma de sulfatos y otras especies secundarias oxidadas en presencia de hierro disuelto.

1.3. Modelación geoquímica-ambiental.

El primer y más importante paso en el desarrollo de un modelo geoquímico es conceptualizar el sistema o proceso de interés de una manera útil. Por sistema se refiere simplemente a la parte del universo que es relevante. Un sistema tiene una extensión, que define el modelador cuando establece las cantidades de líquidos y minerales considerados en la simulación.

Para esta investigación se establece como sistema las consecuencias de los procesos de disolución y precipitación por la interacción del agua de lluvia con: residuo minero-metalúrgico histórico, DAM, y la función de los sedimentos de arroyo como filtro natural en la fijación o liberación de los EPT al agua subterránea.

Habría que mencionar que la composición química de las aguas subterráneas está controlada por factores como la evaporación, precipitación, disolución de minerales, reacciones de oxidación-reducción y procesos de mezcla. La importancia relativa de estos factores en los

diferentes medios hidrológicos varía según la evolución de los sistemas de flujo y el entorno geológico.

Por otro lado, la geoquímica e isotopía de las aguas subterráneas son una herramienta importante para determinar su origen, dirección de flujo, tiempo de residencia y la ubicación dentro de un contexto geológico (Kharaka y Carothers, 1986; Lambert, 1991; Chaudhuri et al., 1992; Varsányi et al., 1999; Carrillo-Rivera et al., 2002).

Además, los compuestos de azufre derivados de diversas fuentes participan en la evolución geoquímica de las aguas subterráneas, por lo que los isótopos naturales del azufre ($\delta^{34}\text{S}$) ayudan a distinguir el origen de especies sulfatos en el agua superficial y subterránea (Clark y Fritz, 1997).

De entre los trabajos orientados al estudio del agua y su interacción con sus diferentes fases se puede citar los siguientes; Chebotarev (1955), estudió los cambios de composición en una solución acuosa, como resultado del flujo en un medio poroso subterráneo. Back (1961 y 1966), desarrollaron una clasificación de fases hidroquímicas. Sillen (1961) contribuyó con la aplicación de los conceptos químicos a ambientes naturales. Garrels y Thompson (1962), MacKenzie y Garrels (1966) incorporaron el enfoque del equilibrio termodinámico, mientras que Hardie y Eugster (1970) y Eugster y Jones (1979) abordaron conceptos de equilibrio extendiéndolos a ambientes hipersalinos.

Como resultado de esos trabajos, en la década de 1970 comenzó a difundirse el uso de modelos hidrogenoquímicos, en gran parte gracias a la aparición de los primeros programas de computación (códigos) que permitieron simplificar los cálculos de equilibrio y la evolución de estos códigos dio lugar al desarrollo de otros que se enlistan en la Tabla 4.

Uno de los programas de geoquímica, que es de acceso abierto y por ende el más utilizado para modelado es el PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999). Este programa es empleado con frecuencia para predecir la composición del DAM. Se basa en las reacciones entre el agua y el mineral, su aplicación ha mejorado significativamente y permite predecir la presencia de especies minerales en una muestra (Alpers y Nordstrom, 1999; Nordstrom y Campbell, 2014).

Tabla 4. Algunos programas de computación utilizados en el modelado hidrogeoquímico.

Código	Contribución	Autores
MINEQL	Es un sistema de modelado de equilibrio químico que puede utilizarse para realizar cálculos en baja temperatura (0-50°C), de baja a moderada fuerza iónica (<0.5 M) sistemas acuosos. Se basa en el uso del método NEWTON-RAPHSON	Westall et al., 1976
MINTEQ	Modelo de equilibrio químico para el cálculo de especiación de metales, equilibrios de solubilidad, sorción en aguas naturales.	Felmy et al., 1984
PHREEQC 3.0	La evolución de los códigos WATEQ (Truesdell y Jones, 1974), NETPATH (Plummer et al., 1991), son los que han permitido el desarrollo del PHREEQC 3.0 el cual se añadieron nuevas capacidades, que incluyen: • Reacciones de control cinético, • Equilibrios en: solución sólida y la fase del volumen fijo de gas. • La variación del número de sitios de intercambio o de superficie en proporción a un mineral o cinética de reacción. • Transporte por difusión o dispersión en 1D. • Transporte 1D, junto con la difusión en las zonas de estancamiento, y • Balance de isótopos en la modelización inversa.	Parkhurst y Appelo, 2013
GWB	Este código incluye modelos de transporte reactivo y de reacción. • En transporte se modela el movimiento del agua subterránea y el transporte de especies químicas disueltas por ella por advección, dispersión hidrodinámica, transferencia de calor. • El modelo de reacción incluye: Distribución de la masa disuelta entre las especies acuosas, equilibrio REDOX, modelos de actividad "Pitzer" Debye-Hückel, minerales que se mantienen en equilibrio local de líquido, así como aquellos que se disuelven y precipitan de acuerdo con las leyes de velocidad cinética, sorción sobre superficies minerales y complejación superficie, especiación, efectos de metabolismo y crecimiento microbiano.	Bethke, 2011

Los modelos hidrogeoquímicos permiten predecir la evolución de la calidad del agua en los pozos mineros a través del tiempo, minimizando así los esfuerzos para la reducción de la contaminación del agua superficial y subterráneas, previa al cierre de las operaciones mineras (Bowell, 2002).

Estos modelos requieren un análisis preciso y detallado del agua, así como información termodinámica y cinética, como datos de entrada. Datos termodinámicos, tales como constantes de formación de complejos y productos de solubilidad, que deberán de ser considerados a menudo como conjuntos de datos dentro de los programas respectivos. La descripción de reacciones controladas por superficie (adsorción, intercambio catiónico, complejación superficial) y reacciones cinéticamente controladas requiere datos de entrada adicionales (Merkel et al., 2005).

En la modelación hidrogeoquímica Ball y Nordstrom (1991), utilizaron el código WATEQ4F para aguas naturales, para drenaje ácido calcularon la distribución de las especies acuosas, actividades de iones e índices de saturación mineral, a partir de la medición de temperatura, pH

y el análisis químico de muestras de agua. Los coeficientes de actividad se pueden obtener usando la ecuación de Davies (Davies, 1962; Truesdell y Jones, 1974).

En varios trabajos se ha realizado un gran esfuerzo para incluir un amplio espectro de reacciones hidrogenoquímicas en códigos que resuelven el flujo en dos y en tres dimensiones (2D y 3D respectivamente), lo anterior por grupos de investigación que desarrollan tanto los modelos como los códigos (Walter et al., 1992; Wunderly et al., 1996; Saaltink et al., 1999 y Ayora et al., 1998).

El tema de modelado ha sido abordado también por Ramos-Arroyo et al., (2006), quienes emplearon el software PHREEQC2, con el objetivo de revisar los principales procesos geoquímicos, condiciones y factores de control al usar datos mineralógicos para la simulación.

Lo anterior ejemplifica la importancia que tiene el uso de herramientas de modelación en el entendimiento de los procesos geoquímicos ambientales y su impacto al medio ambiente. La utilidad del modelado es puesta de manifiesto cuando se evalúan situaciones complejas, ya que permite acotar modelos conceptuales robustos sobre los cuales continuar trabajando con mayor nivel de detalle y con herramientas más sofisticadas.

Enfocando la utilidad del uso de modelado geoquímico es importante mencionar que esté consiste en la aplicación de principios físico-químicos a la interpretación de sistemas hidrogenoquímicos. Esta metodología se ha desarrollado en dos aproximaciones distintas: i) Modelación inversa (o balance de masa), que utiliza datos composicionales conocidos de las aguas y las rocas con el objetivo de identificar de forma cuantitativa las reacciones geoquímicas causantes de dicha composición; y ii) Modelación directa, que parte de las condiciones iniciales conocidas sobre la composición de un sistema roca-agua, predice las características de la solución resultante de la actuación de reacciones hipotéticas (Gimeno et al., 1994).

Es importante mencionar que ambas modelaciones tienen usos y limitaciones intrínsecas que obligan a utilizarlas en las condiciones más adecuadas. Para sistemas con datos apropiados; químicos, isotópicos y mineralógicos, la modelación inversa de especiación y balance de masa proporciona el medio más directo para determinar cuantitativamente modelos de reacción geoquímica. En la Tabla 5, se resumen algunas de las investigaciones que han aportado al modelado hidrogenoquímico.

Tabla 5. Resumen de trabajos de investigación de modelación hidrogeoquímica

Investigador(es)	Trabajo/Objetivo	Aportación
Bruno y Duro, 1994	Aplicación de la modelación geoquímica predictiva a un sistema natural: El Berrocal.	Metodología de los ejercicios de predicción modelización de solubilidades y especiación solubilidades de elementos traza a partir de fases individuales asociando: • Elementos traza al ciclo de los elementos mayoritarios. • Modelos de disolución/precipitación de oxi-hidróxidos de hierro y la precipitación/disolución de la calcita.
Brown et al., 1998	Estudia el impacto a gran escala (15 km largo) al agua subterránea por una pluma de contaminación (DAR) por las actividades mineras en el acuífero regional de La cuenca de Pinal Creek, en el Estado de Arizona, USA.	Desarrolló un modelo de transporte reactivo unidimensional usando PHREEQC, analizando el transporte y procesos químicos de la pluma de contaminantes. Además determinar los usos y limitaciones de este tipo de enfoque de modelado.
Martínez-Villegas et al., 2012	Estudió un acuífero libre contaminado dentro de un área urbana afectada por la minería, para determinar la fuente de contaminación y el mecanismo de movilización.	Los resultados que se muestran representan un modelo para comprender un mecanismo altamente subestimado de retención de especies de arseniato susceptibles de dominar en ambientes ricos en calcio, como los de sedimentos calcáreos y suelos, donde el mecanismo de adsorción a los oxi-hidróxidos de hierro (III) no es el proceso dominante.
Moran-Ramírez et al., 2013	Aplica la modelación hidrogeoquímica inversa para demostrar la conexión hidráulica existente entre pares de manantiales, localizados en la parte cárstica de la Huasteca Potosina.	Se identificaron dos principales tipos de agua: una bicarbonatada cálcica, debido a interacción con rocas carbonatadas como calizas y dolomías; otro que se relaciona con un proceso de interacción agua-roca en yesos y anhidrita, que le dan un carácter sulfatado cálcica.
Hsueh-Yu Lu et al., 2014	Uso de modelos geoquímicos para evaluar la conexión hidráulica de los acuíferos: un estudio de caso de Chianan Plain, Taiwán	A través de múltiples análisis geoquímicos: • Caracterizó la química de las aguas subterráneas. • Composiciones isotópicas estables de hidrógeno, oxígeno y carbono; Y los contenidos de radiocarbono. • Utilizó los parámetros anteriores como restricciones de los modelos geoquímicos, • Examinó la conexión hidráulica entre pares de pozos posiblemente interconectados a lo largo de cuatro secciones seleccionadas. • Estableció el modelo conceptual de agua subterránea.

Para relacionar los esfuerzos de los diferentes investigadores en la modelación geoquímica-ambiental antes descrita, en este estudio se estimarán las especies involucradas en la movilidad de EPT presentes en los residuos minero-metalúrgicos que son movilizadas mediante la disolución agua-mineral, se usará principalmente la herramienta Geochemical Workbench, usando como datos de campo: pH, ORP, CE, temperatura, % oxígeno disuelto, caracterización química y mineralógica (minerales primarios y secundarios, entre otros datos).

Para esto, se seleccionaron los elementos de interés, más algunos elementos como el hierro y otros conservativos de la naturaleza por ejemplo calcio, azufre como sulfato, sodio y potasio, ya que normalmente intervienen en la especiación de otros elementos.

1.4. Actividades históricas e investigaciones en el área de estudio.

El distrito minero de Cerro de San Pedro fue descubierto originalmente por los exploradores españoles a finales del siglo XVI, cuenta con una trayectoria minera de más de 400 años, durante los cuales es posible distinguir importantes periodos de explotación minera que se resumen brevemente en la Tabla 6.

Tabla 6. Resumen de las principales actividades mineras en el sitio de estudio.

Épocas	Actividad principal	Referencia
Primera época (1592 a 1870)	• Inicio de la actividad minera en 1592 con el descubrimiento del afloramiento mineralizado de tipo bonanza Au-Ag. • Intensa actividad extractiva por minado subterráneo hasta 1663. • La producción de minerales argentíferos continuó intermitentemente y en menor escala • Uso de fundentes para el beneficio de la plata como; plomo (el cual se agregaba en su forma metálica (granalla), como soroche (galena) o como litargirio (óxido de plomo).	Laird, 1905.
Segunda época (1870 a 1925)	• En 1870 la compañía minera la Victoria y anexas logró consolidar el 80% del distrito, mientras el 20% restante se divide entre las compañías: el Barreno y anexas y San José de Cocinera. • Explotación del socavón la Victoria (origen del residuo denominado "patio Victoria", relevante para este estudio y la actualidad ha sido confinado en una celda en el patio de lixiviación de la empresa Minera San Xavier). • Explotación de mineral con altos contenidos de oro en las partes superficiales del yacimiento y en el socavón la Victoria conforme se aumentaba la profundidad disminuían los valores de oro y se incrementaban los de plata y plomo • Reportes de trazas de carbonato de cobre que eran explotados en pequeñas cantidades, además de la presencia de sulfuros metálicos como calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS), pirita (FeS_2) y esfalerita (ZnS), pero en cantidades no redituables.	Petersen et al., 2001; Studnicki-Gizbert y Schecter, 2010
Tercera época (1925 a 1948)	• En 1925 la compañía minera ASARCO (Figura 3) tomó posesión de la propiedad y construyó el tiro San Pedro (500 m de profundidad), que era sitio donde se tenía la mineralización de mayor grado de Ag, Pb, Zn y $\pm$ Cu, asociado a la del Au. • 1930 a 1948 se intensificó la producción a gran escala de minerales sulfurosos con valores de 3.2. g/t de oro, 282 g/t de plata. 4.6 % de plomo, 8.3 % de zinc y 1.9 % de cobre. En este período se produjo otra parte de los residuos del terrero denominado "Patio Victoria".	Petersen et al., 2001
Cuarta época (1948 a la actualidad)	• A partir de 1948 se siguió con la actividad minera de carácter informal. Fue durante este periodo cuando se mantuvieron en operación algunas plantas de cianuración operadas a nivel artesanal. • En el 2005 la compañía Minera San Xavier construye el proyecto minero Cerro de San Pedro, en cual inicio su operación en el 2007 para la extracción de mineral de oro y plata por medio de un proceso de minado a tajo abierto.	Razo et al., 2007; MSX, 2010

En la Figura 3 se presentan dos imágenes históricas que ejemplifican la actividad minera en la tercera época (1925), que corresponde a la operación de extracción de los sulfuros por la compañía minera Asarco, donde se pueden observar las instalaciones y el tiro de extracción.



Figura 3. Instalaciones de la “American Smelting and Refining Company” (ASARCO), que operó en Cerro de San Pedro durante la primera mitad del siglo XX (Newgold, 2019).

Razo et al. (2007) realizaron un inventario de los depósitos históricos y recientes en la microcuenca de Cerro de San Pedro y una caracterización de la peligrosidad de estos al ambiente, aplicando procedimientos normativos establecidos en la NOM-052-SEMARNAT-2005 (SEMARNAT, 2005) referidos por la NOM-141-SEMARNAT-2003 (SEMARNAT, 2003).

De los resultados del trabajo de Razo et al. (2007) se destaca lo siguiente: la identificación de 23 depósitos de residuos, señalando como principal al denominado “Patio Victoria” (RPV) por su volumen de 120,000 m³ (150,000 ton estimadas). Asimismo, reportaron datos de movilidad obtenidos mediante simulación de agua meteórica (Tabla 7), donde los valores promedio para As y Cd sobrepasaban en 4.9 y 94.6 veces, respectivamente, en orden de magnitud al LMP (As = 5 mg/L y Cd = 1 mg/L).

Tabla 7. Concentración de metales en lixiviados de la prueba de movilidad con agua meteórica simulada en muestras de residuos del Terrero Patio Victoria (Razo et al., 2007).

Elemento	Unidades	LMP	Concentración		
			Max.	Min.	Prom.
Arsénico	µg/L	5,000	77,050	6.1	24,653
Cadmio	mg/L	1	382	4.2	94.6
Mercurio	µg/L	200	5.19	< 0.1	2.04
Plomo	mg/L	5	2.9	< 0.1	---

Nota: Tamaño de la muestra (n): 6

En la Tabla 8, se muestran resultados de la capacidad de producción de DAR de muestras procedentes del residuo Patio Victoria (RPV), clasificado como generador de drenaje ácido, de acuerdo a la cuantificación ácido base obtenida por el método ABA (Razo et al., 2007). Con un valor de RPA = 0.0015 menor al criterio establecido en la NOM-141-SEMARNAT-2003 (RPA = 1.2). Es importante mencionar que en este estudio no se aporta información de la afectación de la movilidad de los elementos como el As, Cd, Pb y Zn al sistema agua superficial y subterránea.

Tabla 8. Capacidad potencial de producción de DAR (Razo et al., 2007).

Criterio	Unidades	Potencial de producción acidez		
		Máx.	Mín.	Prom.
PN	kg/Ton CaCO_3 eq.	10	0	0.6
PA	kg/Ton CaCO_3 eq.	836.1	199.1	396
PNN	kg/Ton CaCO_3 eq.	---	---	-395.5
RPA	----	---	---	0.0015
Clasificación ¹		Generador de DAR		

Nota: ¹ según NOM-141-SEMARNAT-2003., PN: Potencial neutralización, PA: Potencial de acidez, PNN: Potencial de neutralización neto, RPA: Relación de potencia de acidez. n = 6.

Un estudio reciente también sobre el RPV (Vázquez-Vázquez, 2012), que incluyó determinaciones de la concentración de EPT (As, Pb, Cd), Cu y Zn. Así como su toxicidad, para lo cual se recolectaron muestras en ocho puntos del residuo (RPV); cinco en la parte semi-confinada (deposito que cuenta con una cubierta de suelo en la parte superior y parcialmente con pared de mampostería en un flanco) y tres en la parte no confinada (depósito totalmente expuesto), en cada punto de muestreo se extrajeron núcleos de residuos de hasta 1 m de longitud, que fueron divididos en secciones considerando las variaciones visibles de coloración y textura del residuo. Cada sección se consideró como una muestra de residuo, y se obtuvieron 28 muestras.

La Tabla 9 muestra resultados del análisis de EPT realizado a dichas muestras y se observa que el Pb es el elemento de mayor concentración. Estas concentraciones se consideran anómalas para un residuo minero, más aún para un estéril de mina. Con respecto al resto de los EPT analizados, otros componentes de los residuos que merecen resaltarse por su concentración son As, Cd y Zn, mientras que el Cu presentó concentraciones bajas.

En el mismo estudio, se reportaron datos de caracterización mineralógica de los residuos mediante DRX y MEB, realizadas a las fases minerales mayores y portadoras de Pb. Donde se identificaron minerales predominantes en el siguiente orden de importancia, yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y potasiojarosita ($\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})$), ambas fases se consideran minerales secundarios comunes en residuos generadores de DAM (Blowes et al., 2003).

Tabla 9. Estadísticas descriptivas de las concentraciones totales recuperables EPT, Cu y Zn en muestras de residuos del RPV (n=28). (Vázquez-Vázquez, 2012).

Elemento	Mínimo	Máximo	Media	Mediana	Desv. estándar
(mg/kg)					
Arsénico	18	3,765	1,050	888	793
Cadmio	8	207	34	22	42
Plomo	3,574	60,146	23,101	19,210	14,125
Cobre	30	548	138	100	111
Zinc	220	2,188	931	772	595

Ortega (2012), evaluó la movilidad relativa de algunos EPT (As, Cd, y Pb) en sedimentos (S) y suelo rizosférico (SR) de especies vegetales (*A. fistulosus* y *Nama* sp) que crecen sobre el cauce del arroyo intermitente de Cerro de San Pedro y correlacionó concentraciones móviles con la cantidad bioacumulada.

La zona analizada consideró 8 sitios a lo largo de 3 km en el cauce principal del arroyo San Pedro, en los cuales se colectaron especies vegetales, suelo rizosférico y sedimentos. Lo interesante de este estudio y sin perder de vista los resultados de cada uno de los medios analizados (planta-suelo rizosférico y sedimentos), que se puede asociar al presente proyecto son los resultados obtenidos con sedimentos (identificados como AS1 a AS9).

En dichas muestras, se determinaron concentraciones de EPT específicamente de As, Cd y Pb, aplicando cinco protocolos de movilidad relativa que están relacionadas con:

- a) Las fracciones bioaccesibles.
- b) Las fracciones intercambiables catiónicamente.
- c) Las fracciones de As intercambiables aniónicamente.
- d) Las fracciones que pueden movilizarse por el contacto con agua meteórica
- e) La movilidad de EPT en presencia de una solución sintética con ácidos orgánicos de bajo peso molecular en suelo rizosférico.

Los resultados obtenidos en muestras de sedimentos (Tabla 10), son el resumen de las contracciones totales de As, Cd y Pb.

Tabla 10. Concentraciones totales de As, Cd y Pb en mg/kg (Ortega, 2012).

Elem. Químico.	Concentración total mg/kg		Punto de muestreo y coordenadas asociados a los:	
	Máx	Min	Valores máx.	Valores mín.
Arsénico [As]	1004	200	AS4 (22°12'48.6"N-100°48'23.3"O) - AS6 (22°12'31"N-100°48'29"O)	AS1 (22° 12'56.6"N-100°47'49.4"O)
Cadmio [Cd]	89.2	12	AS5 (22°12'31"N-100° 48'25.6"O), AS6 (22°12'31"N-100°48'29"O)	AS1 (22°12'56.6"N-100°47'49.4"O)
Plomo [Pb]	7675	1555	AS4 (22°12'48.6"N-100°48'23.3"O), AS5 (22°12'31"N-00°48'25.6"O)	AS9 (22°12'38.4"N-00°48'25.7"O)

Destacan los valores de As, Cd y Pb, colectados en suelo en las inmediaciones del arroyo de Cerro de San Pedro, con cantidades que superan los límites máximos permisibles (LMP) de acuerdo con la NOM-147-SEMARNAT-2003 (es importante mencionar que esta nos es una norma que aplique a sedimentos, solo es una comparación con un valor de referencia). El arsénico supera desde nueve hasta más de 46 veces el LMP para suelo de uso agrícola/residencial, el cadmio hasta casi seis veces, y el plomo de tres hasta más de 18 veces.

Los estudios de Vázquez-Vázquez (2012) y Ortega (2012), contribuyen a la caracterización del sitio (pasivo ambiental histórico de Cerro de San Pedro) y de los diferentes medios (residuos, suelo y sedimento), en ambos estudios se realizó una comparación con la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004, en donde se establecen las especificaciones para remediación de suelos contaminados a través de los Criterios de Referencia total (CRt), para los elementos como; As, Cd y Pb en su modalidad de uso Residencial/Agrícola/Comercial. Sin embargo, estos valores no son los adecuados para establecer dicha comparación con residuos minero-metalúrgicos.

Por otro lado, en materia de sedimentos de arroyo en nuestro país no se cuenta con una norma de referencia, que permita una comparación de los elementos EPT y su impacto al ambiente. Asimismo, las normativas internacionales para sedimentos vigentes en Canadá (guías calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática, siglas en ingles SQGs) y Estados Unidos de América (Niveles de detección regional, siglas en ingles RSLs) consideran un enfoque basado en riesgo, con el fin de proteger a las poblaciones de especies residentes en los cauces y sus márgenes.

La Comunidad Europea (CE) ha generado una base importante de evaluación de los sedimentos (FOREGS), no obstante, y con las limitaciones del caso, podrían ser utilizadas como referencia, en conjunto con datos de otros sitios nacionales y/o internacionales con condiciones similares (regiones semiáridas).

1.5. Estudios realizados en regiones semiáridas.

La zona de estudio se encuentra en una región semiárida, es decir, una zona de transición entre los desiertos áridos y los cinturones subhúmedos, donde los factores de control son la precipitación anual claramente baja (principalmente en eventos episódicos de alta intensidad), las temperaturas extremas y la evaporación (Burdon, 1998).

Estudios en zonas de características similares a nivel mundial, incluyen el distrito minero Cartagena-La Unión en España, Arizona en los Estados Unidos y la zona centro-norte de Chile (Navarro et al., 2008; García Lorenzo et al., 2012; Hayes et al., 2012; Espejo et al., 2012).

En México, la región semiárida se ubica en la parte central del país donde existen varias zonas mineras de gran importancia con actividades desarrolladas a lo largo de los siglos y, de hecho, existen algunos informes sobre la contaminación de diferentes magnitudes que allí se han producido (Castro-Larragoitia et al., 1997; Razo et al., 2004; Gómez-Álvarez et al., 2011). Por ejemplo, en Zimapán en el estado de Hidalgo (Espinosa et al., 2009), en el desierto de Sonora (Gómez-Álvarez et al., 2011) y Xichú en el estado de Guanajuato (Carrillo-Chávez et al., 2014).

Debido a una larga historia minera, muchas zonas semiáridas del norte de México presentan grandes depósitos de desechos históricos de minas (Carrillo-Chávez et al., 2003; Razo et al., 2007; Castro-Larragoitia et al., 1997; Castro-Larragoitia et al., 2013) que merecen atención porque no han sido protegidos contra los agentes de intemperismo (como resultado, se han dispersado a diferentes distancias) y porque contienen altas concentraciones de elementos tóxicos, que a menudo se movilizan por efecto de generación de drenaje ácido de mina (DAM).

Estos residuos se han depositado en las orillas de arroyos y ríos donde la dispersividad aumenta significativamente (Smith y Huyck, 1999). Se han realizado varios estudios en CSP para describir su historia ambiental (Martínez, 2012), para evaluar la fisiología de las especies vegetales que crecen en los sitios mineros impactados (Rodríguez, 2013), para caracterizar los depósitos de desechos antiguos de la mina y para evaluar su impacto en el suelo (Razo et al., 2007; Rodríguez, 2011; Vázquez-Vázquez, 2012).

La investigación actual sobre el comportamiento ambiental de contaminantes inorgánicos está centrada principalmente en su naturaleza peligrosa, la amenaza que representan para los organismos vivos y su impacto negativo en la calidad del agua y los recursos del suelo.

El arsénico, cadmio, plomo y el zinc son contaminantes inorgánicos de especial relevancia debido a su toxicidad conocida y, en algunos casos, a su naturaleza venenosa y carcinogénica.

En este sentido, se ha prestado especial atención a la dispersión de estos elementos de la zona minera en el distrito Cerro de San Pedro.

1.6 Justificación y objetivos

1.6.1 Justificación.

Los depósitos minerales están localizados en sitios fijos. Por lo tanto, no es posible elegir las características biológicas o químicas del escenario ambiental, así como las condiciones del régimen de flujo superficial y subterráneo en donde se construirá una operación minera, ni la composición mineral o leyes del yacimiento. Todos estos factores influyen en el diseño final y dimensión de la operación, pero también determinan los tipos y magnitudes de los impactos ambientales asociados a cada una de las etapas durante la instalación, desarrollo y cierre.

Es importante identificar la movilidad de los EPT, para evaluar el impacto de estos al ecosistema ya que la contaminación derivada de residuos minero-metalúrgicos, tiene como destino principal los medios receptores inmediatos como suelo, sedimento y agua, lo cual se potencializa cuando existen acuíferos cercanos. Para entender esta problemática se puede recurrir al modelado, por lo que es importante formular un modelo conceptual del problema antes de construir o implementar un modelo geoquímico-matemático computacional (White, 2003b).

La mayoría de los esfuerzos de modelado de aguas subterráneas están encaminados a la predicción de condiciones futuras a partir de una acción propuesta, siendo de gran utilidad en la generación de marcos de políticas regulatorias de aprovechamiento de aguas subterráneas. También pueden ser utilizados como medios de interpretación en estudio de sistemas dinámicos y en análisis geo-hidrológicos hipotéticos (Anderson y Woessner, 1992).

En México recientemente han sido reportados numerosos casos de contaminación ambiental generados por el mal manejo de residuos mineros, que eventualmente han afectado suelos, áreas agrícolas, aguas, sedimentos, fauna y flora terrestre, así como la salud humana (Lizárraga-Mendiola, 2014; Mussali-Galante et al., 2012; Mireles et al., 2012; Marmolejo-Rodríguez et al., 2011; Meza-Figueroa et al., 2009; Armienta et al., 2008; Ongley et al., 2007; Gutiérrez-Ruiz et al., 2007; Carillo-Chavez et al., 2006; Romero et al., 2006; Puga et al., 2006; Razo et al., 2004; García-Meza et al., 2004; Carrillo-Chávez et al., 2003; Shumilin et al., 2000; Castro-Larragoitia et al., 1997).

En cuanto al ámbito local, se tienen operaciones mineras históricas y actuales en la localidad de Cerro de San Pedro, Municipio de San Luis Potosí que por su ubicación geográfica,

características fisiográficas y geo-hidrológicas están relacionadas con el valle de San Luis Potosí a través de la cuenca presa de San José, que pertenece al acuífero administrativo 2411 denominado “San Luis Potosí”. Las características de esta área constituyen una zona de recarga local al agua superficial y subterránea, por lo que una movilización de EPT al subsuelo constituyen un riesgo a la calidad del recurso y como tal al sistema acuífero regional.

1.6.2. Objetivo general.

Investigar la distribución y comportamiento de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en las diferentes fases minerales asociadas con residuos minero-metalúrgicos antiguos, sedimentos de arroyo y agua subterránea, para establecer su efecto en la calidad del agua subterránea.

1.6.3. Objetivos específicos

- a) Identificar el impacto de la disolución de los minerales primarios y secundarios de interés geoquímico-ambiental en la calidad del agua subterránea.
- b) Estudiar el nivel de contaminación de los EPT seleccionados en los sedimentos de arroyo estableciendo su distribución espacial en la zona de estudio.
- c) Establecer la correlación geoquímica-ambiental usando la metodología de extracción secuencial selectiva acorde a la caracterización mineralógica y aplicar herramientas de modelación para identificar potencial impacto en el agua subterránea.

1.7. Hipótesis de investigación.

La calidad del agua subterránea será modificada por las interacciones (disolución-precipitación) entre minerales primarios, secundarios presentes en los residuos minero-metalúrgicos antiguos. Que a partir del contacto con el agua de lluvia se genera DAM, provocando la movilidad de los EPT, y a través del proceso de infiltración impacta al sedimento de arroyo y potencialmente los reservorios de agua subterránea.

2. Características físicas y ambientales del área de estudio.

Esta investigación está desarrollada en el área de estudio comprendida principalmente por la trayectoria del cauce principal del arroyo San Pedro dentro de la microcuenca de Cerro de San Pedro (MCSP) y su descarga en el valle de San Luis Potosí circunscrita en distrito minero de Cerro de San Pedro. A continuación, se describe el contexto físico y ambiental.

2.1. Localización.

El área de estudio está incluida en la porción oriental de la Provincia Fisiográfica conocida como Mesa del Centro, aproximadamente 420 km al norte de la Ciudad de México y aproximadamente a 19.5 km de la ciudad de San Luis Potosí (Figura 4).

2.2. Clima.

El clima es uno de los factores que influyen directamente en la generación del drenaje ácido, generalmente acelerando el proceso de intemperismo. Para este estudio se recopilieron datos de: precipitación y temperatura.

La información se obtuvo de bases históricas y recientes de dependencias como la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) o Servicio Meteorológico Nacional (SMN), se usó la clasificación de climas de Köppen para los datos de la región.

Se estableció el análisis de la normal climatológica (temperatura y precipitación) en un período de los últimos 29 años en las estaciones climatológicas pertenecientes al sistema nacional de monitoreo más próximas al área de estudio; la primera localizada en la escuela de agronomía (No. 24155) y la segunda en la cabecera municipal de Soledad de Graciano Sánchez (No 24081), ambas en el mismo municipio.

LOCALIZACIÓN

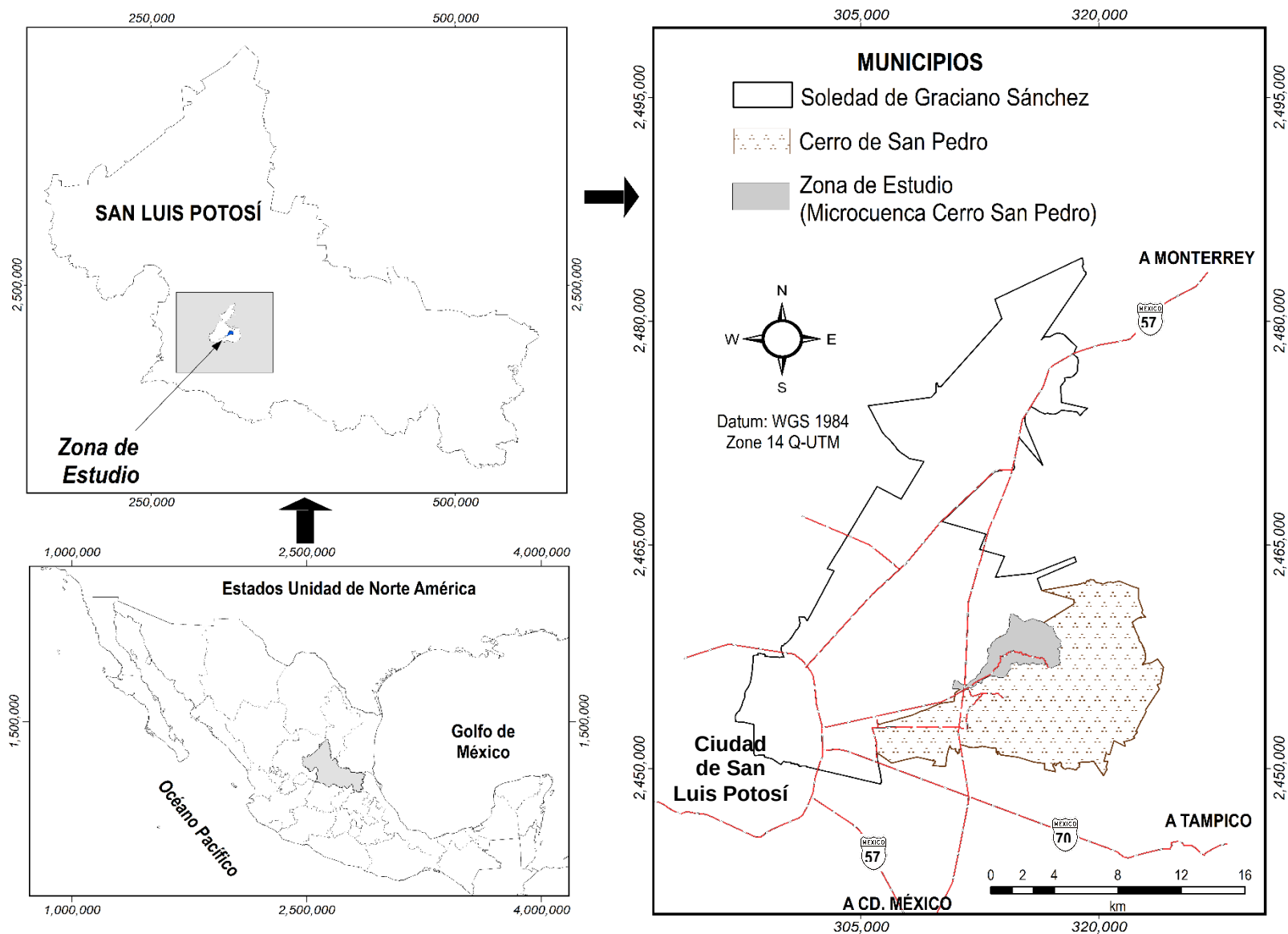


Figura 4. Mapa de localización del área de estudio, Cerro de San Pedro, San Luis Potosí.

El área de estudio tiene condiciones semiáridas, el clima predominante según la clasificación de Köppen, modificado por García (1990), corresponde al grupo de climas tipo B (Seco) específicamente BSokw, un clima árido templado. La temperatura media anual oscila entre 12 °C y 18 °C, las temperaturas en el mes más frío se encuentran entre -3 °C y 18 °C, y la temperatura del mes más cálido es inferior a 22 °C. Tiene lluvia en verano y un porcentaje de lluvia invernal del 5 al 10.2 % del total anual; la precipitación media oscila entre 300 a 400 mm (García, 2004).

Las condiciones climáticas de temperatura y precipitación en el periodo 1981 a 2010 para el área de estudio se analizan considerando el promedio de los datos de las dos estaciones climatológicas más cercanas (Figura 5). Una localizada en el poblado de Soledad de Graciano Sánchez (No. 24081) y la otra en la escuela de Agronomía (No. 24155) ambas en el municipio del mismo nombre.) El período **abril a octubre** muestra rangos de temperatura de 19.25 °C y 21.3°C, en cuanto a la precipitación es 25.55 mm a 53.9 mm. Mientras que para el período **noviembre-marzo** la temperatura presenta un descenso que va de 13.2 °C a 16.85 °C y un rango de precipitación de 6.05 mm a 16.65 mm.

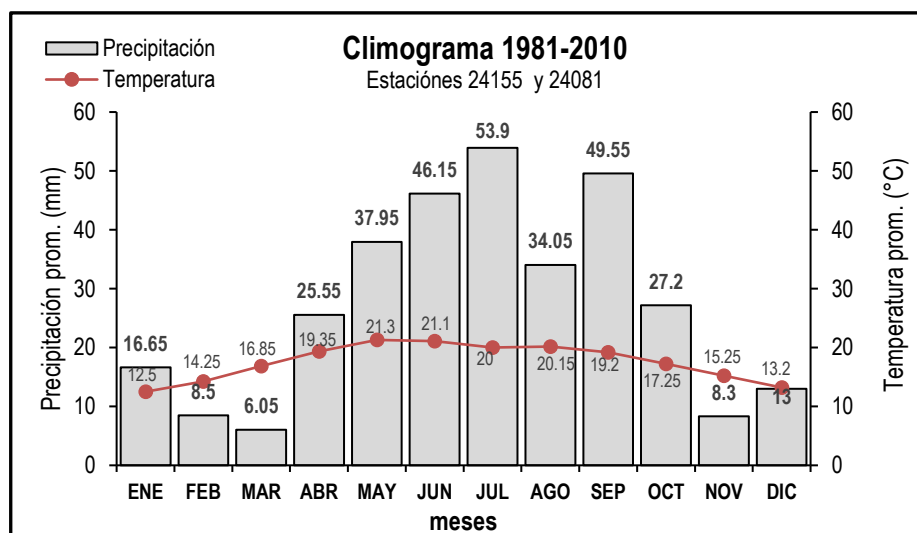


Figura 5. Climogramas del área de estudios de las estaciones meteorológicas:. (INEGI, 2015)

La variabilidad de la temperatura está asociada a que en los meses de noviembre, diciembre y enero se presentan de 20 a 40 días anuales de heladas, mientras que la temporada de lluvias es principalmente en el mes de junio asociado a la presencia de fenómenos meteorológicos (huracanes) con una precipitación promedio de 300 mm, aunque el promedio anual de precipitación es de 470 mm (SMN, 2015)

En el caso específico del área de estudio se obtuvieron datos de estaciones climatológicas (MSX-CSP1 y MSX-CSP2) instaladas en el sitio (Minera San Xavier). En la Figura 6 se

presentan los climogramas que están relacionados directamente a los procesos geoambientales que ocurren en la microcuenca, como; el intemperismo (erosión) y la dispersión fluvial de EPT.

Las condiciones climáticas de temperatura y precipitación en el período 2013 a 2015 mostraron valores promedio para el periodo **marzo a diciembre** con rangos de temperatura de 12.9°C a 18.6°C y una precipitación de 29.2 mm a 78.4 mm, mientras que para los meses de **enero y abril** los rangos de temperatura fueron de 12.3 °C a 19.3 °C y la precipitación de 11.8 mm a 14.2 mm. Para el caso del mes de febrero la temperatura es de 15.6 °C y en cuanto a la precipitación se tienen un dato de 0.49 mm por la falta de registro.

Como se puede observar del comportamiento del clima entre la región (estaciones de municipios cercanos) tiene una diferencia significativa en relación al área de estudio.

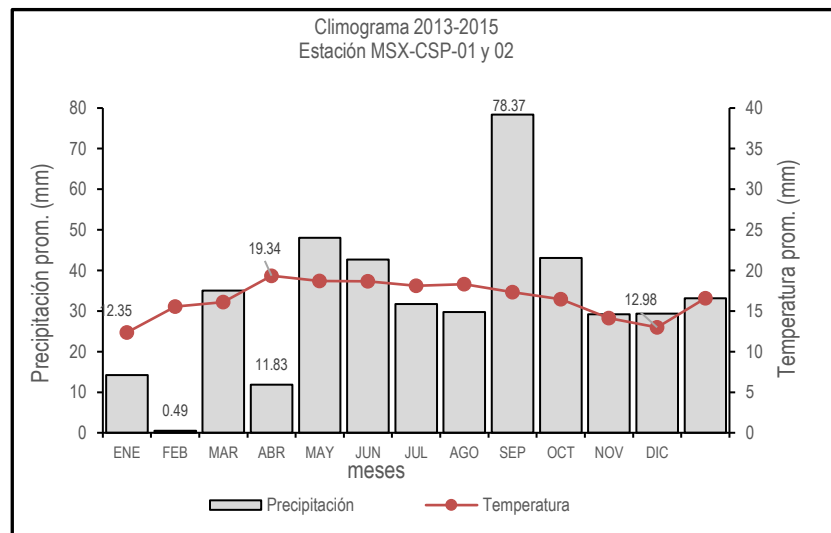


Figura 6. Climograma del área de estudio.

2.3. Hidrología.

Las corrientes de agua superficial (intermitentes y/o perenes) son un factor modelador del relieve (antiguo y actual) que influye directamente en los diferentes componentes dentro y fuera de las cuencas, ya que estas son los conductos de transporte de volúmenes importantes de agua y acarreo de sedimentos.

En el sitio existe la presencia de depósitos de materiales como residuos, terreros y escorias que al estar en contacto con flujos de agua (corrientes superficiales) potencializan la movilidad y dispersión de los EPT, por lo que se construyó un mapa donde se representan las corrientes superficiales (Figura 7) y los residuos minero-metalúrgicos usando la información de instituciones como el INEGI, aunado al uso del Simulador de Flujos de Agua de Cuencas Hidrográficas

(SIALT) y la base de datos del Servicio Geológico Mexicano (SGM), así como trabajos de investigación de la UASLP (2009).

El área de estudio se localiza en la Región Hidrológica El Salado (RH-37), dentro de la Cuenca San José Presa-Los Pilares y otros (el nombre general es RH37Gb, INEGI, (2017)) y tiene un área de aproximadamente 172 km², con un patrón dendrítico que está clasificada como de tipo endorreico (Figura 7).

En esta zona se identifican escurrimientos de tipo efímero e intermitente de carácter torrencial, pendientes del terreno con valores de 6 a 15°, encontrando en algunas ocasiones valores entre 15 y 30°, orden de corrientes de entre 3 y 4, drenaje de tipo dendrítico a sub-dendrítico, que se modifica a paralelo en la zona de pie de monte y planicie.

Por otro lado, la microcuenca de Cerro de San Pedro (MCSP) tiene una corriente principal intermitente (arroyo San Pedro) con una trayectoria de 12 km de Oeste a Este. A partir de la delimitación del parteagua en su altitud de 2241 msnm lado Oeste, hasta la altitud de 1911 msnm lado aguas abajo con un recorrido de 9.5 km. En este punto continua su recorrido el arroyo sobre el valle de San Luis Potosí con una trayectoria sinuosa de 2.49 km (área receptora de sedimentos) hasta perderse en terrenos de uso agrícola de temporal.

Es importante mencionar que aguas arriba en la microcuenca hay un pequeño embalse denominado presa Los Méndez (<1000 m³). La movilidad y dispersión de los sedimentos en la microcuenca generalmente se produce por la escorrentía de tormentas de verano de alta intensidad típica de zonas semiáridas.

La MCSP de acuerdo con Rodríguez (2014), describe que el coeficiente de compacidad corresponde con una forma oval-oblonga a rectangular-oblonga, con una relación de elongación alargada, una pendiente media 25.68 % y en el cauce del 3.82 %; esto implica que la concentración de la escorrentía hacia el cauce principal en las microcuencas será rápida, aunque, esta pudiera retardarse respecto a los puntos hidrológicos más alejados de la salida y provocar brusquedad en la crecida del caudal.

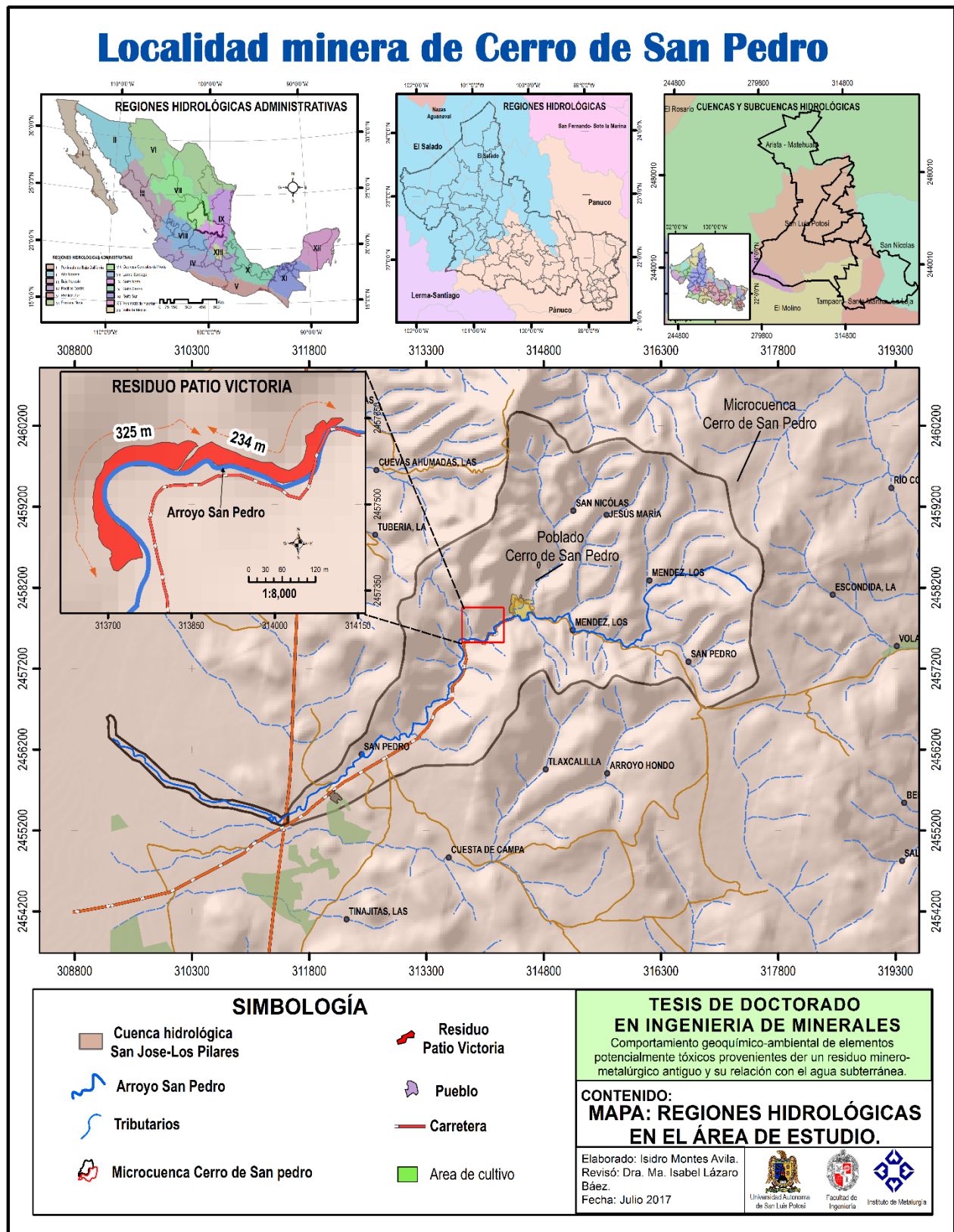


Figura 7. Mapa de la región hidrológica del área de estudio (modificado de INEGI, 2017).

Su relieve se clasifica como fuertemente accidentado, lo que favorece una mayor velocidad de la escorrentía y produce a su vez una respuesta más rápida a la precipitación, aumentando así los caudales máximos y el transporte de sedimentos (Tabla 11).

Tabla 11. Caracterización de la microcuenca de Cerro de San Pedro (Rodríguez, 2014).

Parámetros generales		
Perímetro	29.1	km
Área	18.7	km ²
Longitud	11.4	km
Longitud del cauce principal	12	km
Parámetros de la forma		
Coefficiente de compacidad	1.9	---
Relación de elongación	0.43	---
Parámetros del relieve		
Altitud media	2058.75	msnm
Pendiente media	25.68	%
Pendiente media del cauce principal	3.82	%
Integral hipsométrica	42.95	%
Parámetro de red hidrográfica		
Tiempos de concentración (Kipich)	1.58	horas
Tipos de corrientes	Intermitente	---
Ordenes de corrientes	4	---
Patrones de drenaje	Dendrítico	---
Densidad de drenaje	2.51	km/km ²

2.4. Uso de suelos, vegetación y edafología.

En este apartado se usó la carta temática F14-A84 a partir de la escala 1:100,000 disponible por el INEGI, que se ajustó a la escala de trabajo 1:45,000. La descripción se hace tomando como referencia la forma de la cuenca, dirección de la corriente principal (aguas arriba a aguas abajo) y altura (cotas topográficas “msnm”). El sentido de la cuenca es de Este a Oeste.

Uso del suelo y vegetación. El uso de suelo y de vegetación predominantes en el sitio se muestra en la Figura 8. El principal uso en el área de estudio es agricultura secundaria arbustiva de pastizal natural y matorral desértico rosetófilo, presentado una escasa actividad agrícola y predominando en mayor proporción la actividad antrópica (minería y pastoreo de especies menores). A continuación, se describen brevemente las principales características de cada uno de los diferentes tipos de vegetación:

Matorral desértico rosetófilo, En la cuenca de estudio se encuentra distribuido en la parte central y tiene un área de cobertura de 12.06 km² (86.40 %). Posee especies arbustivas de hojas

alargada y estrechas agrupadas a manera de rosetas; el suelo que sustenta este tipo de vegetación es poco profundo e interrumpido por salientes de roca y poseen un alto contenido de materia orgánica, las especies que destacan son lechuguilla (*Agavelechuguilla*), palma samandoca (*Yucca carnerosana*), candelilla (*Euphorbia antisiphilitica*), guayule (*Parthenium argentatum*) (Rzedowsky, 1961).

Agricultura secundaria arbustiva de pastizal natural: En la cuenca de estudio se encuentra distribuido en el área más elevada al oeste y tiene un área de cobertura de 0.74 km² (5.3 %). Es producto de la eliminación o alteración, por factores humanos o naturales, de un tipo de vegetación, y como resultado se obtiene una comunidad vegetal diferente a la original con una composición y estructura florística heterogénea; de manera análoga el pastizal inducido surge a partir del desmonte de cualquier tipo de vegetación y se caracteriza por especies gramíneas, puede ser consecuencia de sobre pastoreo o fuegos periódicos (INEGI, 2015b).

Vegetación secundaria arbustiva de material desértico micrófilo: En la cuenca de estudio se encuentra distribuido aguas abajo al este y tiene un área de cobertura de 0.64 km² (4.61 %). Se caracteriza por la presencia de comunidades vegetales que responden a elementos de disturbio o cambio, modificando su estructura y composición florística de manera muy heterogénea (INEGI, 2015a). Las especies que se destacan son mezquite (*Prosopis juliflora*), maguey (*Agave atrovirens*) y nopal (*Opuntia*) (Rzedowsky, 1961).

Matorral crausicale: En la cuenca de estudio se encuentra distribuido aguas abajo al este y tiene un área de cobertura de 0.36 km² (2.5 %). Se desarrolla principalmente en laderas de cerros riolíticos y sobre abanicos aluviales en la base de estos, donde los suelos preferentemente son someros, arenosos y ligeramente ácidos. El tipo de vegetación es generalmente utilizada para el pastoreo, y las especies distintivas de este tipo de vegetación son *Flourensia cernua*, *Koeberlinia spinosa* y *Opuntia leptocaulis* (Rzedowsky, 1961).

Matorral desértico microfilo: En la cuenca de estudio se encuentra distribuido aguas abajo al este al final de la cuenca y tiene un área de cobertura de 0.16 km² (1.2 %). Corresponde a comunidades arbustivas subarbóreas de hoja pequeña, se caracterizan por presentar ramificaciones desde la base del tallo y cerca de la superficie del suelo, generalmente son inferiores a 4 m, su distribución se limita a zonas áridas y semiáridas (INEGI, 2015a).

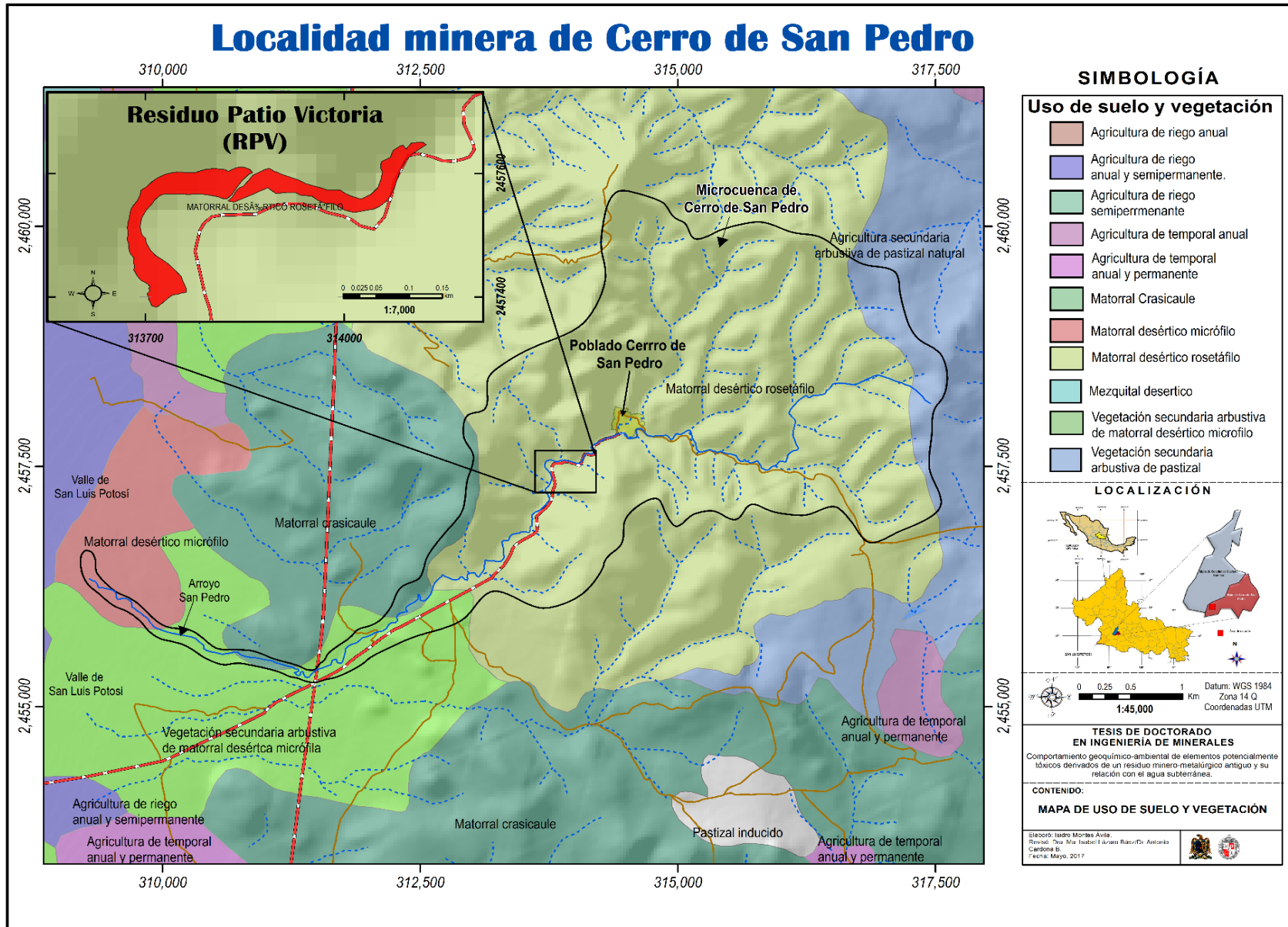


Figura 8. Mapa de uso de suelo y vegetación (modificado de INEGI, 2017).

Edafología: De acuerdo a la base referencial Mundial (WRB, por sus siglas en inglés), serie II para suelos en su versión 2014, en el área de estudio se encuentran tres unidades edafológicas, como se muestra en la Figura 9.

En la porción oeste aguas arriba la unidad edafológica principal que es un leptosol cálcico líptico con una unidad secundaria leptosol cálcico rénzico con textura arcillosa (/2R) (Nomenclatura LPcal+LPcarz/2R) y en segundo orden es la leptosol líptico+leptosol mólico (Nomenclatura LPli+LPmo/2R), y por ultimo al extremo este, aguas abajo, un durisol álbico endo-pétrico+fluvisol éutrico (Nomenclatura DUpln+FLeu/2). A continuación, se hace una descripción de las unidades edafológicas usando la WRB (2008).

Leptosol cálcico, horizonte en el cual se ha acumulado carbonato de calcio secundario (CaCO_3) en forma difusa (el carbonato de calcio aparece como impregnación de la matriz o en forma de partículas finas de calcita de <1 mm, dispersadas en la matriz) o como concentraciones discontinuas (venas, pseudomicelios, revestimientos, nódulos blandos y/o duros).

Leptosol lítico, son suelos muy someros y débilmente desarrollados sobre roca continua de materiales no consolidados con menos de 20% (en volumen) de tierra fina y extremadamente gravillosos y/o pedregosos. Son azonales en regiones montañosas. Tierras con altitud media alta de topografía disectada y fuertemente erosionada. La unidad secundaria es de características mólicas, con textura media pedregosa.

Durisoles son suelos asociados a superficies antiguas en ambientes áridos y semiáridos, son someros a moderadamente profundos, libres de drenaje con sílice secundaria endurecida (SiO_2) en el primer metro, el material parental es rico en sílice, conformado principalmente por depósitos aluviales y coluviales de cualquier textura.

El horizonte álbico es superficial de color claro del cual se han removido arcillas y óxidos de hierro libres. También presenta evidencias de condiciones reductoras. Su calificador es el horizonte endopétrico por su cementación y endurecimiento.

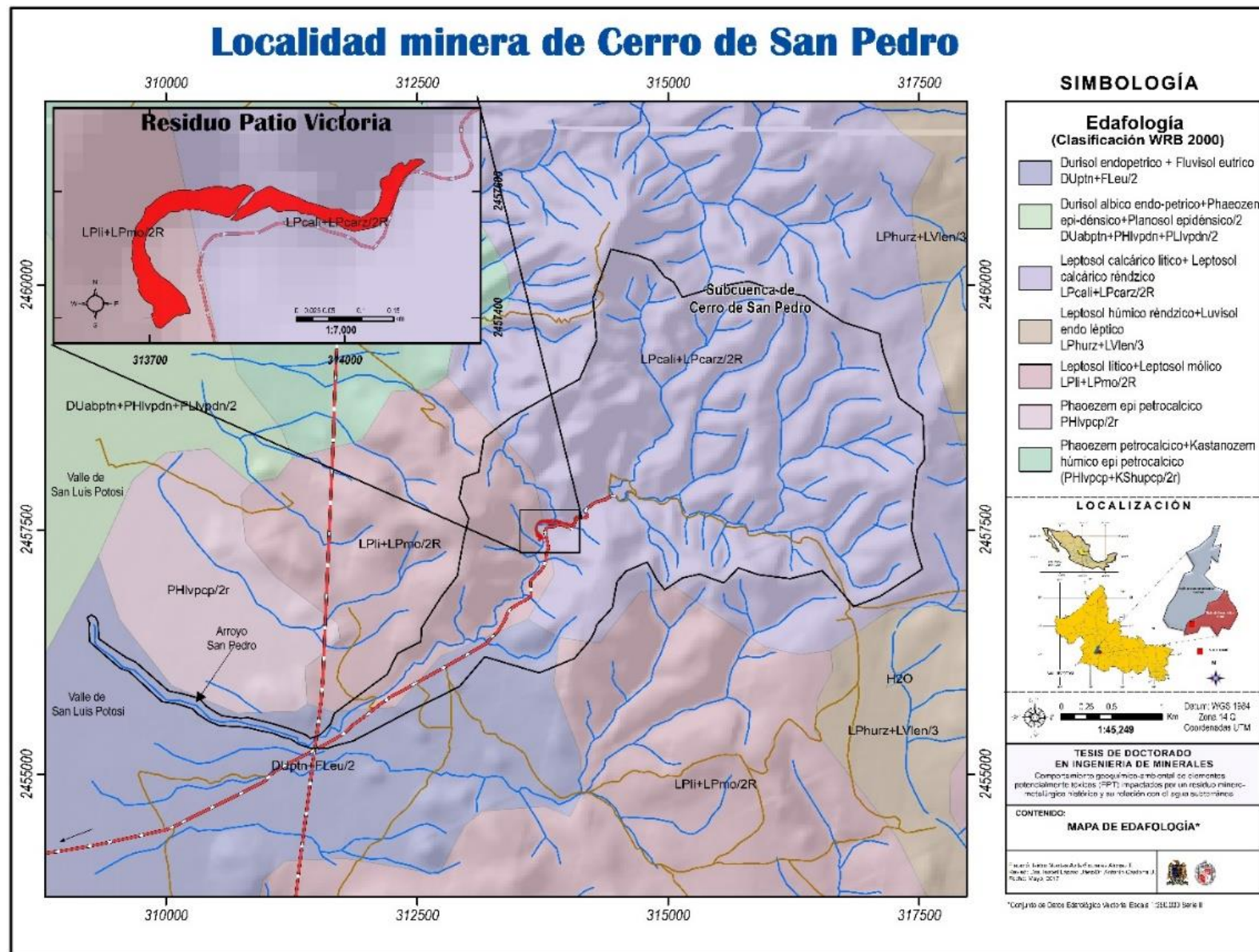


Figura 9. Mapa edafológico (modificado de INEGI, 2017)

2.5. Población humana.

Indudablemente la población es un componente fundamental en los sitios donde se desarrollan las actividades mineras, por lo que se realiza una descripción de este elemento con el objetivo de tener un panorama de los impactos benéficos y adversos a los que se exponen los habitantes en la zona de estudio.

De acuerdo con el Panorama sociodemográfico de San Luis Potosí 2015, que integra, a manera de síntesis, datos relevantes para conocer las características demográficas, sociales y económicas básicas de la población y las viviendas de Cerro de San Pedro.

La población total del municipio es de 4,535 habitantes (representan el 0.2 % de la población estatal), de los cuales 2,417 son hombres (50.3 %) y 2,118 son mujeres (49.7 %). Lo anterior tiene una densidad de población del 22.1 habitantes por km² en una superficie del 0.2% del territorio estatal (Figura 10a).

Los pobladores habitan 1,128 viviendas particulares (0.2% del total estatal), con un promedio de 4 ocupantes y uno por cuarto. Las edificaciones son de materiales de construcción precarios, el 0.5 % en techos, 1.1 % en paredes y el 5.5 % son de piso de tierra.

En la Figura 10b se presenta la disponibilidad de servicios: 63.8 % con agua entubada, 93.7 % con drenaje, 94.1% con servicio de sanitario y el 94.7 % con energía eléctrica (INEGI, 2015).

Considerando lo antes descrito, desde la perspectiva de los pobladores que habitan la cabecera municipal y su fuerte vinculación a las actividades mineras antiguas y actuales, es importante aportar información objetiva de esta coexistencia socioeconómica-ambiental en tiempo y espacio que contribuya en el contexto de los riegos a la salud y ecológico.

Por lo cual los impactos potenciales al ecosistema en regiones semiáridas y principalmente aquellos que afectan a la calidad del agua tienen que ser entendidos a partir de los procesos de movilización de EPT.

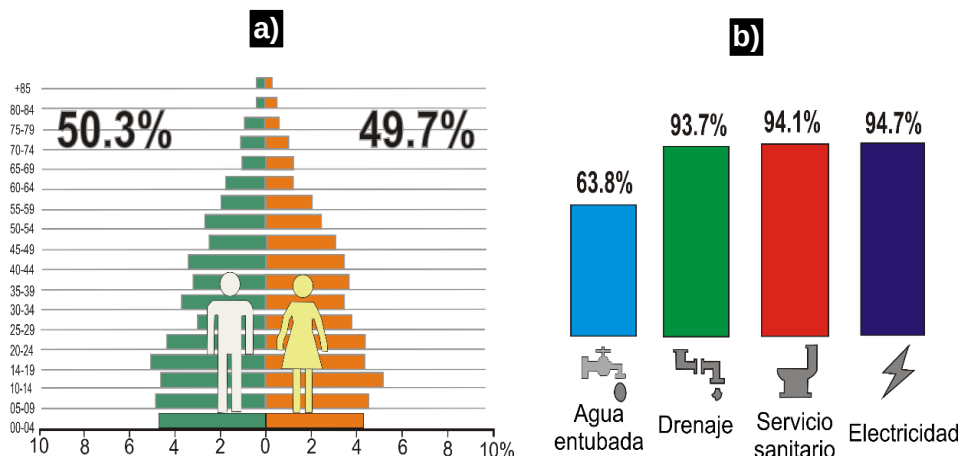


Figura 10. Datos relevantes de la población del Municipio de Cerro de San Pedro. a). Distribución de la población por edad, y b) Disponibilidad de servicios en la vivienda (tomado de INEGI, 2015).

2.6. Marco geológico y yacimientos minerales.

En este trabajo, la geología y los yacimientos minerales son abordados bajo un enfoque simplificado, sin descuidar la aportación que conllevan estas disciplinas, a los procesos geoquímicos (naturales y antropogénicos) que han estado y están presentes en el área de estudio.

Se tomaron como referencia las definiciones de unidades geológicas sedimentarias y volcánicas reportadas por diversos investigadores; Labarthe-Hernández y Tristán-González, 1978; Labarthe et al., 1982; Tristán-González et al., 2009; Torres-Hernández, 2009; González-Naranjo et al., 2012, además de los reportes cartográficos publicados por el Servicio Geológico Mexicano (SGM, 2003) y diversos reportes técnicos elaborados para la empresa NewGold Minera San Xavier (por ejemplo UASLP, 1998; Whetstone, 2005; SEGEOMEX, 2007; Lorax, 2014; entre otros).

Para el caso de la información del subsuelo se revisaron diversas publicaciones (Martínez-Ruiz y Cuellar-González, 1979; Castillo-Cruz, 2003; Cardona, 2007; Ruiz-Torres, 2015) e información de reportes técnicos y cortes litológicos de pozos proporcionada por NewGold Minera San Xavier. Lo anterior con el propósito de identificar la mineralogía relacionada al yacimiento (primaria y secundaria) característica de la zona de estudio.

2.6.1. Geología regional.

El contexto de la geología a nivel regional tiene implicaciones a nivel local, esta es abordada en el marco geológico de las provincias fisiográficas (Figura 11) donde se encuentra localizado el sitio de estudio, de la cual se derivan las características fisiográficas y paleogeográficas identificadas como: i) Mesa Central o Cuenca Mesozoica del Centro de México (MC o CMCM), y ii) Plataforma de Valles-SLP (PVSLP), (Carrillo-Bravo, 1971 y 1972; López-Ramos, 1974).

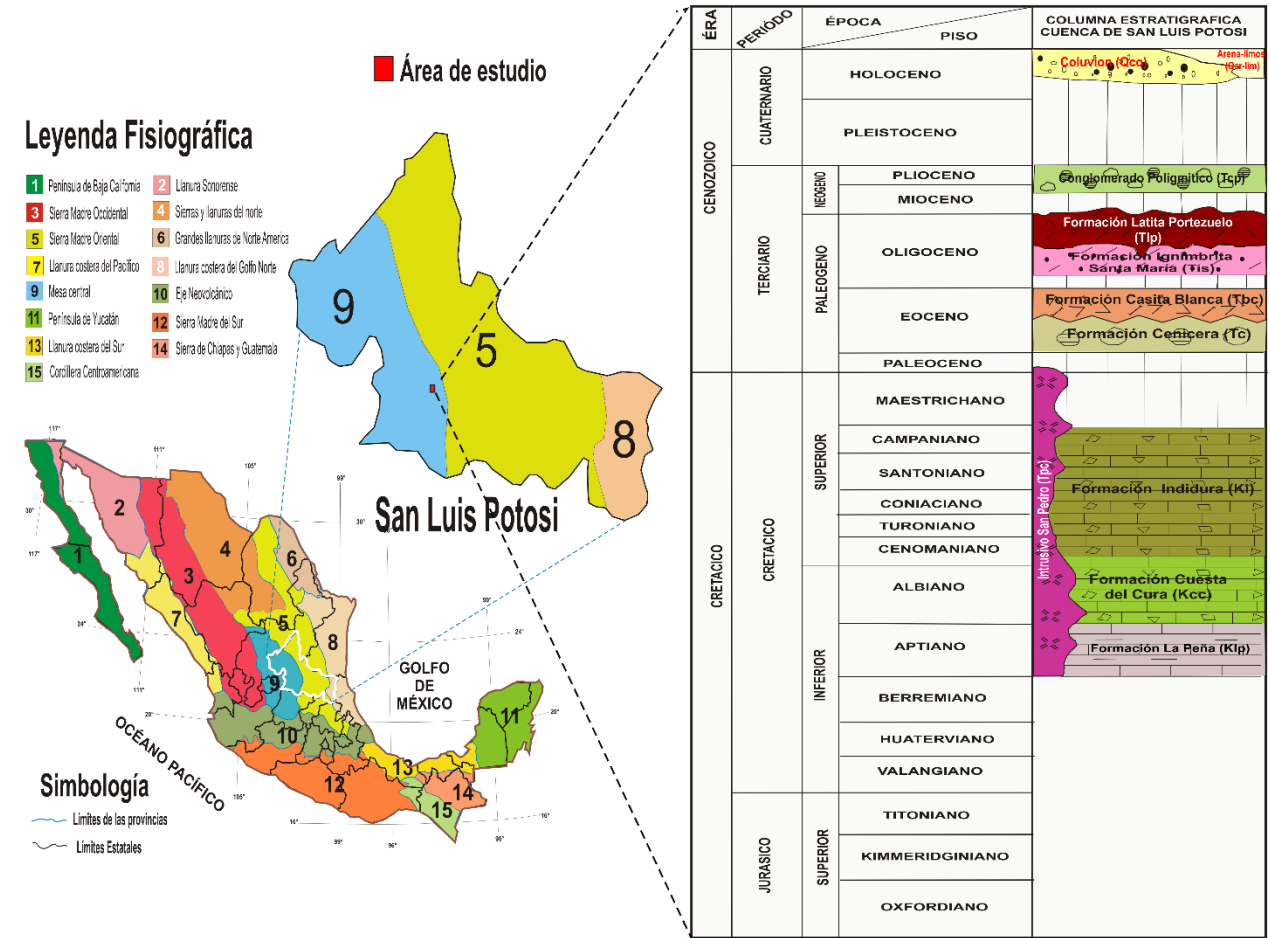


Figura 11. Provincias fisiográficas y columna estratigráfica de la cuenca de San Luis Potosí (Labarthe-Hernández et al., 1982).

La CMCM corresponde al elemento geológico principal del área de estudio, esta fue reconocida como una provincia fisiográfica por Raiz (1959), quien la conoció como “una cuenca rodeada por montañas más elevadas”, esta se localiza en la parte centro-norte del territorio mexicano, en una región semidesértica, limitada al norte y oriente con la provincia de la Sierra Madre Occidental (SMO) y al sur con una depresión topográfica mejor conocida como el bajo.

La MC está dividida en dos regiones; la región sur, que posee cotas más elevadas, las cuales se encuentra en el promedio de 2000 msnm, cubierta en su mayor parte por rocas volcánicas Cenozoicas (Nieto-Samaniego et al., 1999).

En contraste la región norte, que es de mayor tamaño, muestra un estado de erosión avanzado con grandes cuencas continentales rellenas de sedimentos aluviales y lacustres. Esta región al contrario de la región sur posee las cotas en valores menores a 2000 msnm.

La PVSLP como provincia está ubicada en la parte centro-oriental del altiplano mexicano, teniendo como superficie aproximada de 48,000 km². De acuerdo con Carrillo-Bravo (1971), se designa como un gran segmento de rocas precámbricas, paleozoicas y triásicas. Plegadas y falladas sobre la cual se depositaron una serie de secuencias delgadas de sedimentos marinos del jurásico tardío y una serie de potentes paquetes de rocas evaporitas y calizas de tipo arreciar y post-arrecifal del cretácico temprano, medio y tardío.

2.6.2. Geología local.

En este apartado se describen las unidades geológicas que afloran en la microcuenca de Cerro de San Pedro y que tienen un contacto directo con el DAM o lixiviados provenientes de los residuos minero-metalúrgicos. Las unidades geológicas se clasificaron en tres grupos:

Las primeras aquellas consideradas como basamento (sedimentarias): i) Formación La Peña, ii) Formación Cuesta del Cura. Las segundas, consideradas como parte de la cubierta cenozoica (volcánicas), incluyen a: i) Pórfido San Pedro, ii) Andesita Casita Blanca, iii) Ignimbrita Santa María, iv) Latita Portezuelo. Y por último las unidades identificadas como material de relleno producto del intemperismo (sedimentos y clásticas, principalmente del cuaternario); Relleno aluvial (Conglomerado policlástico, coluvión y aluvión).

Formación La Peña (Klp): Edad cretácico temprano (Aptiano), descrita por Imlay (1936), en su descripción original la dividió en dos miembros, un miembro inferior de 426.7 m de calizas gris oscuro a gris claro en estratos medianos a gruesos con algunas zonas de caliza finamente estratificada junto a cantidades variables de lutita, las superficies intemperizadas son de color gris a gris amarillento y puede contener nódulos de pirita. El miembro superior consiste en un paquete de 15.2 a 24.4 m de calizas de capas delgadas y lutitas interestratificadas; sin embargo, más tarde Humphrey (1949) menciona que la unidad está formada por margas de color gris que intemperizan en colores rosa y rojo, interestratificadas con delgadas capas de calizas de color gris claro a gris oscuro.

La localidad tipo se encuentra en el Flanco occidental de la Sierra de Parras, Coahuila México en la parte norte del Cañón del Mimbres en la Sierra de Taráises cerca de la Hacienda de La Peña. La distribución en la región se presenta en la porción centro-noroccidental de la Meza Central de México (Labarthe et al., 1982), el área de estudio aflora en las zonas centrales de la cuenca cerro de San Pedro circundantes a la formación La Peña que subyace a la Formación Cuesta del Cura del Albiano-Cenomaniano (Padilla y Sánchez, 1982; Carrillo-Bravo, 1982). En esta unidad litológica está depositado el RPV.

Formación Cuesta del Cura (Kcc): Cretácico temprano (Albiano)-Cretácico tardío (Cenomaniano). Descrita por Imlay (1936) menciona que esta unidad se compone principalmente de capas delgadas de caliza ondulosa y compactas de color gris oscuro a negro; incluye lutita gris y numerosos lentes de pedernal, algunas capas de caliza son finamente laminadas con bandas grises y negras intercaladas. De manera general esta unidad está constituida por caliza negra con estratificación que varía de delgada a mediana (Rogers et al., 1957; Clemons y McLeroy, 1962; Ledezma-Guerrero, 1967; Echanove, 1986; Mitre-Salazar, 1989; Aranda-Gómez et al., 1993; Aranda-Gómez et al., 2000; Milán et al., 1993; Dávalos-Álvarez, 2003; Barboza-Gudiño et al., 2004).

En la Sierra de San Pedro, La Formación Cuesta del Cura consiste de capas de caliza de color gris claro de textura microcristalina en estratos delgados a medianos que se encuentran interestratificadas con bandas y lentes de pedernal negro.

Pórfido San Pedro (Tm) El pórfido de San Pedro es una roca porfídica holocristalina de composición alcalina-cálcica metaluminosa (Petersen et al., 2001). La mineralogía modal consiste en 35 a 55 % en volumen de los fenocristales de grano fino a medio de plagioclasa (20 - 35 %), biotita (15 - 20 %), hornblenda (10 - 15 %), feldespato potásico (~ 5 %), y cuarzo (1 - 2 %), dentro de una masa de suelo afanítico que consta de cuarzo (15 - 18%) y feldespato potásico (15 - 17 %) (Winterbourne, 1999). Petersen et al., (2001), caracterizaron el pórfido de San Pedro como una diorita de cuarzo, sin embargo, un trabajo más reciente sugiere que el término "monzodiorita" se ajusta mejor a su contenido modal de feldespato potásico (Keith, 2004).

En el sitio de estudio la intrusión y la subsiguiente mineralización hipogénica del pórfido de San Pedro ocurrieron durante el tiempo temprano del paleoceno, según lo indicado por una edad K/Ar de roca entera para pórfido fresco de 64 ± 3.2 Ma (Santa Fe, 1996) y una fecha de Ar/Ar sericita para pórfido alterado de 64.56 ± 0.76 Ma (Winterbourne, 1999). Las edades superpuestas para pórfidos frescos y alterados indican claramente que el emplazamiento del

pórfido de San Pedro y la mineralización de sulfuro de hipógeno tuvo lugar entre aproximadamente 67 y 62 Ma.

Andesita Casita Blanca (Tcb) Terciario Temprano (Eoceno-Oligoceno) Labarthe-Hernández (1982) quien define como una roca de tonalidades gris oscuro, de textura porfirítica, con contenido de biotita y plagioclasa dentro de una matriz afanítica. La localidad tipo se encuentra en las inmediaciones de la ranchería de Casita Blanca. Consiste de una roca ígnea extrusiva de color vino a negro que intemperiza a color rosa amarillento, de textura porfirítica, con 5% de fenocristales de 1 - 3 mm de forma subhedral a anhedral, presentan plagioclasa en un 2 %, con tamaños medio <2 mm de ancho, de forma subhedral a anhedral.

Dentro del área de estudio los afloramientos se comportan de manera irregular, en forma de ventanas en las inmediaciones de la Sierra de San Pedro.

Sobreyace discordantemente a las formaciones Indidura y Cenicera, subyace a la Latita Portezuelo; al miembro superior de la Rioluta Panalillo y a la Ignimbrita Santa María; a estas dos últimas con un vitrófido en su base. Su edad determinada por el método K/Ar es de 43.7 ± 1 Ma representando el primer episodio vulcano-tectónico del Campo Volcanico de San Luis Potosí (CVSLP), formando la parte basal de la secuencia volcánica de la Sierra Madre Oriental (SMO) en el CVSLP (Aguillón-Robles et al. 2014).

Ignimbrita Santa María (Tis) Terciario (Oligoceno) originalmente fue descrita por Labarthe-Hernandez et al., (1982) en la localidad y sección tipo de los cerros inmediatamente al norte de la Ciudad de Santa María del Río, S.L.P. Macroscópicamente se compone de una roca de color rosa a violáceo, porfirítica con 50 % de fenocristales, entre los cuales se encuentran cristales de cuarzo y en menor proporción cristales de sanidino y plagioclasa con tamaños de grano que van de medio a fino entre 3 a <1 mm, con forma subhedral a anhedral.

Aflora de manera masiva con presencia de oxidación, en una matriz desvitrificada. Por debajo de esta, hay un vitrófido con tonalidades negras y fragmentos de ópalo correspondiente a la misma unidad. Su espesor en las cercanías del Cerro de San Pedro es de 30 m (Labarthe-Hernández et al., 1982). Aflora al sur del municipio de Cerro de San Pedro; Cerro Santo Niño, Cerro del Frente al SE de la Ciudad de San Luis Potosí. Su edad fue determinada por el método K/Ar son 29.5 ± 1.5 Ma, colocándola en la parte baja del Oligoceno.

Latita Portezuelo (Tlp): Terciario (Oligoceno), descrita por Labarthe-Hernández et al., (1982), considerando su localidad tipo, en los cerros localizados al oriente del poblado Portezuelo, S.L.P.

Consiste de un derrame de lava, de color café grisáceo con matriz afanítica, presenta 10 – 15 % de fenocristales de sanidino y andesina de 2 - 6 mm, euhedrales subhedrales y contiene cuarzo

Relleno aluvial (Tcpg, Qhoco y Qal): Aquí se agrupan todas aquellas unidades que tienen origen a partir de los mecanismos de intemperismo de las rocas preexistentes y que tienden a rellenar las partes más bajas en el área de estudio.

Conglomerado policmitico (Tcgp). La serie de conglomerados que afloran en todo el flanco occidental de la Sierra de San Pedro y a ambos lados de la carretera a Rio Verde, fueron descritos por Labarthe Hernández y Tristán-González, (1978) en la cartografía de la Hoja San Luis Potosí y los consideraron como un paquete de ortoconglomerados polimícticos de grava sin maduras de composición mixta y los ubicaron dentro del Pleistoceno.

Los afloramientos principales se localizan en un extenso abanico localizado entre los poblados del Panalillo, Independencia y El Tepozána ambos lados de la carretera que va a Rio Verde, S.L.P. y en la margen poniente de la Sierra de San Pedro. Este paquete conglomerático se caracteriza por tener intercalados remanentes de la Ignimbrita Panalillo (Tolg-v).

El coluvión (Qhoco) y aluvión (Qal) son unidades no consolidadas que están presentes a lo largo de los centros de corrientes principales dentro del área estudio y consisten en grava, arena, limo y arcilla pobremente clasificados. En algunos lugares localizados en la parte superior de los arroyos del Cerro San Pedro, en los desagües, el relleno aluvial alcanza más de 25 m de espesor, sin embargo, el aluvión presenta una fina capa sobre el lecho de roca predominantemente “La caliza”.

Mientras en los sitios del valle de San Luis Potosí (aguas abajo) se pudo observar una capa de caliche de más de un metro de grosor que está presente justo debajo de la superficie del suelo. Los depósitos aluviales dentro del Área del Proyecto son insaturados, excepto en respuesta a grandes eventos de precipitación.

La geología superficial se presenta en el mapa geológico georreferenciado Figura 12, de tal manera que facilita la comprensión del escenario geológico-hidrológico y su relación con los residuos minero-metalúrgicos.

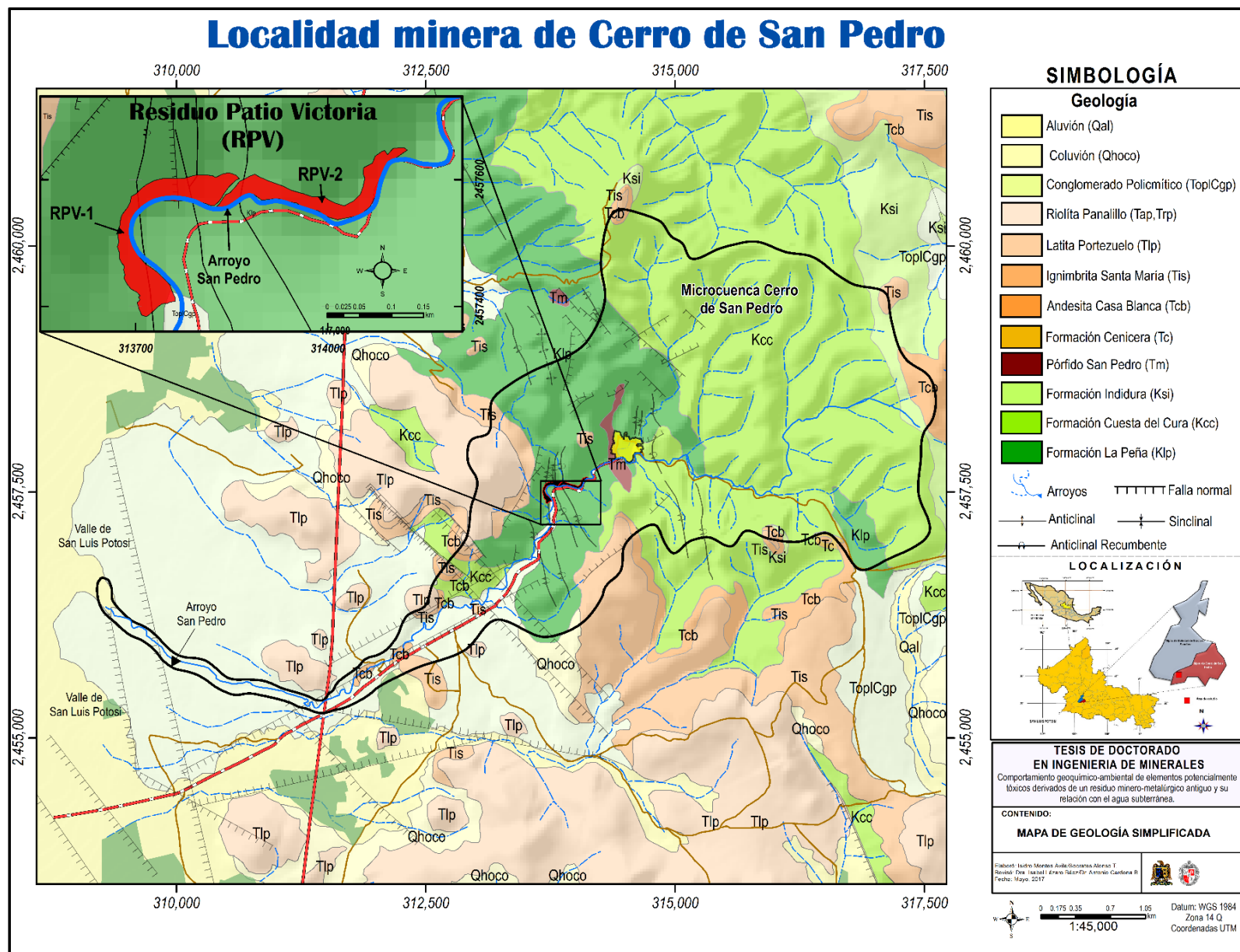


Figura 12. Mapa de geología simplificada de la microcuenca de Cerro de San Pedro (Modificado de Instituto de Geología, 2015).

2.6.3. Yacimientos minerales.

La descripción del yacimiento es a partir de la información existente y será una base de referencia sobre los minerales geo-disponibles (primarios y secundarios), presentes en el sitio. El distrito minero de Cerro de San Pedro está comprendido dentro de la provincia metalogenética de la Mesa Central.

Estudios de evaluación realizados por la empresa Minera San Xavier, determinaron un depósito diseminado de oro y plata en la zona de óxidos. En este distrito se han podido encontrar una serie de estructuras, como lo son vetas, cuerpos tubulares tipo chimenea, así como estructuras irregulares paralelas o semiparalelas a la estratificación.

Las Vetos son estructuras presentes en los cuerpos mineralizados más importantes del distrito, muestran al menos dos patrones bien definidos, el primero y de mayor relevancia es el de orientación este-oeste y buzamientos al sur; el segundo y de menor presencia, es al norte-sur y echado hacia el oeste (por ejemplo, los cuerpos Cinco de Mayo, Felix Ovalle, La Princesa, San Pedro Norte y Santa Cruz).

Todas ellas con excepción de La Princesa, la cual es una clara veta-falla, no presentan tablas o respaldos bien definidos o una traza de falla como se podría esperar dadas sus dimensiones (con excepción de Santa Cruz), ya que en partes alcanzan espesores de más de 15 m, formando clavos que dan aspecto de estructura tipo brecha (CRM, 2002).

El yacimiento como se ha mencionado ha sido trabajado en diferentes épocas, con reportes que describen los procesos de depositación para el oro y la plata, en los diferentes niveles y su asociación mineralógica.

Paragenéticamente el oro en el pórfido diorítico se encuentra en forma diseminada y en vetillas, asociado a “cristales de pirita o esfalerita aislados o en aglomerados” (Longoria-Victoria), mencionando que la pirita presenta inclusiones redondeadas de galena y que las vetillas en la zona de sulfuros se encuentran constituida por un mosaico de pirita intercrecida.

Por otra parte, se menciona la presencia de parches de galena o de arsenopirita euhedral. Dentro de la esfalerita se describe la presencia de calcopirita, tetrahedrita (con contenidos de plata de hasta 8 %), bornita, enargita y minerales transparentes. Se tiene oro (con plata de hasta 16 %) dentro de la pirita como cristales redondeados de hasta 38 micras; acantita intercrecida con covelita con una oxidación incipiente (Winterbourne, 1999; Petersen et al., 2001).

De su interpretación paragenética Longoria-Victoria mencionan que las “vetillas en la zona de óxidos se constituyen de goethita-limonita coloformes, con cuarzo y parches de calcita en partes

con lentes de hematita y/o coronadita, parches de plumbojarosita y cerusita-anglesita”. En el caso de oro sin contenidos de plata, se encuentra como cristales redondeados de hasta 5 micras, entre los planos de los crecimientos coloformes del hidróxido de hierro (CRM, 2002)

Alteración y mineralización hidrotermal alojada en pórfido. La alteración del pórfido de San Pedro consiste en tres conjuntos minerales principales que se superponen parcialmente entre sí y siguen las tendencias generales de las principales estructuras de control de mineral. En orden de intensidad de alteración creciente, estos son:

- Propilítica (clorita-illita).
- Argílica (illita-caolinita), y
- Sericítica (illita-muscovita-sílice).

La alteración propilítica se caracteriza por el reemplazo parcial a completo de fenocristales de; hornblenda, biotita por clorita y con menor proporción de anatasa, epidota y calcita. Las arcillas como illita y caolinita, se presenta con reemplazamiento parcial formando una matriz afanítica. También se tiene como accesorio débil la magnetita moderadamente alterada a hematita.

La alteración argílica, ocurre a medida que la intensidad de la alteración aumenta desde la propilización hacia una argilización más avanzada, el reemplazo de la matriz por illita-caolinita se vuelve más generalizado, ocasionando un reemplazo completo de fenocristales máficos de magnetita como accesorio por hematita y menor proporción goethita.

La alteración sericítica es marcada ya que se desarrolla con mayor fuerza a lo largo de las principales estructuras de control de minerales, como el contacto de pórfido con la roca caliza y en las zonas falla (Méndez y Princesa). Se caracteriza por el reemplazo completo de minerales de alteración argílica y propilítica anteriores por moscovita finamente cristalina acompañada de la formación de agregados y vetillas de cuarzo xenomórfico.

2.7. Hidrogeología.

Con base en la información hidrogeológica disponible en el contexto geológico-estructural, la cuenca de SLP se ubica dentro de la región definida como el acuífero administrativo 2411 Valle de San Luis Potosí, donde se ha identificado la presencia de dos unidades geohidrológicas denominadas; somera y profunda, que están separadas en el sentido vertical por una capa de arena fina compacta (CONAGUA, 2015).

2.7.1. Agua subterránea en el área de estudio.

El drenaje de la cuenca de San Luis Potosí y en la microcuenca de Cerro de San Pedro incluye dos unidades de acuíferos: i) un acuífero somero (local) y ii) un acuífero profundo (regional). La unidad del acuífero poco profundo tiene una distribución irregular: contiene flujos de agua subterránea local en aluvión cuaternario y relleno de cuencas (arena y limo con cantidades variables de arcilla) y tiene un espesor máximo de aproximadamente 50 m.

Los sistemas de flujo de aguas subterráneas intermedios y regionales circulan en los sedimentos de relleno de la cuenca y en las rocas volcánicas fracturadas (unidad de acuífero profundo), que tiene una extensión regional más allá de los límites del drenaje superficial de la cuenca. La roca caliza cretácica, caliza arcillosa y la intrusión de granodiorita pos-mesozoica forman el basamento hidrogeológico (Cardona et al., 2018).

2.7.2 Acuífero somero (Local).

La unidad geohidrológica somera se relaciona con un complejo de zonas permeables de reducidas dimensiones, interconectados entre sí, heterogéneos y anisótropos, condicionando que su respuesta hidráulica pueda ser la de acuífero libre, semiconfinado o confinado (CONAGUA, 2015). En la microcuenca de Cerro de San Pedro, se encuentran dos pozos; el primero de observación OW-1, nivel estático (N.E.) promedio de 49.5 m (Rivera-Armendariz, 2017), se localiza al SW del Residuo Patio Victoria (RPV), a una distancia en línea recta aproximada de 1.2 km. Esta se puede considerar una unidad geohidrológica somera (acuífero colgado).

El comportamiento hidráulico de los pozos de observación, a pesar de su recarga natural, está limitado debido a la presencia del conglomerado polimítico cementado. Lo anterior, corresponde a las características de una recarga inducida de tipo difusa que se complementa con los flujos locales que se desarrollan durante la temporada de lluvias en la microcuenca Cerro de San Pedro, por lo cual se puede considerar una zona saturada somera.

Es importante mencionar que en la microcuenca se tiene un segundo pozo de observación (OW-2), con una profundidad de 165.3 m, N.E. promedio de 153.2. Localizado a NW del RPV a una distancia de 1.5 km Las características hidráulicas del pozo reflejan otra unidad geohidrológica posiblemente del sistema profundo (Rivera-Armendariz, 2017).

Por otro lado, la presencia de N.E. entre ambos pozos con una variación entre ellos de 103.7 m puede inferirse a que pertenecen a dos unidades geohidrológicas diferentes; la primera a un acuífero somero-colgado (limitado al conglomerado policmitico) y el segundo a un acuífero

profundo en rocas volcánicas (Latita Portezuelo). Lo anterior implica evaluar la posibilidad de conexión hidráulica entre ambas unidades.

Mientras en el valle de San Luis Potosí (VSLP), las aguas subterráneas poco profundas en el aluvión del Graben de San Luis Potosí ocurren a profundidades que van desde 34 hasta 36 m debajo de la superficie del suelo. Típicamente, la zona saturada en el aluvión superficial varía en espesor desde 35 a 95 m, y está sustentada por sedimentos de baja permeabilidad o por la Riolita (Panalillo) que forma un acuitardo e impide el flujo descendente al acuífero regional subyacente.

La primera evidencia que se tiene como unidad geohidrológica somera (acuífero somero) se encuentra en la noria la libélula con profundidad de nivel estático 24.5 m, localizada al poniente 8.4 km del Terrero Patio Victoria fuera del área de estudio (Rivera-Armendariz, 2017).

2.7.3. Acuífero profundo (Regional)

El acuífero regional profundo se encuentra en la fosa tectónica de San Luis Potosí. Está constituido por una secuencia clástica de sedimentos de flujo escombros de material volcánico derivado del intemperismo de rocas volcánicas circundantes sintectónicamente rellenando la estructura del graben con sedimentos calcáreos de la cuenca (Cardona et. al., 2007).

La unidad geohidrológica profunda (conocida localmente como acuífero profundo), es de tipo heterogéneo, considera a las unidades hidrogeológicas permeables: i) Conglomerado Polimíctico que consiste material de relleno de fosa tectónica (espesor promedio de 200 m), ii) rocas volcánicas (tobas arenosas, derrames lávicos, brechas volcánicas), específicamente de la Formación Latita Portezuelo.

La base la unidad geohidrológica profunda puede estar constituida por rocas ígneas impermeables (CONAGUA, 2015). El basamento hidrogeológico en esta zona debe de corresponder con las rocas calcáreas del Mesozoico, así como la frontera lateral oriental. Esta unidad geohidrológica es captada por la gran mayoría de los aprovechamientos en el valle de San Luis Potosí, de acuerdo con información de cortes litológicos de pozos, su espesor es de al menos 450 m. y produce agua para consumo humano, uso agrícola e industrial a través de numerosos pozos a lo largo del valle de San Luis Potosí.

Los pozos relacionados con el sitio del área de estudio están ubicados al Oeste de la microcuenca de CSP, tomando como referencia el RPV, estos son: OW-3 y OW-4 (denominados, la zapatilla 1 y 2), ambos pozos suministran agua a la MSX. El primero se encuentra a 4.2 km y el segundo a 3.7 km. El pozo OW-5 (denominado la Zorra) proporciona el agua suministro para el pueblo del Cerro de San Pedro, y se encuentra a una distancia de 5.7

km. Cabe mencionar que estos aprovechamientos hídricos son los más cercanos al cauce principal del arroyo San Pedro.

Al comparar direcciones de flujo y nivel piezométrico (Figura 13 y 14, respectivamente) entre el acuífero profundo (Valle de San Luis Potosí), zona somera (microcuenca de CSP) y considerando la zona aledaña a la descarga fluvial (arroyo San Pedro). Se observa lo siguiente:

En el acuífero profundo los pozos localizados en el VSLP; S08, S09, S37, S02 y S47, están ubicados entre la equipotencial del nivel de agua 1745 a 1715 msnm que equivale a un diferencial hidráulico de 30 m. esto indica una pendiente del agua más suave en el valle. Mientras que en la zona somera los pozos en la microcuenca CSP; S11, S14, S16, S17, S18 y S19 están ubicados entre la equipotencial del nivel de agua 1810 a 1745 msnm que equivale a un diferencial hidráulico de 65 m, lo que evidencia una pendiente más abrupta.

Los resultados del agua en los pozos en el área de estudio, muestran dos profundidades. Una que corresponde al sitio S-16 en la microcuenca CSP y es de 60 m que le confiere una característica de acuífero somero (zona saturada), mientras que la otra en los diferentes pozos en parte en la microcuenca y el valle de SLP van de 160 a 170 m.

La diferencia total de la profundidad del agua en la zona es de 95 m y el comportamiento de la dirección del flujo subterráneo, indican que se tiene una dirección preferencial que va de la microcuenca CSP al Valle de San Luis Potosí.

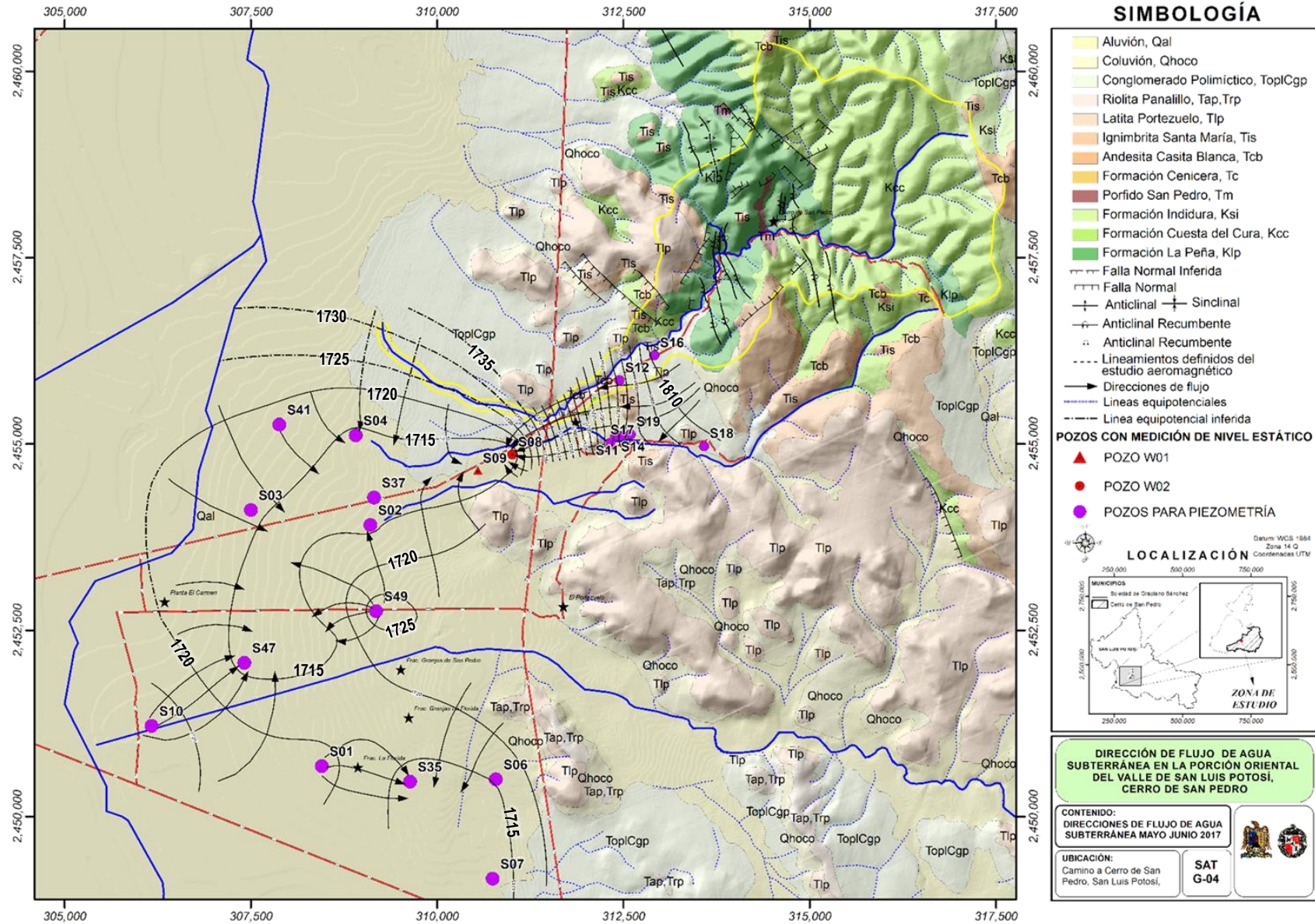


Figura 13. Mapa de dirección de flujo del agua subterránea en el área de estudio y área aledañas en el VSLP (UASLP, 2017).

Comportamiento geoquímico-ambiental de elementos potencialmente tóxicos derivados de un residuo minero-metalúrgico antiguo y su relación con el agua subterránea.

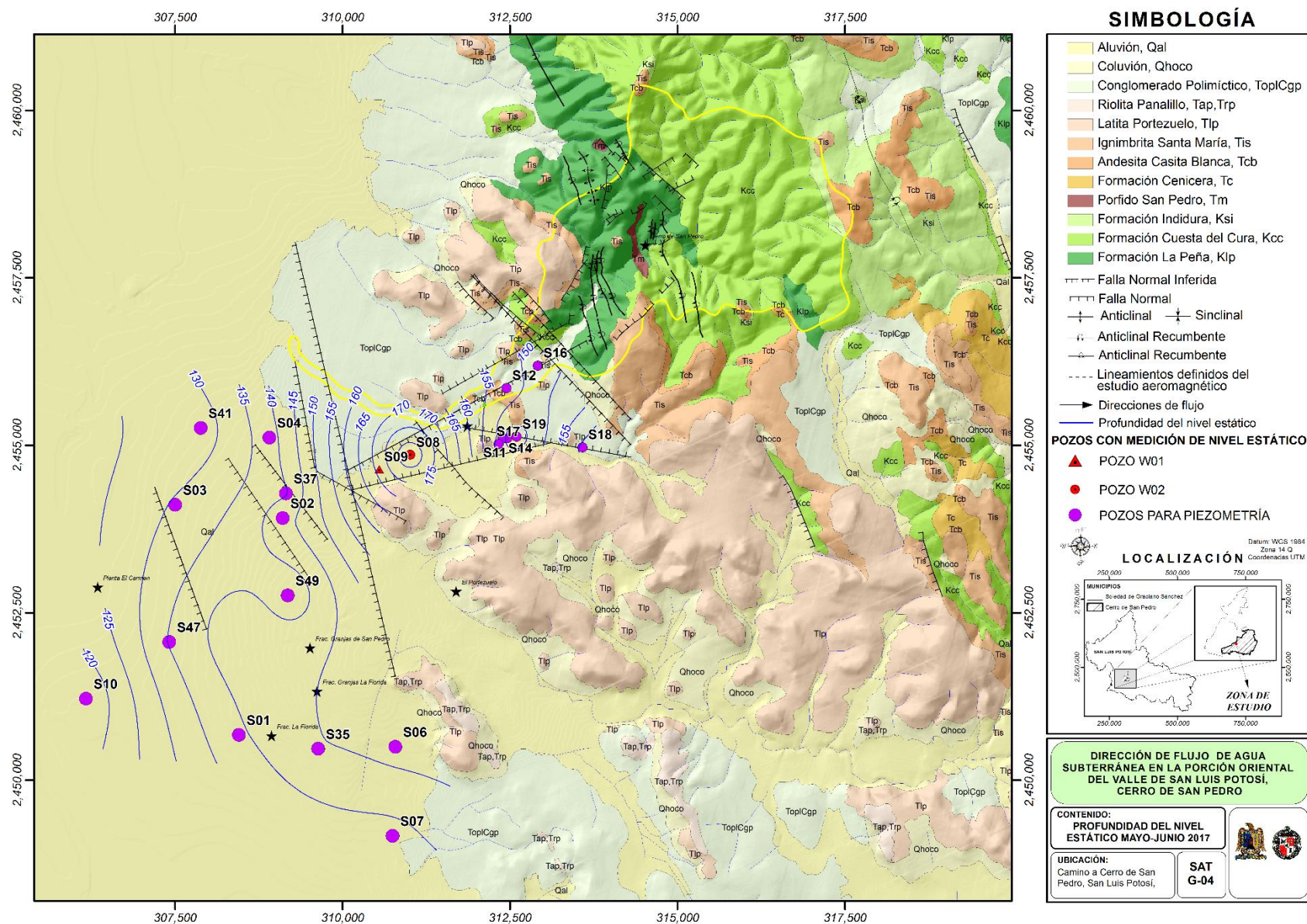


Figura 14. Mapa de piezometrias del agua subterránea en el área de estudio y su relación con zonas aludadas en la porción oriental de Valle de San Luis Potosí (UASLP, 2017)

3. Desarrollo metodológico.

Para correlacionar los procesos geoquímico-ambientales que potencializan la movilidad de EPT como As, Cd, Pb, así como elementos como el Zn en el área de estudio, se tuvo como premisa principal la interacción entre la fase líquida y sólida; agua de lluvia-residuo-DAM-sedimentos (DAM y sistema “microcuenca Cerro de San Pedro”)-agua subterránea.

Para lo anterior, se estableció en cada etapa mecanismos de evaluación que permitieran el entendimiento del fenómeno. En la Figura 15, se representa en forma simplificada la secuencia metodológica utilizada.

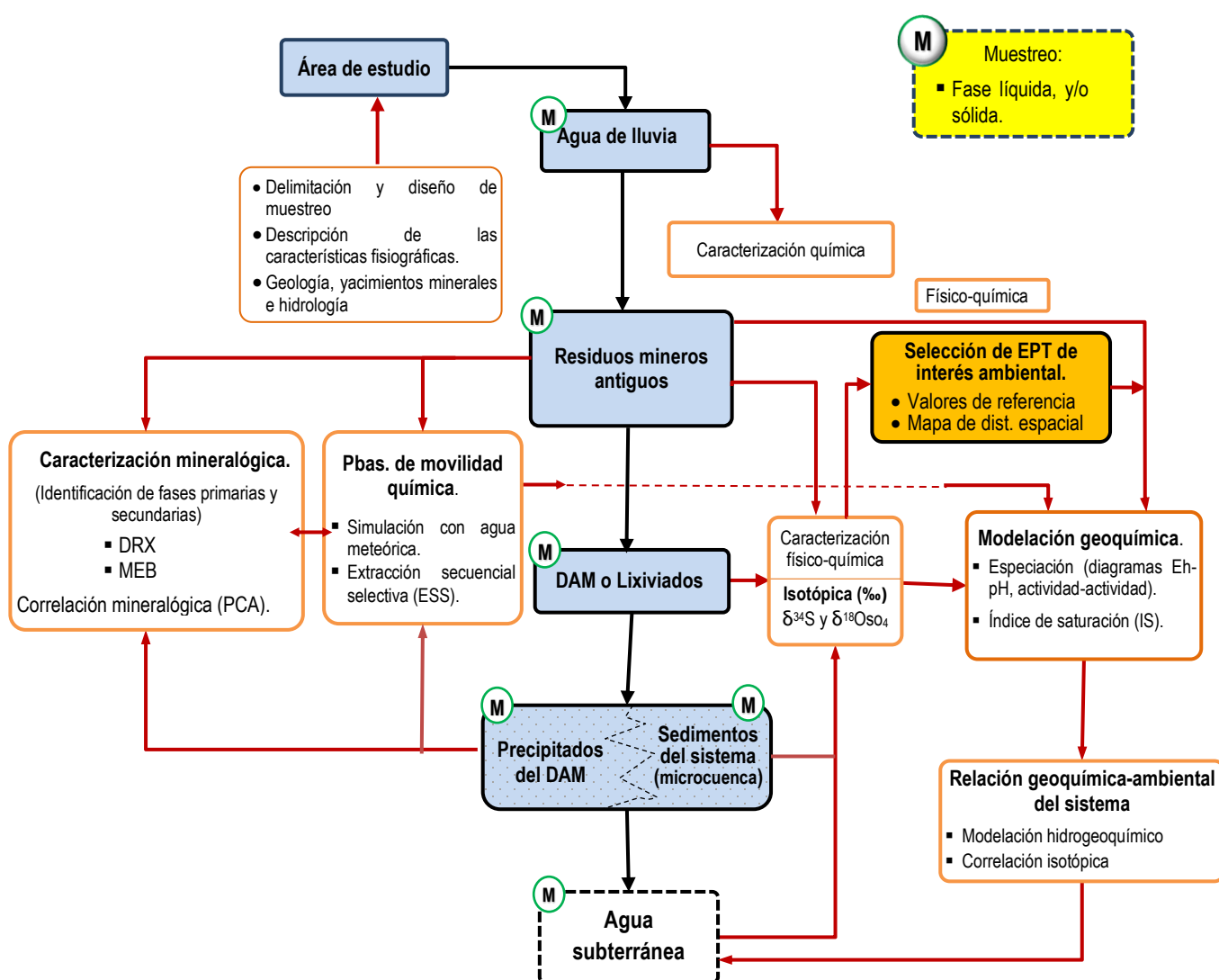


Figura 15. Diagrama simplificado de la metodología empleada en este proyecto de investigación.

3.1 Área de estudio.

La definición del área de estudio y sus características descriptivas tuvo como base principal la presencia de los residuos minero-metalúrgicos antiguos relacionados con la actividad minera en el sitio, en específicos aquellos circunscritos a la microcuenca de Cerro de San Pedro, perteneciente al municipio del mismo nombre, en el Estado de San Luis Potosí (Figura 16).

Lo anterior se realizó de la siguiente forma: i). Se delimitó el área de estudio, ii). Se realizó una descripción de las características fisiográficas (clima, hidrología, vegetación, población humana), iii). Se estableció un marco geológico (regional y local) y de los yacimientos minerales.

3.1.1. Delimitación.

Para el desarrollo de este apartado se utilizaron sistemas de información geográfica (SIG), así como, cartas temáticas (Clave INEGI; F14-A84), por ejemplo; topográfica, geológica-minera, uso de suelo, vegetación, edafológica entre otras. Las escalas de trabajo utilizadas (1:50,000 o 1:20,000) fueron las correspondientes a las cartas publicadas y disponibles por instituciones gubernamentales como el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) y el Servicio Geológico Mexicano (SGM), así como, imágenes satelitales del programa Google Earth.

Lo anterior, se complementó con visitas al sitio de interés, validando en campo la información preliminar de las cartas temáticas con los rasgos físicos (relieve, corrientes superficiales, parteaguas, etc.) de la microcuenca.

Una parte esencial en esta etapa fue la identificación de las actividades relacionadas con la minería actual y antigua, lo cual se realizó mediante un levantamiento en campo a través de un inventario de los residuos, aplicando un formato denominado ficha de campo con la finalidad de estandarizar la información del conjunto de muestras que se colectaron. Además, se generaron bases de datos en Excel, así como mapas usando el Software ArcGis 10.

Mediante las herramientas antes descritas se elaboraron mapas georreferenciados donde se representaron elementos como: trazo del parteaguas de la microcuenca de estudio, hidrología superficial, localidades, actividades mineras (Ej. tajo, residuos, instalaciones, etc.), así como, el o los cauces de las corrientes principales.

Para establecer el área de estudio se consideró: i) El cauce del arroyo San Pedro, ii) Los límites del parteaguas en la microcuenca, iii) La distribución espacial de los residuos principalmente el RPV, y iv) La descarga del arroyo San Pedro en el Valle de San Luis Potosí, v) Los pozos de agua subterránea cercanos al cauce de arroyo San Pedro (Figura 16).

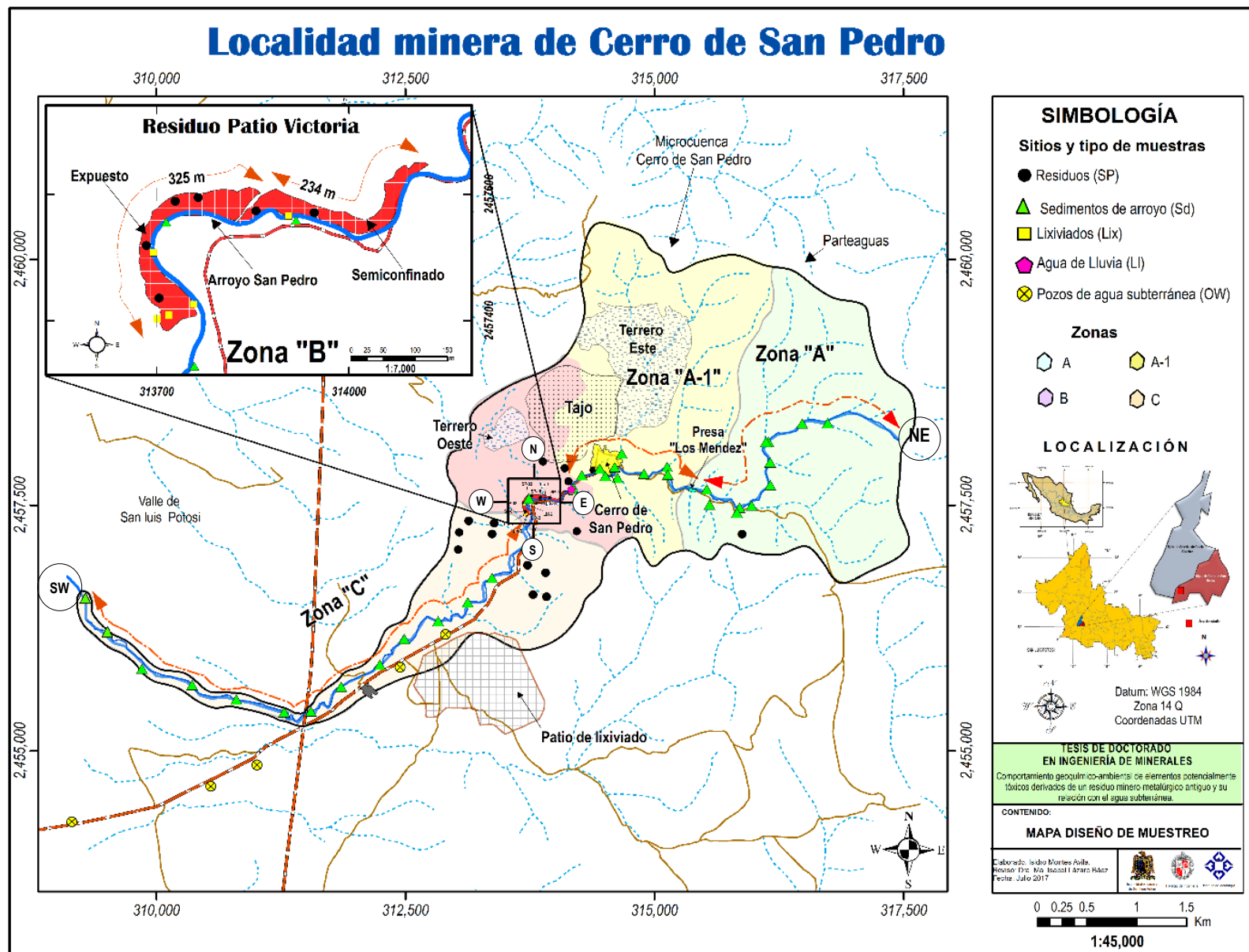


Figura 16. Mapa de clasificación de las zonas del muestreo; zona no impactada, zona impactada (residuo patio victoria) y cauce del arroyo San Pedro; residuos, drenaje ácido y sedimentos de arroyo.

Lo anterior implica que el conjunto de factores existentes en tiempo y espacio, aunado a la exposición ambiental de los residuos mineros antiguos (polisulfuros) ubicados en una región semiárida se convierten en potenciales fuentes de contaminantes (Lordache et al., 2012). Estas características implican que todos sus aportes superficiales sean llevados de una microcuenca local a una cuenca regional y probablemente al subsuelo, convirtiéndose en una recarga local.

3.2 Muestreo.

3.2.1. Diseño del muestreo.

El diseño de muestreo sigue las recomendaciones realizadas por Valencia y Hernández, (2002) y Chiprés et al., (2008), quienes establecen tres requisitos esenciales:

- i) Claridad en los procedimientos: establecer protocolos bien definidos y simples de seguir, de manera que se disminuya al mínimo la variabilidad del proceso.
- ii) Practicidad y robustez: De manera que los protocolos puedan aplicarse o incluso ajustarse a diversas situaciones encontradas en campo, sin afectar los resultados finales.
- iii) Perspectiva escalar: Es necesario diseñar el programa de muestreo en función de los objetivos a cumplir, pero más que nada mantener la noción de la escala de trabajo, ajustando el diseño de muestreo al tamaño del fenómeno que se pretende identificar.

La definición del depósito de material (residuos minero metalúrgicos) y presencia de DA y/o lixiviados, así como, la zona donde se encuentra es determinante para la realización del muestreo ya que junto con otros criterios (ej. dimensiones del depósito, acumulamiento de lixiviados, proximidad de aprovechamiento de agua subterránea) definirán el diseño de muestreo (número de sitios y muestras).

Muestreo de materiales sólidos: Para llevar a cabo esta actividad se tomó como base la NMX-AA-132-SCFI-2006, que incluye en una primera etapa un muestreo exploratorio de muestras superficiales y en una segunda etapa un muestreo dirigido.

Para la selección de muestras de **residuos mineros y sedimento de arroyo**, con el objetivo particular de lograr la mejor cobertura posible, se consideró una distribución espacial equidistante, tomando en cuenta la morfología del depósito relevante y el cauce del arroyo San Pedro (puntos de referencia) con el objetivo de identificar la relación del impacto de los EPT entre los residuos, sedimentos y agua subterránea.

Primero puntos agua arriba del arroyo como medida de control negativo en las inmediaciones del parteaguas lado NE hasta la presa Los Méndez denominado zona A. Segundo, dos controles positivos; i) Relacionando a las actividades derivadas de la minería en el pueblo de Cerro de San Pedro desde la presa Los Méndez, inmediaciones del pueblo Cerro de San Pedro, denominado zona A1 y ii) El área adyacente al residuo denominado zona B y el tercero aguas abajo, receptora de los sedimentos o posible impacto Zona C (Figura 16).

Para el caso particular de la fuente de EPT, el muestreo en el RPV tiene como punto de partida la identificación de la parte del semiconfinado y la expuesta (Vázquez-Vázquez, 2011; Razo et. al., 2009), para lo cual se diseñó una malla contenida en la forma geométrica del depósito conformada con celdas de 20x20 m, seleccionado los sitios para el muestreo en base a las celdas de los extremos y el centrales en la parte expuesto y semiconfinada del RPV (Figura 17).

Muestreo de materiales líquidos (agua de lluvia y drenaje ácido), se colectaron muestras en temporada de lluvia directamente cuando ocurrieron los eventos, para lo cual se utilizaron las estaciones colocadas en tres sitios relacionados con la zona de estudio (Figura 18).

Es importante mencionar que estas muestras representan controles negativos (referencias) del agua en el sitio de estudio y la región, aunque también existen otros puntos de interés como el agua de lluvia acumulada aguas arriba del RPV en el arroyo.

En cuanto al agua subterránea en la Figura 16, se muestran los sitios planeados para llevar a cabo el muestreo, estos tuvieron diferentes propósitos de uso en el sitio de estudio entre ellos como pozo de monitoreo de la mina (OW-1, OW-2), suministro de agua de proceso (OW-3 y OW-4) y abastecimiento de agua a la comunidad (OW-5).

Todos estos puntos de muestreo eran cercanos al cauce del arroyo y los residuos, para conocer la posible relación entre la zona vadosa y la saturada. La campaña se programó durante el año 2017, después de que se retiraron los RPV para monitorear el comportamiento de la calidad de agua subterránea y así relacionar el impacto de los EPT.

Para el **DAM** generado por el RPV el muestreo se realizó a través del acumulamiento natural “charcos” en el cauce de arroyo Cerro de San Pedro, lo cual se presentó en la época de lluvia en el año durante dos periodos 2015 (principalmente) y 2016.

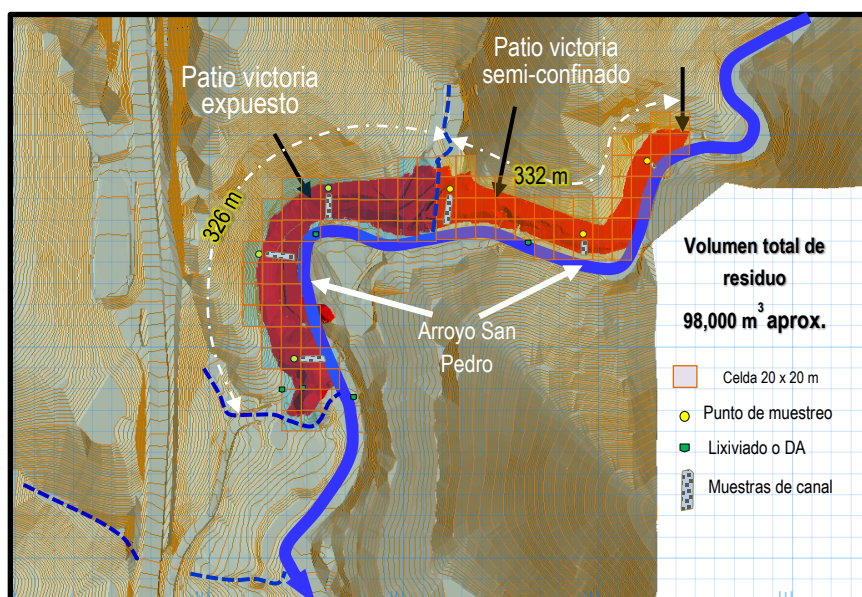


Figura 17. Esquema de ubicación de los residuos Patio Victoria expuesto y semiconfinado (tomado y modificado de MSX, 2015).

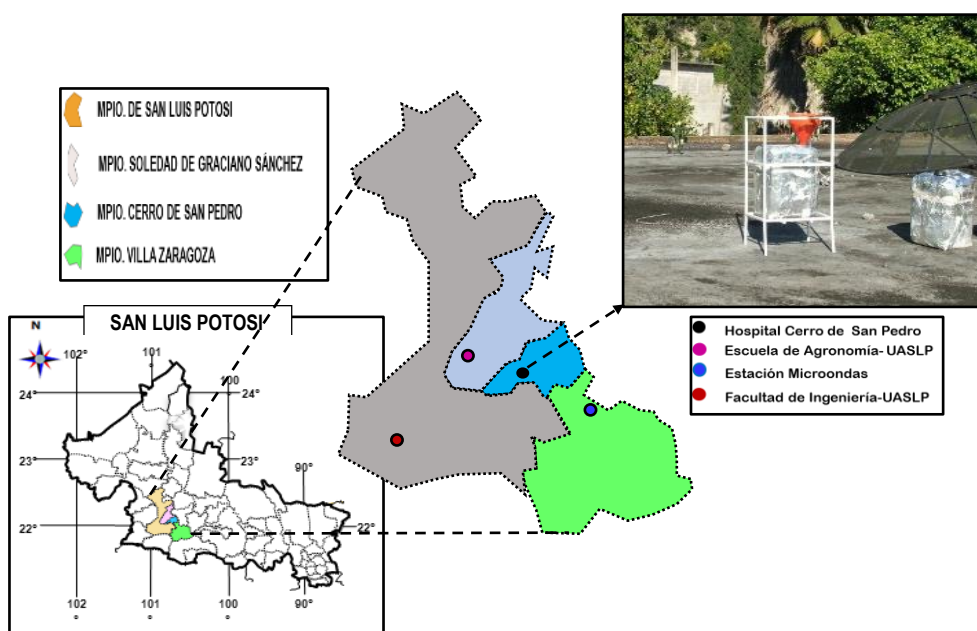


Figura 18. Localización de los sitios de las estaciones de colectas de agua de lluvia.

3.2.2. Colecta y preservación de las muestras.

La localización de cada sitio de muestreo se llevó a cabo con GPS, con las coordenadas teóricas previamente capturadas y apoyándose en diversos planos (topográficos, geológicos y edafológicos). Para lo cual, se implementó el siguiente procedimiento; a) Colecta de la muestra, b) Toma de datos de campo (muestras sólidas información descriptiva del sitio y en muestras

líquidas medición de datos físico-químicos en campo como pH, CE y temperatura) y c) Identificación y/o preservación en campo.

Para la colecta de las muestras de sólidos (residuos y sedimentos de arroyo, Figura 19) se identificó un punto óptimo tanto en los depósitos de residuos, como en el cauce del arroyo. A partir de una malla de 20x20 m a lo largo del RPV se localizaron los sitios de muestreo en forma equidistante como se ejemplifica en las imágenes, esto se realizó tanto para muestras directas y “tipo canal” en la pendiente del depósito, mientras que las muestras de arroyo se tomaron a través de una travesa en el cauce activo.

Para ambos casos el tamaño de partículas fue < 2 mm (se usó una malla 10 en campo), el peso de las muestras fue de 0.5 a 1 kg. Si la cantidad de muestra sobrepasaba el peso indicado se realizó una homogenización y cuarteo en campo hasta obtener la cantidad necesaria (Sepúlveda et al., 2005, Chiprés et al., 2008). Para ambos casos las dimensiones de excavación fueron de 10 cm de ancho, 5 cm de profundidad con un largo variable. Como herramientas se utilizaron pala, cucharón y mallas de acero inoxidable, las cuales fueron lavadas con agua destilada y alcohol al inicio de la actividad y entre la toma de cada muestra.

Al ubicarse en campo en el punto la colecta de muestra se realizó en las diferentes formas establecidas que dependían del material objetivo, como a continuación se ejemplifica y describen.



❖ **Muestra superficial*.**

- Excavación de una superficie de 1x1x0.05 m.
- Solo se realizó en los residuos.



❖ **Muestras de perfiles:**

- Excavación de una zanja o calicata de (1x1.2x1 m)
- Perforación hasta 1 m de profundidad del residuo mediante un nucleador.
- En ambos caso el propósito es coleccionar muestras por capas y su cambio de coloración.



❖ **Muestras en zanjas a lo largo de las pendientes en los residuos.**

- Zanjas de 20 cm de ancho por 5 cm de profundidad, a lo largo de la pendiente del residuo.



❖ **Muestras transversas en los cauces de los arroyos.**

- Zanjas de 15 a 20 cm de ancho por 5 cm de profundidad.
- Identificando las zonas activas del cauce con baja energía que evidencia el acumulamiento de los sedimentos.

Figura 19. Imágenes y descripción de los diferentes tipos de muestreo de materiales sólidos para esta investigación.

Colecta de muestras líquidas, en el caso de **agua de lluvia** se instaló una estación de colecta en sitios estratégicos en tres municipios, incluyendo como punto central el área de estudio Cerro de San Pedro (Hospital), en soledad de Graciano Sánchez (escuela de agronomía), en Villa de Zaragoza (Estación de microondas) y San Luis Potosí (Facultad de ingeniería) (Figura 18).

Las muestras antes mencionadas se obtuvieron directamente del contendor (“garrafa”), posterior a cada evento de lluvia. En cuanto al **agua subterránea**, los pozos seleccionados contaban con equipamiento (bombas) lo que permitió la toma directa de muestras en descargas de flujo controlado.

Para el caso del drenaje **ácido** se identificó el punto óptimo para la toma de muestras, lo cual estaba condicionado a los residuos, irregularidades negativas en la superficie del cauce del arroyo, condiciones de acercamiento y profundidad del acumulamiento de lixiviado. La toma de muestra se realizó usando una jeringa de plástico (esto para evitar el contacto con el oxígeno atmosférico y la muestra).

Para todos los casos se tomaron dos muestras por cada punto y diferente volumen; la primera de 500 mL para análisis de elementos mayores y sin filtrar, la segunda de 60 mL para elementos traza filtrada a un tamaño de partícula menor de 45 μm y adicionado HNO_3 concentrado (grado ultrex) gota a gota hasta alcanzar un pH de 2.

Control de campo. La toma de datos se realizó a través de un formato para los dos diferentes tipos de muestras (Anexo 1). En el documento se capturaron datos como: i) Información general (ej. fecha, identificación de la muestra (Id), localidad, coordenadas, etc.), ii) Descripción del sitio (ej. relieve, elementos de erosión, etc.), iii) Descripción del material (ej. tipo de alteración, minerales primarios observables, tamaños y forma de las partículas, etc.) y iv) Representación gráfica o fotográfica.

Como se describió anteriormente las coordenadas reales se obtuvieron a través del GPS-Garmin Etrex (UTM, Z14 y WGS84). La medición en campo de las variables físico-químicas mencionadas se realizó con un equipo marca YSI Pro-Plus Multi-parameter Water Quality Meter.

Identificación y preservación en campo; las muestras de matriz sólida y líquida se identificaron a través de etiquetas, anotando datos como Id. y/o clave y fecha. Las muestras de agua (lluvia, subterránea) y lixiviados se colocaron en botes de plástico (polietileno de alta densidad) lo cual garantizó hermeticidad para su preservación.

Todas las muestras fueron colocadas en una hielera a baja temperatura ($\pm 4^{\circ}\text{C}$), para su transporte al laboratorio y mantenerse en refrigerador hasta su análisis químico. En el caso particular de las muestras de DAM se consideró congelarlas para preservar sus características originales y posteriormente ser empleadas en pruebas de movilidad.

Las muestras correspondientes a los residuos y sedimentos de arroyo se colocaron en bolsas de polietileno.

3.3. Preparación de muestras.

En este apartado se describe la preparación de las muestras; residuos minero-metalúrgicos, sedimentos de arroyo y DAM en laboratorio.

3.3.1. Muestras de residuos y sedimentos.

Preparación de las muestras. Las muestras se secaron a temperatura ambiente extendiéndolas en charolas de acero, se retiraron los fragmentos y partículas de rocas de mayor tamaño y el material se disgregó con la finalidad de deshacer grumos o aglomerados de gran tamaño. Posteriormente se cribaron a través de la malla 10 (2 mm de diámetro), se homogenizaron, cuartearon e identificaron. A partir del material < 2 mm se obtuvieron dos porciones representativas, una para el análisis elemental y otra para ser almacenada.



Figura 20. Procesamiento de muestras; a) Secado de muestras, b) Tamizado, c) Cuarteo, d) pulverizado y e) Identificación.

Para evitar la contaminación cruzada durante esta actividad, es importante llevar acabo medidas de limpieza entre cada preparación con agua desionizada y alcohol isopropílico de los materiales (charolas, espátulas, entre otros), incluyendo el sitio (mesas de trabajo, piso, campana de extracción). La muestra correspondiente al análisis elemental fue pulverizada con un mortero

mecánico de ágata (Modelo RETSCH R100) a una fracción $<74\ \mu\text{m}$ (malla 200), homogeneizada, como se muestra en la Figura 20. Por último, fueron digeridas y analizadas mediante ICP-MS/OES. Cabe mencionar que algunas de estas muestras se seleccionaron para una caracterización mineralógica mediante DRX y MEB.

3.3.2. Muestras de lixiviados o drenaje ácido.

Las muestras de 500 mL fueron empleadas en el análisis de especies químicas mayores por técnicas de volumetría (SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}) y absorción atómica (Ca, Mg, Na, K, entre otros). Las muestras de 60 mL se emplearon para análisis de elementos traza por técnicas de ICP-MS o ICP-OES.

3.4. Caracterización química.

El análisis químico es una etapa relevante dentro de la secuencia del trabajo práctico en esta investigación. Es esencial cumplir con requisitos específicos para la cuantificación de elementos, para así dar paso a una correcta interpretación de resultados.

De acuerdo al Foro Europeo de Servicios Geológicos (FOREGS), los cuatro requisitos analíticos principales son (Salminen et al., 2005; Chiprés et al., 2008):

- i) Métodos analíticos suficientemente sensibles (detección de un amplio rango de elementos),
- ii) Precisión analítica,
- iii) Exactitud geoquímica (dentro de estándares establecidos)
- iv) Datos y registros documentados y rastreables dentro del proceso.

3.4.1. Requerimientos analíticos.

Para cumplir con el primer requisito, la determinación analítica de las muestras de soluciones fue realizada en el Laboratorio de Geoquímica del Instituto de Geología de la UASLP (LGQIG), que cuenta con equipos de Espectrometría de masas de acoplamiento inductivo (ICP-MS), marca Thermo Scientific modelo X Series 2 y un espectrómetro de plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de emisión óptica ICP-OES iCAP 7000 series, modelo iCAP 7400 Duo, marca Thermo Scientific (Figura 21). Ambos, son los métodos más recomendados y usados para para proyectos de caracterización geoquímica (Darnley et al., 1995; Salminen et al., 2005; Chiprés et al., 2008), proporcionando un escaneo multielemental donde se identificaron elementos como: arsénico, cadmio, plomo, zinc, bario, calcio, hierro, manganeso, cobre, magnesio, fósforo, potasio, sílice, sodio, entre otros (Anexo 2). Los métodos analíticos establecidos para las muestras sólidas y líquidas se presenta la Tabla 12.

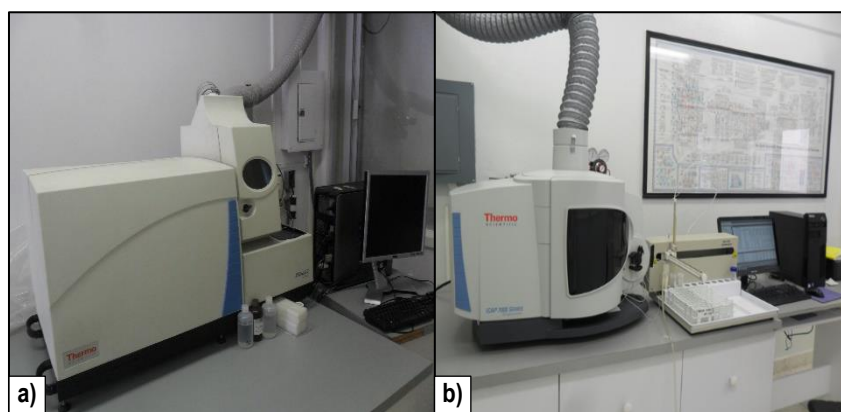


Figura 21. a) Espectrómetro de masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS), b) Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES).

Tabla 12. Relación de técnicas analíticas para las diferentes matrices por elemento.

Muestras sólidas				Muestras líquidas			
Elem	Técnica	Elem	Técnica	Especies químicas	Técnica	Especies químicas	Técnica
As	ICP-MS/OES	P	ICP-OES	Ca ²⁺	Volumetría / ICP-OES	HCO ₃ ⁻	Volumetría
Cd	ICP-MS/OES	Si	ICP-OES	Na ²⁺	Flamometría /ICP-OES	N de NO ₃ ⁻	Espectrofotometría
Pb	ICP-MS/OES	---	---	K ⁺	Flamometría	NO ₃ ⁻	Igual sulfato
Zn	ICP-MS/OES	---	---	Mg ²⁺	Volumetría	Cl ⁻	Argentometrico
Ca	ICP-OES	---	---	SO ₄ ²⁻	Turbidimetría	F ⁻	Espectrofotométrico (SPANDS)
Fe	ICP-OES	---	---	CO ₃ ²⁻	Volumetría	---	---
S	ICP-OES	---	---	Otros parámetros			
Al	ICP-OES	---	---	Dureza total	Volumetría	Alcalinidad	Volumetría
Mn	ICP-OES	---	---	CE	Amperimétrico	pH	potenciométrico
Cu	ICP-OES	---	---	TDS	Amperimétrico	Temp.	sensores termoelectrics

3.4.2. Acondicionamiento y digestión química de muestras de residuos y sedimentos.

Para conocer la concentración total de elementos (As, Cd, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca), todas las muestras se sometieron a una digestión ácida total.

Se agregaron aproximadamente 0.2 g de cada muestra seca, 2 mL de ácido fluorhídrico y 3.0 mL de ácido nítrico en un recipiente de teflón modelo Easy prep y se digirieron en un sistema de reacción por microondas modelo MARS 6 (Figura 22), en condiciones similares a las establecidas en el método EPA 3052 (USEPA, 1996; CEM, 2015a).

Enseguida, el HF en las muestras digeridas se neutralizó con 5 mL de una solución acuosa de ácido bórico (4 % v/v) de acuerdo con el método recomendado por CEM (CEM, 2015b).

Para este método se usaron blancos, duplicados de muestras y una referencia de material certificada, como elementos de control de calidad en cada lote de muestras. Finalmente, todas las muestras se aforaron a 50 mL con agua desionizada (tipo A, $\geq 18 \text{ M}\Omega$).

Los ácidos empleados fueron de calidad ACS, y todos se purificaron en un sistema Savilex sub-hirviendo antes de su uso.

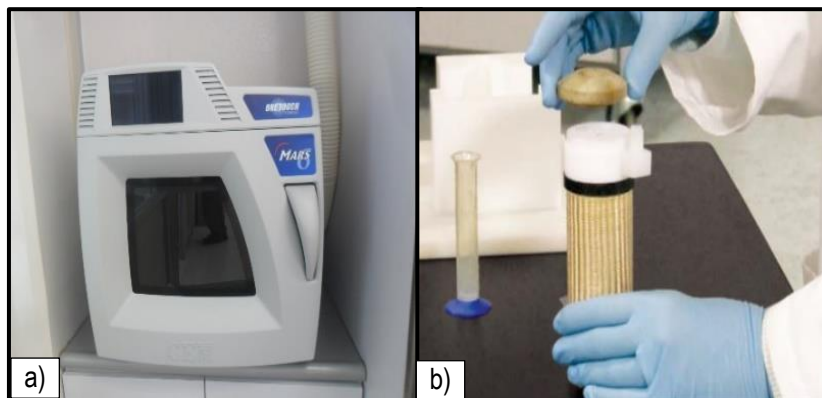


Figura 22. (a) Digestor de muestras mediante microondas, (b) Viales de teflón modelo EasyPrep.

3.4.3. Elementos mayores.

Los análisis químicos para muestras de agua (lluvia y subterránea), así como los lixiviados de DAM, se realizaron tomando como base lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994. La composición de lixiviados varía considerablemente en función de los minerales dominantes en el residuo.

Estos solutos se han clasificado de acuerdo a las concentraciones en las que se suelen encontrarse en agua natural, si la concentración es mayor a 5 mg/L son llamados especies químicas mayores: HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ .

3.4.4. Elementos traza.

Para la medición de elementos traza de interés ambiental (ej, As, Pb, Zn y Cd), que están presentes en residuos, sedimentos y lixiviados, se usó el equipo mencionado en la sección 3.4.1. Tomando como base para muestras líquidas una curva de calibración preparada en forma multielemental (0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 50, 80 y 100 µg/L de As, Pb, Zn y Cd) a partir de materiales de referencia certificados simples, de 10 mg/L de concentración marca High Purity Standards.

3.4.5. Control de calidad de técnicas analíticas.

En cuanto al segundo y tercer requisito. La precisión y exactitud del análisis químico, se distinguen dos tipos de errores: i) **Precisión o errores estadísticos** que reflejan fluctuaciones aleatorias en el procedimiento analítico, y ii) **Exactitud o errores sistemáticos** que muestran desviaciones sistemáticas debido a procedimientos defectuosos o interferencias durante el análisis (Appelo y Postma, 2004).

La precisión se puede calcular mediante análisis repetidos de la misma muestra. Para lo cual, se recopiló un número de muestras duplicadas en el campo como una verificación del procedimiento general. Los errores sistemáticos solo se pueden evaluar analizando muestras de referencia y mediante la comparación de resultados entre laboratorios a bajas concentraciones, los análisis duplicados pueden mostrar grandes variaciones cuando la sensibilidad del método es insuficiente (Appelo y Postma, 2004).

Para el criterio de control de calidad en **muestras sólidas** (Residuos y sedimentos de arroyo), se usó un material de referencia estándar, para concentraciones de elementos traza altamente elevadas se utilizó el suelo Montana 2710a (MRC) y para aceptar las recuperaciones fue de ± 20% de diferencia del valor certificado recomendado por las organizaciones internacionales (USEPA, 2014).

La precisión de un **análisis hidrogeoquímico en muestras de agua** (superficial o subterránea) se puede probar mediante la comparación de la suma de las cargas negativas en solución con el total de cargas positivas. De esta manera, se establece la diferencia entre la suma de cationes ($\sum Cat$) y aniones ($\sum An$) que se compara para dar el % de error en el equilibrio de cargas, como se muestra en la Ec. 5.

$$\%Error = \left(\frac{\sum Cat - \sum An}{\sum Cat + \sum An} \right) \cdot 100 \quad (Ec. 5)$$

Donde el porcentaje de error en el equilibrio de las cargas menor o igual al 5% es aceptable. Cuando los errores son mayores que 5%, significa que una de las principales especies pudo

haber sido pasada por alto o no se realizó un análisis químico con precisión (Clark, 2015). Una verificación de los análisis químicos, solo es aplicable para los elementos principales en muestras de agua.

Para el caso específico del DAM provenientes de los residuos mineros, la precisión para elementos menores es mucho más difícil de estimar, debido a las altas concentraciones que son más significativas que los considerados elementos mayores en muestras de agua. Para esta investigación se usó los controles de calidad en la técnica: i) muestra de duplicado, ii) Blancos y iii) Material de referencia.

Medición de pH en muestras sólidas y líquidas.

El rol del pH en áreas donde se ha presentado DAM tiene una relevancia importante (Figura 23), no obstante que el DAM no es definido exactamente en términos de pH, la mayoría de sitios con estas características presentan valores de 2-6 y el sulfato como el ion dominante. En el agua con valores de pH de 6-9, donde se alcanza el amortiguamiento con equilibrios de bicarbonato la mayoría de los metales traza son insolubles y fuertemente absorbidos (Nordstrom et al., 2017).

Los metales aniónicos y metaloides (por ejemplo, arseniato, arsenito, cromato y molibdato) son más solubles en el pH circumneutral a básico debido a su carga negativa.

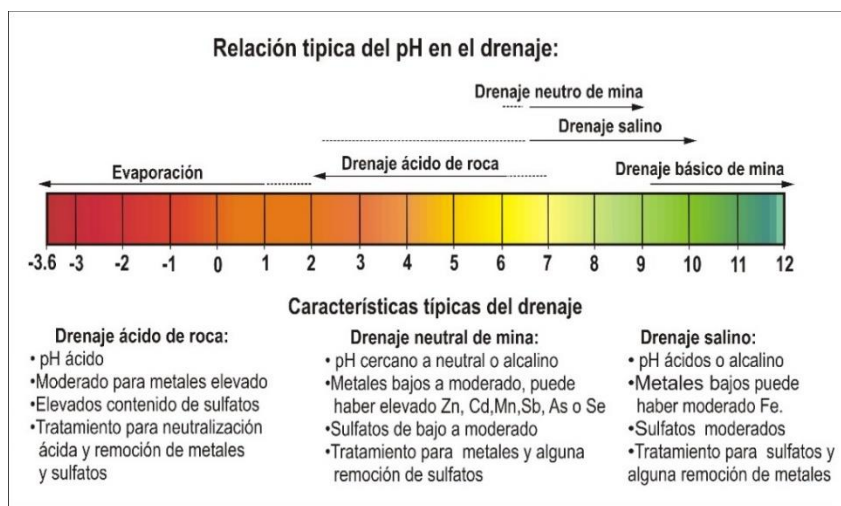


Figura 23. Rango de pH y características de DAM (tomado de Nordstrom et al., 2015)

Fuller (1977) suelos, aunque este comportamiento es una matriz similar a los residuos mineros y sedimento aporta información del comportamiento de los elementos en función del pH.

En la Tabla 13 Se presenta la relación del pH, movilidad y clasificación, basado en los valores de este parámetro. En general se observa que la movilidad de las especies aumenta o disminuye en una relación inversa con el pH.

Tabla 13. Clasificación de la movilidad de elementos traza, basado en valores de pH (Fuller, 1977).

pH	Elementos	Clasificación de la movilidad
4.2-6.6	Cd, Hg, Ni y Zn	Relativamente móviles
	As, Be y Cr	Moderadamente móviles
	Cu, Pb y Se	Bajamente móviles
6.7-8.8	As, Cr	Relativamente móviles
	Be, Cd, Hg y Zn	Moderadamente móviles
	Cu, Pb y Ni	Bajamente móviles

Para el caso de esta investigación, se siguió el método establecido en EPA 9045D (USEPA, 2004), para medir este parámetro en muestras sólidas (residuos mineros y sedimentos). En el laboratorio se usó un potenciómetro Horiba modelo EX-20 y se calibró con soluciones tampón a pH; 4, 7 y 9, a 25 °C. Se colocaron 20 g de muestra de residuo o sedimento tamizados a 2 mm en contacto con 20 mL de agua desionizada y se agitó por 10 minutos, la suspensión de material se centrifugó para separar los sólidos y posteriormente realizar la medición de pH.

Para el caso de muestras líquidas (agua de lluvia, agua subterránea y DAM), se midió directamente en campo y laboratorio. Las determinaciones se realizaron por duplicado para cada punto de muestreo.

3.5. Selección de elementos químicos de interés ambiental.

Como se describe en las secciones 1.1, 1.2 y 1.3., los EPT presentes en los diversos medios como: minerales del yacimiento, suelo, sedimentos, agua subterránea y residuos minero-metalúrgicos, son de importancia ambiental ya que presentan diferentes grados de geodisponibilidad, dispersividad y movilidad. Un fenómeno que incrementa la geodisponibilidad de EPT es la oxidación de sulfuros, ya que provoca la producción de DAM, lo cual promueve liberación de elementos como: As, Ba, Be, Cd, Cr (VI), Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Tl y V (considerados en la NOM-147-SEMARNAT-2004). Para el presente estudio se establece un criterio de selección basado en las características geoquímico-ambientales siguientes: i) Movilidad (solubilidad, adsorción y desorción), ii) Abundancia basada en el análisis químico (concentración total), iii) Presencia y asociación con la mineralogía del yacimiento, iv) Riesgo a la salud (toxicidad natural).

Es importante mencionar que se consideran las investigaciones previas de caracterización química y mineralógica en el área de estudio reportadas por Razo (2007), Vázquez-Vázquez (2011) y Ortega (2012), que están directamente relacionadas con el RPV, donde se han estudiado los siguientes EPT: As (anión-metalóide y alta sensibilidad REDOX), Cd (elemento muy tóxico en concentraciones de 0.005 mg/L en el agua de consumo humano), Pb (elemento asociado a minerales primarios del yacimiento como “galena” y a procesos de beneficio “fundición” y además por su toxicidad) y Zn (movilidad alta y por su importancia como macronutriente “función fisiológica”). El comportamiento de los cuatro elementos enunciados, es representativo del conjunto de EPT que tienen propiedades químicas similares (ej. radio iónico, estado de oxidación, electronegatividad, solubilidad, principalmente).

El **As** solo se encuentra en la corteza terrestre en cantidades minúsculas (aproximadamente 1 mg/kg), pero está presente en la naturaleza como un componente importante en más de 300 minerales (Drahota y Filippi, 2009). De estos, aproximadamente el 60% son arseniatos, el 20% son sulfuros y sulfosales, el 10% son óxidos y el resto son arsenitos, arseniuros, elementos nativos y aleaciones metálicas (Drahota y Filippi, 2009).

En áreas mineralizadas de asociación con los metales de transición como el Cd, Pb, Ag, Au, Sb, W y Mo (Smedley y Kinniburgh, 2002), la arsenopirita (FeAsS), es el mineral primario más abundante (Nordstrom et al., 2000; Tabelin et al., 2012a). Los principales estados redox son, As(III y V), en aguas naturales (Ferguson y Gavis, 1972), debido a esto y al pH se favorece su solubilidad y movilidad en el ambiente (Wilson y Hawkins, 1978; Tallman y Shaikh, 1980; Pierce y Moore, 1982; Roussel et. al., 2000).

El As químicamente es similar al azufre (S), lo que permite que el primero sustituya al último en estructuras cristalinas de muchos minerales sulfurosos, como pirita, galena (PbS), calcocita (Cu₂S) y marcasita (FeS) (Smedley y Kinniburgh, 2002). El arsénico también podría sustituir al Si²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ y Ti⁴⁺ en muchas estructuras minerales y, por lo tanto, está presente en una variedad de minerales contenidos en sedimentos en cantidades relativamente bajas (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Algunos autores han observado una asociación entre los oxihidróxidos de As(V) y Fe(III) por co-precipitación (de Mok et al., 1988; Masscheleyn et al., 1991), así como la formación de arseniatos de Ca y Mg (Pierrot, 1964; Voigt et al., 1996; Juillot et al., 1999). También se encontró que la presencia de materia orgánica aumenta significativamente la adsorción de arseniato (Cornu et al., 1999).

Los metales pesados como **Pb, Cd y Zn** se distribuyen ampliamente en rocas y suelos, pero solo en cantidades mínimas (es decir, niveles de mg/kg) (Nagajyoti et al., 2010). Rocas ígneas como el basalto y el granito pueden contener hasta 30, 0.6 y 140 mg/kg de Pb, Cd y Zn, respectivamente (Cannon et al., 1978). Estos metales pesados se encuentran en mayor abundancia en rocas sedimentarias como las lutitas, con concentraciones de alrededor de 7-150 mg/kg para Pb, <11 mg/kg para Cd y 34–1500 mg/kg para Zn (Cannon et al., 1978; Liu et al., 2017).

La mayor concentración de estos cuatro metales pesados se produce en minerales que contienen sulfuros (por ejemplo, galena (PbS), esfalerita (ZnS) y calcopirita (CuFeS)), que se procesan para extraer estos valiosos metales para aplicaciones industriales y de fabricación. El cadmio se encuentra típicamente como un componente menor (hasta un 5%) en los minerales sulfurosos primarios, especialmente los de Zn como la esfalerita y la wurtzita ((Zn, Fe) S) (Fleischer et al., 1974).

Por otra parte, también se pondrá atención a aquellos elementos que tienen un rol significativo en los procesos de movilidad por su interacción DAM-especies geoquímicas-roca y que constituyen fases minerales que están presentes en los sitios de actividad minera, como el Ca, Fe, S, Mn, Cu, Si, entre otros (ver Anexo 2).

3.6. Caracterización mineralógica.

Para predecir la calidad del DAM, los diferentes reportes sobre el tema han clasificado las pruebas mineralógicas como "un análisis requerido, no opcional" para comprender mejor los materiales de fuente de lixiviación de metales y generadores de ácido y los posibles minerales neutralizantes (por ejemplo, Price, 2009; INAP, 2009).

Las técnicas mineralógicas tradicionales más comúnmente aplicadas en la caracterización de residuos mineros, entre ellos los que contienen sulfuros son; la microscopía óptica (MO), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (MEB), reportadas por Jambor y Blowes (1998).

Para el caso de esta investigación los métodos desarrollados en la caracterización mineralógica del RPV y sedimentos de arroyo, se llevó a cabo a través de la difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), con equipos del Laboratorio de Caracterización Mineralógica del Instituto de Metalurgia de la UASLP (Figura 24).

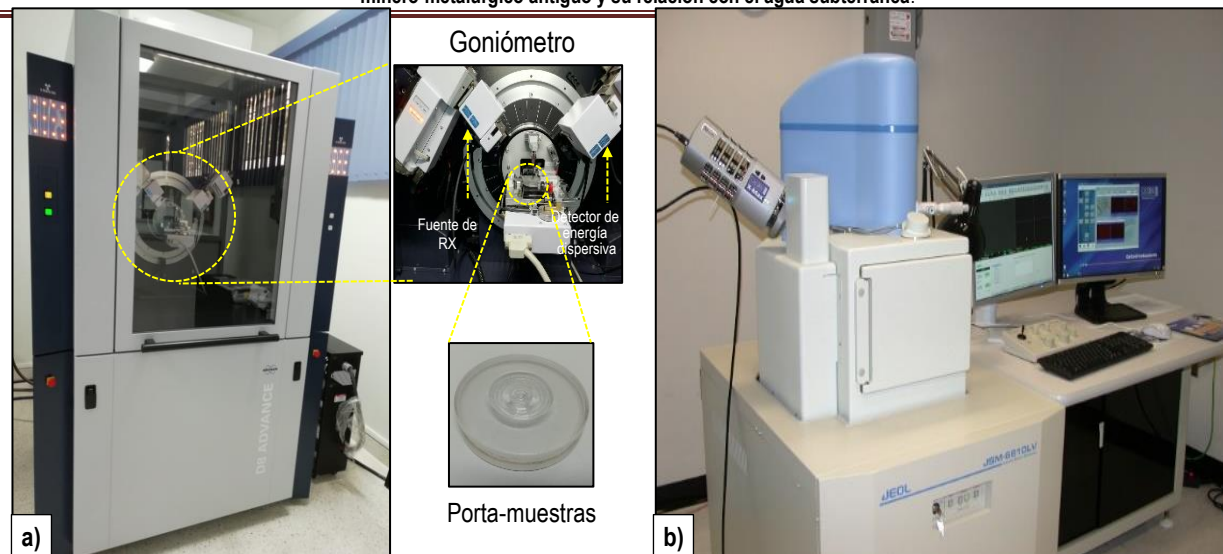


Figura 24. Imágenes: a) Difractómetro Bruker Modelo D8 Advance, y b) Microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL modelo JSM-6610 LV.

3.6.1. Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de DRX tiene como objetivo identificar las fases mineralógicas mayoritarias presentes en las muestras, mediante el uso de un Difractómetro marca Bruker modelo D8 ADVANCE (Figura 24a). Para el método de difracción de polvos, las muestras minerales fueron molidas a un tamaño de partícula menor a $44\ \mu\text{m}$ y posteriormente montadas en un porta-objeto de vidrio con ranura de aluminio. Usando radiación $K\alpha$ de Cu, longitud de onda de $\lambda=1.5405\ \text{\AA}$. Se obtuvieron lecturas entre 10° y 90° grados con una variación de ángulos $2\ \text{Theta}$ (una variación $2\theta=0.02^\circ$), a un voltaje de 36 kV y corriente 36 mA. La identificación de los patrones de difracción obtenidos se realizó mediante su comparación con las tarjetas de datos cristalográficos de JCPDS de la ICDD (International Centre for Diffraction Data, por sus siglas en inglés) que se encuentran en la base de datos del equipo utilizado.

Se realizó un análisis cualitativo usando el método de Hanawalt (ver Anexo 3), en el que cada diagrama aparece caracterizado por los tres picos de difracción más intensos. Contiene un sistema de subgrupos resultante de dividir el rango de los valores de “d” (distancia inter-planar) en regiones, cada una de estas regiones contiene un número aproximadamente igual de diagramas. Cada diagrama con sus tres líneas más fuertes está asignado a un grupo. En la preparación de la muestra se evitó la presencia de orientación preferencial, para poder producir los valores normales de las intensidades de las líneas.

Cabe señalar que la técnica de DRX no puede identificar minerales amorfos, como oxihidróxidos de hierro, aluminio y aluminosilicatos, que se asocian comúnmente con el drenaje ácido, debido a

su bajo contenido o baja cristalinidad (Azaroff y Buerger, 1958; Klug et al., 1974). Asimismo, el límite de detección de la técnica depende del 5% en peso de las fases minerales presentes.

Es importante destacar el rol de la técnica de DRX en la identificación de los minerales mayoritarios presentes en los residuos y sedimentos de arroyo como: pirita, galena, calcita, cuarzo, plagioclasas, yesos entre otros. La técnica de DRX, en conjunto con la técnica de MEB son herramientas que favorecen el análisis de los EPT, así como los factores que potencializan su movilidad (solubilidad-desorción) o fijación (precipitación-sorción) en sitios de actividad minera (Jamieson et al., 2015).

3.6.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Para complementar la caracterizaciones mineralógicas de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL modelo JSM-6610 LV con un detector de electrones de retrodispersión (BSE por sus siglas en inglés) y un detector de energía dispersiva (EDS) para el análisis elemental (Figura 24b), así como el uso de un herramienta de microanálisis multielemental mediante el escaneo en áreas específicas o partículas del muestras de interés, con el fin de contar con información topográfica de la partícula y destacar en una imagen zonas con diferente composición en la superficie de esa partícula.

Las imágenes de BSE son particularmente útiles porque los granos más brillantes en el campo de visión son aquellos con el número atómico promedio más alto. Esto significa que los granos de sulfuro, incluidos los de pirita parcialmente oxidada y pirrotita, se "destacarán" y serán relativamente fáciles de encontrar, incluso en una muestra de relaves de grano fino (Jamieson et al., 2015).

El MEB es esencial para obtener datos de composición para minerales en solución sólida, para obtener información sobre características a escala fina, como bordes de alteración, verificar la identificación de las partículas y de esta manera tener un mayor soporte al conjuntar estos datos con los resultados químicos (concentraciones totales) y la técnica de DRX (Jambor y Blowes 1998).

Para la preparación de las muestras se realizaron los siguientes pasos: a) homogenización y cuarteo, b) montaje en resina epóxica (EpoThin Epoxi resin) que funciona con un catalizador (EpoThin Epoxy hardener), c) desbaste y pulido (lijas en orden de granulometría 320, 400, 600 y 1000) y d) recubrimiento conductor en un equipo especializado (presión menor de 2 bar, pulso voltaje de 5.5 volt, durante 4 segundos). Lo anterior se ejemplifica en las imágenes de la Figura 25.

La técnica MEB contribuyó a la identificación de minerales primarios en procesos de zonificación debido al efecto de intemperismo, así como a la identificación de minerales secundarios naturales y/o producto del proceso de intemperismo. Lo anterior constituyó una valiosa información que permitió validar los resultados de las pruebas de movilidad y la modelación geoquímica (diagramas de Eh-pH e índice de saturación).

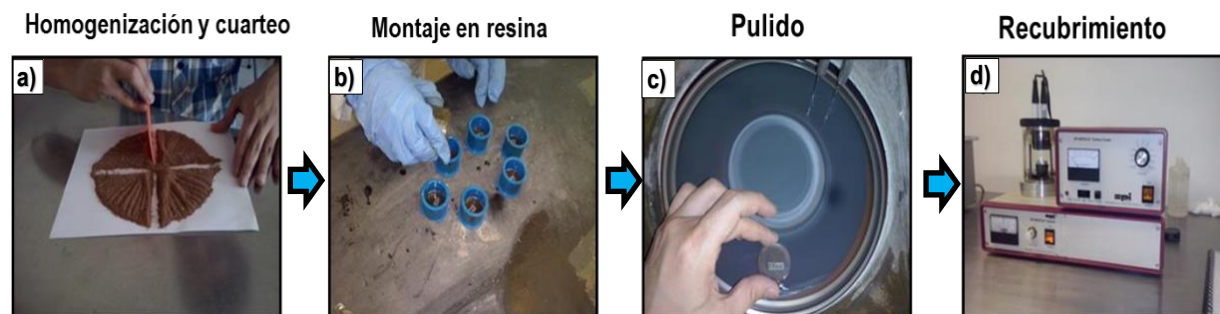


Figura 25. Imágenes representando cada una de las etapas de la preparación de las muestras (a, b, c y d).

3.7. Pruebas de laboratorio.

Los procesos fundamentales en los residuos minero-metalúrgicos que controlan el proceso de liberación o atrapamiento de elementos químicos potencialmente tóxicos tienen que ver con las interacciones que suceden con el agua y mineral.

En la Figura 26, se presenta modelo propuesto por Brough (2013), ahí establece la relación del pH con diferentes reacciones químicas en un residuo minero, controladas por el microambiente alrededor de los minerales en base al tiempo de generación de DAM. El pH tiende a disminuir a lo largo de una serie de etapas, dado por un conjunto de minerales que actúan como búfer.

La acidez se vuelve aparente, ya que la neutralización puede ocurrir a valores de pH más altos, proporcionados por el ensamble de minerales que están presentes en abundancia suficiente (Nesbitt y Jambor, 1998). Es importante tener en cuenta que la meteorización facilita la amortiguación de acidez, debido a los minerales de carbonato y silicato presentes. De esta manera, se pueden retrasar las condiciones para la generación de ácido, incluso en material que eventualmente es generador de ácido.

Por lo cual, las pruebas de caracterización geoquímica (química, movilidad y mineralógica) juegan un importante papel en la interpretación de resultados analíticos. Por lo tanto, para entender las reacciones químicas involucradas es importante caracterizar a detalle todos los minerales reactivos presentes en el material fresco e intemperizado (Jamieson et al., 2015). Debido a lo anterior y para entender las interacciones agua-minerales en esta etapa del estudio, realizaron pruebas de movilidad simulando agua meteórica y pruebas de fracción móvil (ESS,

extracción secuencial selectiva). En el Anexo 4 se presenta una revisión de los diferentes protocolos de las ESS

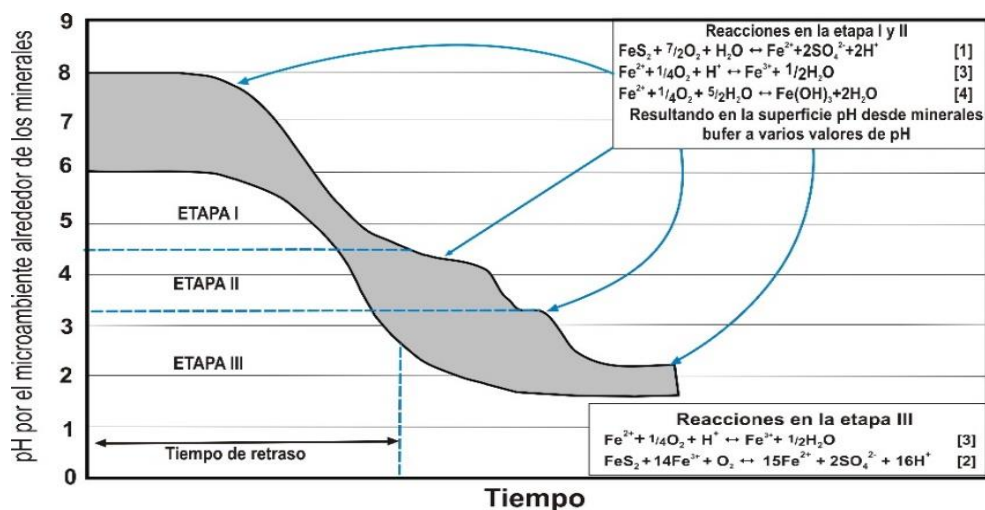


Figura 26. Etapas de los microambientes y los minerales presentes en residuos mineros (Brough, 2013).

3.7.1. Movilidad simulando agua meteórica.

La movilidad se puede definir como la migración o inestabilidad que presentan los elementos, debido a la alteración de fases estables en los residuos minero-metalúrgicos o al equilibrio entre la fase sólida y solución (lixiviado). Es fundamental conocer la especiación química en los residuos minero-metalúrgicos y sedimentos de arroyo a estudiar, así como la fracción mineralógica a la que se encuentran asociados, ya que su movilidad en los diferentes medios que integran el sitio de estudio depende de esto.

Los metales en forma de precipitados pueden llegar a ser móviles por disolución ácida de la fase en la que se encuentren asociados, cada uno de los compartimentos (sedimentos, suelo y roca), y los mecanismos descritos anteriormente influyen en la movilidad de los elementos químicos en los residuos minero-metalúrgicos hacia la fase fluida.

Para llevar a cabo la determinación de la movilidad de los elementos EPT, para este tipo de residuos se aplicó la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post-operación de presas de jales.

3.7.2. Fracción móvil (extracción secuencial selectiva).

La extracción secuencial selectiva (ESS) se basa en la capacidad de lixiviación que poseen ciertos ácidos, bases y sustancias orgánicas (llamados agentes extractantes) respecto a los

componentes de un sustrato, y ha sido propuesta para determinar la movilidad de los metales o metaloides presentes en suelos, residuos mineros o sedimentos.

Se realizó el fraccionamiento geoquímico de las muestras de residuos y sedimentos de arroyo mediante el procedimiento de extracción secuencial selectiva catiónica y aniónica a través de pruebas exploratorias iniciales, basadas en criterios de selección como: i) Los resultados de los análisis químicos, ii) Mineralogía presente y iii) Ubicación espacial de las muestras.

Partiendo de la revisión de bibliográfica de la ESS por los diferentes investigadores (Anexo 5), se tomaron como protocolos base, los propuestos por: Keon et al., (2001), método EPA 3051a* (2007) y Dold y Fontboté (2002). En la Tabla 14 y Tabla 15 se describen las técnicas utilizadas para analizar la respuesta a las fracciones 6 y 7 (catiónica y aniónica).

Tabla 14. Extracción secuencial catiónica basada en los esquemas de Dold y Fontboté (2002) y método EPA 3051a* (2007).

Fracción	Solución Extractante	Fracción geoquímica
F1	Agua desionizada con pH ajustado a 5.5 mediante burbujeo con CO ₂ , si es necesario. La mezcla se mantiene en agitación constante a; 29 revoluciones por minuto (rpm), temperatura ambiente, durante 18 h.	Sulfatos solubles en agua y en medio ligeramente ácido, se liberan los elementos asociados iónicamente al sustrato.
F2	Solución de acetato de amonio (CH ₃ COONH ₄) en concentración 1M y con pH ajustado a 4.5 con ácido acético (CH ₃ COOH). La mezcla se mantiene en agitación constante durante 2 h a temperatura ambiente.	Elementos intercambiables iónicamente, asociados a sulfatos solubles en medio ligeramente ácido y carbonatos.
F3	Solución de oxalato de amonio de concentración 0.2 M, en una solución de a pH=3 ajustado con ácido oxálico (extracción en la oscuridad)	Elementos co-precipitados o asociados con oxi-hidróxidos de hierro amorfos
F4	Solución 0.2 M de oxalato de amonio en una solución de ácido oxálico a; pH=3; extracción a 80°C, en condiciones normales de iluminación y con agitación ocasional.	Elementos co-precipitados o asociados con oxi-hidróxidos de hierro cristalinos
F5	Solución de peróxido de hidrógeno de concentración al 30%, ajustada a pH=2 con ácido nítrico concentrado. La mezcla se deja reaccionar toda la noche, para finalizar se mantiene durante 1 h en baño de agua ajustado a 75°C. Se sugiere efectuar agitación ocasional con debidas precauciones (la solución es altamente oxidante).	Elementos asociados con material orgánico y sulfuros minerales (pirita, arsenopirita, calcopirita)
F6*	Mezcla de ácido nítrico (HNO ₃), clorhídrico (HCl) y ácido fluorhídrico (HF) concentrados en proporción 1:1:0.5. La reacción se lleva a cabo en un digestor mediante microondas hasta una temperatura interna de 180°C. Posteriormente del proceso de digestión y de enfriamiento de la solución, se lleva a cabo la neutralización del ácido fluorhídrico, agregando 5 mL de solución de ácido bórico al 4% (peso/volumen) y la mezcla se trató en el digestor hasta una temperatura de 160°C.	Elementos asociados con silicatos, cuarzo, minerales recalcitrantes de arsénico.

Aunque la ESS no es completamente selectiva, debido a características de los extractantes (ej. Empalme de fracciones, redistribución entre fases, resorción de elementos movilizados), podría incrementar la movilidad de los EPT en algunas fracciones o sobreestimar otras que son menos móviles. Debido a estas incertidumbres se consideró como un análisis semicuantitativo (Vázquez-Rodríguez, 2007).

En base a lo anterior la ESS brindó un panorama únicamente de las fracciones de los EPT presentes en cada uno de los sitios de estudio o puntos de muestreo (soluble en agua, ácido,

etc.); sin embargo, tomando en cuenta las propiedades fisicoquímicas de cada una de las especies de los elementos químicos, los resultados de los estudios de DRX y MEB; así como la caracterización del sitio, fue posible realizar un estudio adecuado de especiación química.

Tabla 15. Extracción secuencial aniónica (exclusiva para arsénico) basada en los esquemas de Keon et al. (2001), método EPA 3051a* (2007) y Dold y Fontboté (2002).

Fracción	Solución extractante	Fracción geoquímica
F1	Agua desionizada con pH ajustado a 5.5 mediante burbujeo con CO ₂ , si es necesario. La mezcla se mantiene en agitación constante de 29 revoluciones por minuto (rpm), a temperatura ambiente, durante 18h.	Sulfatos solubles en agua y en medio ligeramente ácido, se libera arsénico asociado iónicamente al sustrato
F2	Solución de fosfato monobásico de sodio (NaH ₂ PO ₄) en concentración 1M y con pH ajustado a 5 con ácido fosfórico (H ₃ PO ₄). La mezcla se mantiene en agitación constante durante 24h a temperatura ambiente. Este paso de la extracción se repite una vez.	Arsénico fuertemente adsorbido. Por ejemplo: arseniato (AsO ₄ ³⁻) y arsenito (AsO ₃ ³⁻) adsorbidos fuertemente al sedimento, son reemplazados por iones PO ₄ ³⁻ .
F3	Solución de ácido clorhídrico (HCl) a concentración 1N. La mezcla se mantiene en agitación constante durante 1h y a temperatura ambiente.	Arsénico co-precipitado con sulfuros ácidos volátiles (AVS ¹), carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro amorfos
F4	Solución de oxalato de amonio de concentración 0.2M, en una solución de a pH=3 ajustado con ácido oxálico (extracción en la oscuridad)	Arsénico co-precipitado con oxi-hidróxidos de hierro amorfos
F5	Solución 0.2M de oxalato de amonio en una solución de ácido oxálico a pH=3.0; extracción a 80°C, en condiciones normales de iluminación y con agitación ocasional.	Arsénico co-precipitado con oxi-hidróxidos de hierro cristalinos
F6	Solución de peróxido de hidrógeno de concentración al 30%, ajustada a pH=2 con ácido nítrico concentrado. La mezcla se deja reaccionar toda la noche, para finalizar se mantiene durante 1 h en baño de agua ajustado a 75°C. Se sugiere efectuara agitación ocasional con debidas precauciones, la solución es altamente oxidante.	Material orgánico y sulfuros minerales (Pirita, arsenopirita, calcopirita)
F7*	Mezcla de ácido nítrico (HNO ₃), clorhídrico (HCl) y ácido fluorhídrico (HF) concentrados en proporción 1:1:0.5. La reacción se lleva a cabo en un digestor mediante microondas hasta una temperatura interna de 180°C. Posteriormente del proceso de digestión y de enfriamiento de la solución, se lleva a cabo la neutralización del ácido fluorhídrico, agregando 5 mL de solución de ácido bórico al 4% (peso/volumen) y la mezcla se trató en el digestor hasta una temperatura de 160°C.	Silicatos, cuarzo, minerales recalcitrantes de arsénico

Nota: F1 NOM-147-SEMARNAT-2011, F2 y F3 Keon, F4, F5 y F6 Dold-Fontbote, F7 EPA 3051a ,

3.8. Isótopos de azufre (³⁴S) y oxígeno (¹⁸Oso₄).

Evaluar ambientalmente un área a través de la determinación del contenido de EPT es una herramienta valiosa que ha sido utilizada por diferentes investigadores (Armienta et al., 2003; Talavera-Mendoza et al., 2006; Espinosa y Armienta, 2007; Espinosa et al., 2009). No obstante, existen otras técnicas poco utilizadas en la problemática ambiental como el análisis de isótopos, que pueden contribuir al entendimiento de los procesos que controlan la introducción de metales (EPT) a cuerpos de agua (superficial y subterránea) y/o conocer el comportamiento estacional de un área (Spangenberg et al., 2006; Sharp, 2007).

¹ AVS, por sus siglas en inglés de Acid Volatile Sulfide.

La procedencia del azufre puede ser identificada determinando las relaciones $\delta^{34}\text{S}/\delta^{32}\text{S}$ en sulfatos, además ayuda a exhibir procesos de oxidación o reducción en los minerales de los cuales se deriva el azufre (Ryu et al., 2006; Hubbard et al., 2009).

Las abundancias de isótopos de azufre terrestre se definen en la escala del $\delta^{34}\text{S}$ para una muestra dada y expresa la desviación en partes por mil (‰), a partir de su relación de abundancia ($\delta^{34}\text{S}/\delta^{32}\text{S} = 0.045$) con respecto al meteorito troilite del cañón de diablo (CDT), Ec. 6.

$$\delta^{34}\text{S en } \text{‰} = \left[\frac{[\delta^{34}\text{S}/\delta^{32}\text{S}]_{\text{muestra}}}{[\delta^{34}\text{S}/\delta^{32}\text{S}]_{\text{meteorito}}} - 1 \right] \cdot 10^3 \quad (\text{Ec. 6})$$

En su investigación Krouse (1980), documenta los diferentes valores de isotopos de sulfato y sulfuro asociados a las unidades geológicas, fases minerales y especies químicas, relacionando en algunas las edades geológicas (Figura 27).

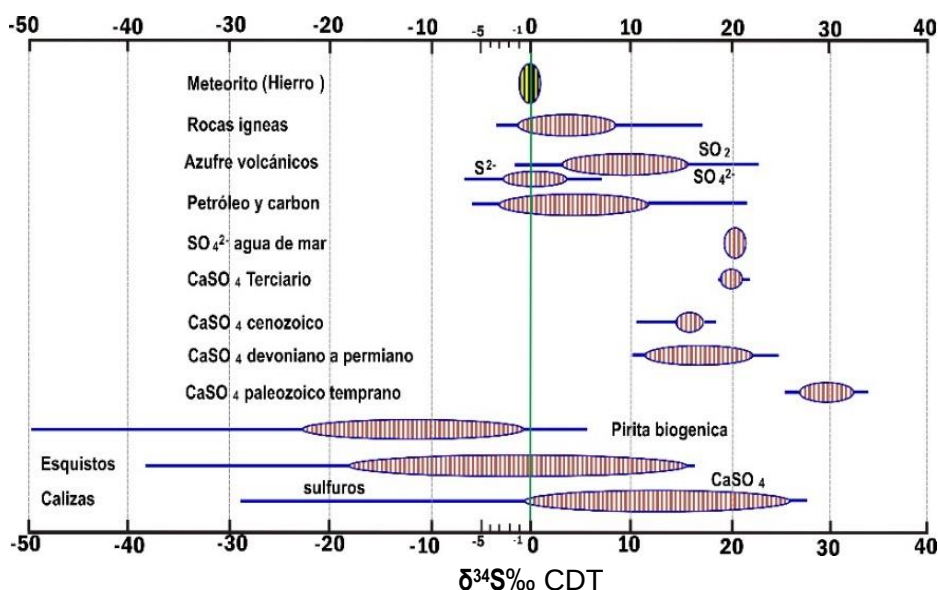


Figura 27. Rangos del contenido $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ en componentes de azufre y sulfuro en diferentes ambientes y materiales (Krouse, 1980).

Las especies de azufre se pueden muestrear de aguas subterráneas como sulfato (SO_4^{2-}) o sulfuro (H_2S ó HS^-) para medir el contenido de ^{34}S , ^{18}O para sulfato, también en fases minerales analizar el sulfato y sulfuro. El muestreo de minerales de sulfato y sulfuro no requiere preparación de campo. Las muestras se pueden recolectar en fuentes como; afloramientos, descargas de fumarolas, superficies de fractura, núcleos de rocas, esquirlas y acuífero.

La composición $^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ de sulfato es más complicada. Tanto el oxígeno atmosférico como el oxígeno en las moléculas de agua presentes que pueden influir durante la oxidación. El contenido de sulfato en ^{18}O será una mezcla de estos dos miembros finales, más cualquier efecto de fraccionamiento (Krouse, 1980; Longinelli, 1989; Toran y Harris, 1989).

La composición isotópica de oxígeno del sulfato, se basa en el porcentaje de agua en la reacción de oxidación, determinado por el balance de masa (Ec. 7) (modificado por van Everdingen y Krouse, 1985).

$$\delta^{18}O_{SO_4} = f_{H_2O}(\delta^{18}O_{H_2O} + \varepsilon^{18}O_{SO_4-H_2O}) + 0.825f_{O_2}(\delta^{18}O_{O_2} + \varepsilon^{18}O_{SO_4-O_2}) + 0.125(\delta^{18}O_{H_2O} + \varepsilon^{18}O_{SO_4-H_2O}) \quad (\text{Ec. 7})$$

La Figura 28, representa las composiciones isotópicas para diferentes valores esperados $\delta^{18}O$ en el agua para diferentes relaciones O_2/H_2O .

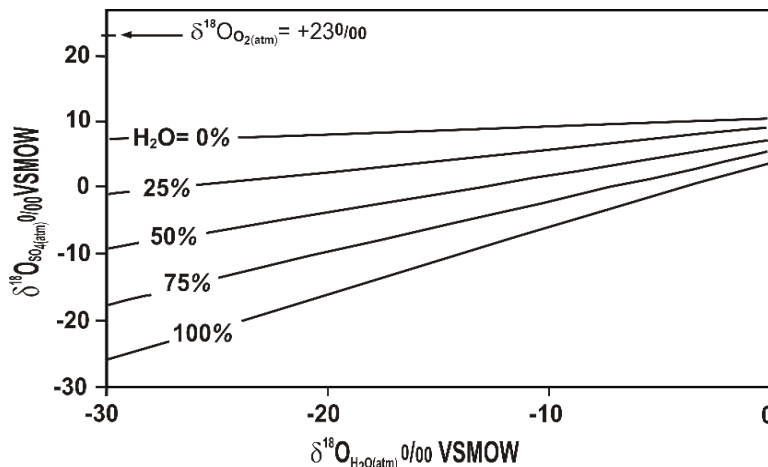


Figura 28. Composición isotópica del oxígeno-18 del sulfato para el porcentaje de agua en el suelo durante la reacción de oxidación (modificada de Van Everdingen y Krouse, 1985).

La toma de muestras para el análisis de isótopos estables se basó en la metodología propuesta por Clark y Fritz (1997), considerando las siguientes recomendaciones:

- Identificación: etiquetado claro y concreto (clave, fecha de muestreo, tipo de análisis) que permitiera el seguimiento a partir de la toma de datos en campo y laboratorio.
- La muestra fue representativa de agua subterránea.
- Se evitó contacto con la atmósfera.
- El volumen de muestra para la determinación de $\delta^{34}S$, fue de medio litro de lixiviado y un volumen igual de agua subterránea.
- La muestra se refrigeró después de su colecta.

La determinación de isótopos $\delta^{34}S$ se realizó en laboratorios de la Universidad de Arizona (Tucson, Arizona, USA), por el método de espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS por sus siglas en inglés).

Para el presente estudio se usó el isótopo de azufre ($\delta^{34}S$), para identificar el comportamiento geoquímico de los minerales sulfurosos a partir de la fuente (RPV), DAM, precipitados del DAM-sedimentos de arroyo y agua subterránea.

3.9. Clasificación del DAM.

Las fuentes aportadoras de contaminantes denominados EPT provienen de depósitos minerales que pueden tipificarse de acuerdo con las similitudes generales en sus características geológicas, configuración y modo de formación.

Por lo general, tienen variaciones complejas en la mineralogía, la alteración y/o la roca encajonante dentro de su contexto del yacimiento, la extracción, explotación (beneficio de minerales económicos) y por último el depósito de los residuos (Plumlee et al., 1999).

De tal manera que, la clasificación de DAM basada solo en características geológicas similares, es insuficiente para caracterizar la posible gama de composiciones del lixiviado tipo DAM que pueden derivarse de un depósito geológicamente complejo.

En cambio, la composición de DAM debe medirse y resumirse en función de los minerales involucrados, tipo de yacimiento, tipo de alteración y (o) tipo de roca huésped para un depósito mineral dado. Los enfoques de clasificación del agua de mina generalmente se adaptan a un tipo específico de DAM, ya que es el peor y más prominente tipo de contaminación por lixiviados provenientes de los residuos minero metalúrgicos (Opitz y Timms, 2016).

El USGS desarrolló un sistema basado en modelos geoambientales que relaciona la similitud entre la geología de depósitos minerales y DAM (Plumlee et al. 1999, Seal y Foley 2002). Lo anterior, a través de un diagrama denominado Ficklin, el cual puede mostrar que las composiciones de drenaje ácido varían como una función predecible del tipo de yacimiento mineral y la ubicación dentro de un tipo de depósito.

Dicho diagrama, muestra la relación entre el pH y la suma de unidades de concentración equivalentes ($\mu\text{g/L}$) de los seis metales pesados más importantes (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn), provenientes de sulfuros y que son típicos de ambientes generadores de ácido. No se incluyen elementos como Fe, Al y Mn, ya que su omnipresencia eliminaría la conexión entre la geología de fondo y la composición del efluente. El sistema es altamente aplicable y significativo para las minas de metal y puede ser usado para vincular depósitos de paragénesis y la contaminación del agua de la mina como se ha reportado en otros trabajos (Kauppila y Räisänen, 2015; Seal y Foley, 2002).

3.10. Modelado hidrogeoquímico.

Diferentes investigadores han realizado modelado geoquímico para predecir la formación de drenaje ácido utilizando programas como PHREEQC, Geochemist's Workbench (GWB), entre otros (Parkhurst y Appelo, 1999; Bethke y Johnson 2008). Estos programas se basan en reacciones minerales en medio acuoso y su validez se ve incrementada significativamente por la verificación de las especies minerales presentes en las muestras (Alpers y Nordstrom, 1999; Nordstrom y Campbell, 2014).

La Figura 29, presenta el contexto del impacto ambiental en un sitio de actividad minera, así como las de las condiciones que están presentes en la movilidad (química y física) de los contaminantes (EPT). La piritita está comúnmente en todas partes en los sitios de extracción y beneficio de minerales sulfurosos. Ahí se observará la relación existente entre sitios sometidos a la actividad minera y donde los diferentes factores contribuyen al impacto de un ecosistema.

A partir del desarrollo de las actividades mineras, desde sus etapas iniciales: prospección, extracción, explotación y cierre de operaciones, se estableció el modelo conceptual propuesto por GARDG, 2009. A esta propuesta se le adecuó factores como los mecanismos que están presentes en la movilidad de los EPT y su relación con el DAM (Charlet y Manceau, 1993), aunado a parámetros medibles en campo que permitan hacer una correlación congruente en el contexto del agua subterránea.

Por otro lado, las posibles vías de reacción generalizadas a partir de minerales primarios de sulfuro de Fe a sulfatos secundarios se presentan en la Figura 30 (Hammarstrom et al., 2005). Los minerales observados en este proceso son una referencia para la caracterización química, caracterización mineralógica y pruebas de movilidad, para de esta manera aplicar al modelado (interacción de agua-minerales-DAM) con planteamientos congruentes que estén soportados en datos de: concentraciones totales, temperatura, CE, pH, ORP y %O₂, así como los datos isotópicos del azufre 34 en los diferentes compartimentos estudiados en el sistema.

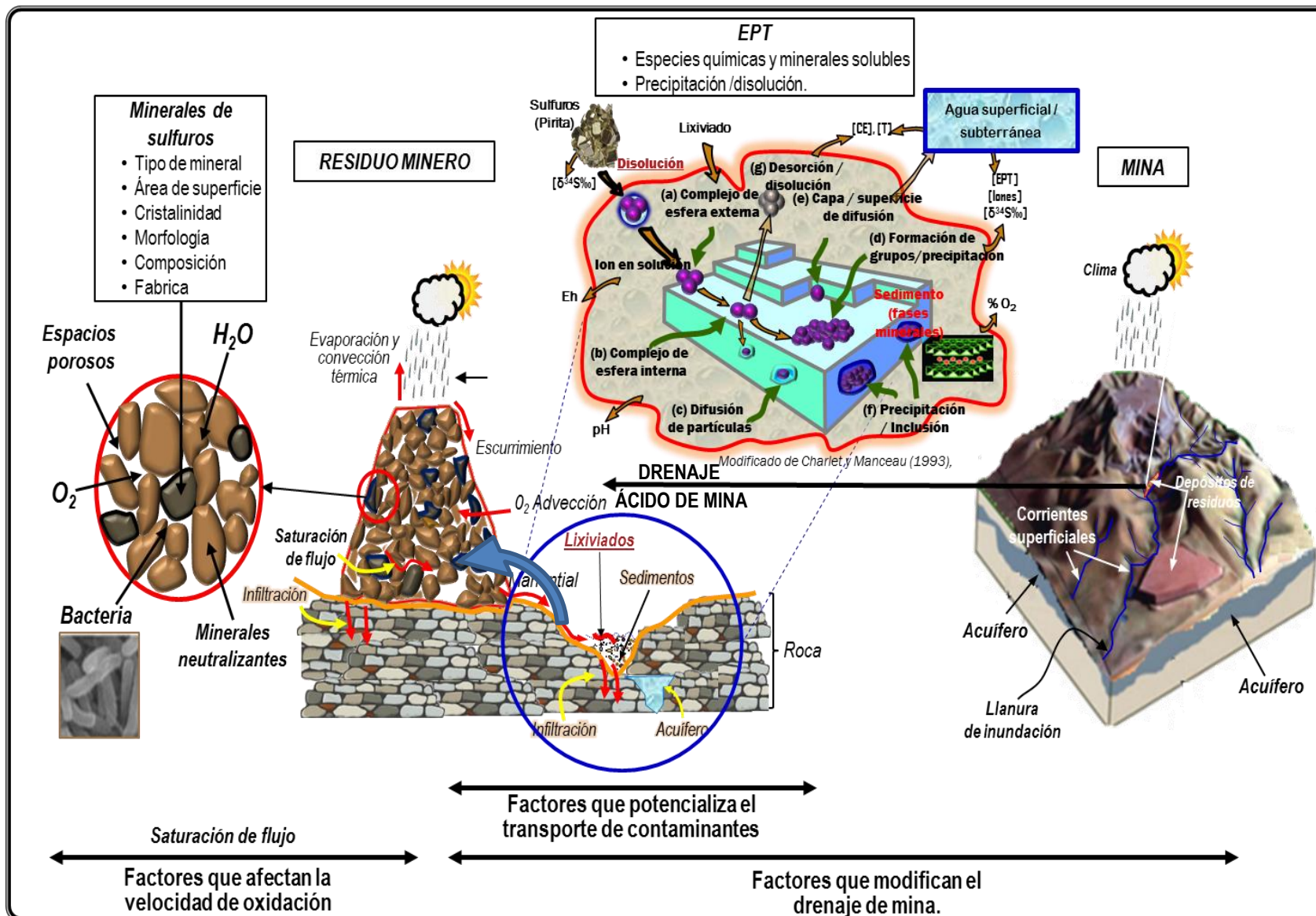


Figura 29. Modelo conceptual teórico de la relación agua de lluvia-residuos-DAM-sedimentos y agua subterránea (Modificado de Global Acid Rock Drainage Guide, 2009).

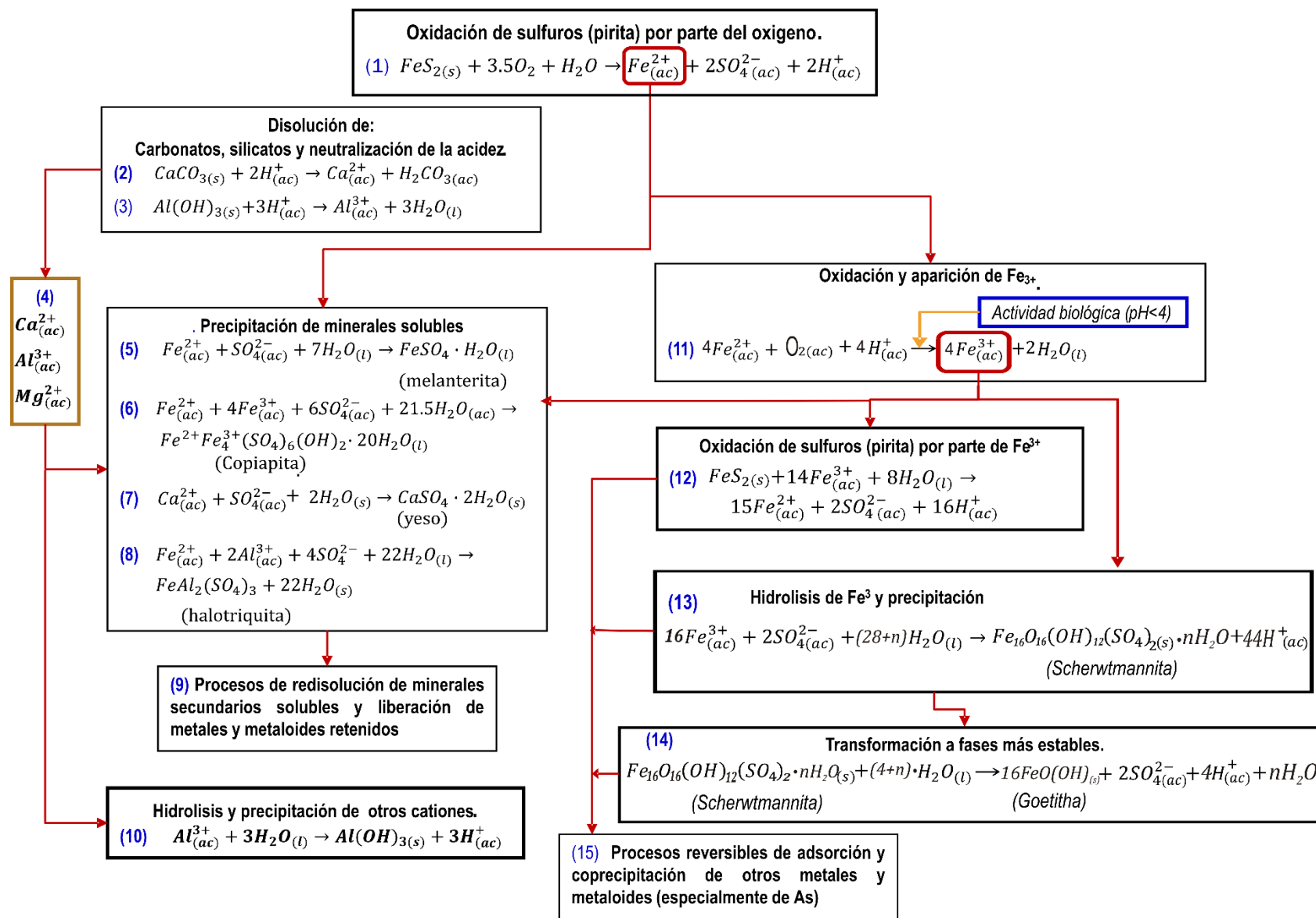


Figura 30. Principales procesos geoquímicos que ocurren en el DAM a partir de la oxidación de sulfuros (Pirita). Reacciones basadas en Scharer et al. (1994), Bigham et al., (1994), Plumlee (1999), Rose y Cravotta (1998), Bigham y Nordstrom (2000), Cornell and Schwertmann (2003) y Jambor (2003).

Para el presente trabajo se utilizó el código de computadora Geochemist's Workbench (GWB) versión 11. El software GWB es un conjunto de herramientas para el manejo de reacciones químicas, cálculo de diagramas de estabilidad y los estados de equilibrio de las aguas naturales, rastreo de procesos de reacción, representación gráfica de los resultados de estos cálculos y el almacenamiento de los datos relacionados. En la Figura 31 se presenta el diagrama de flujo del cálculo de las reacciones.

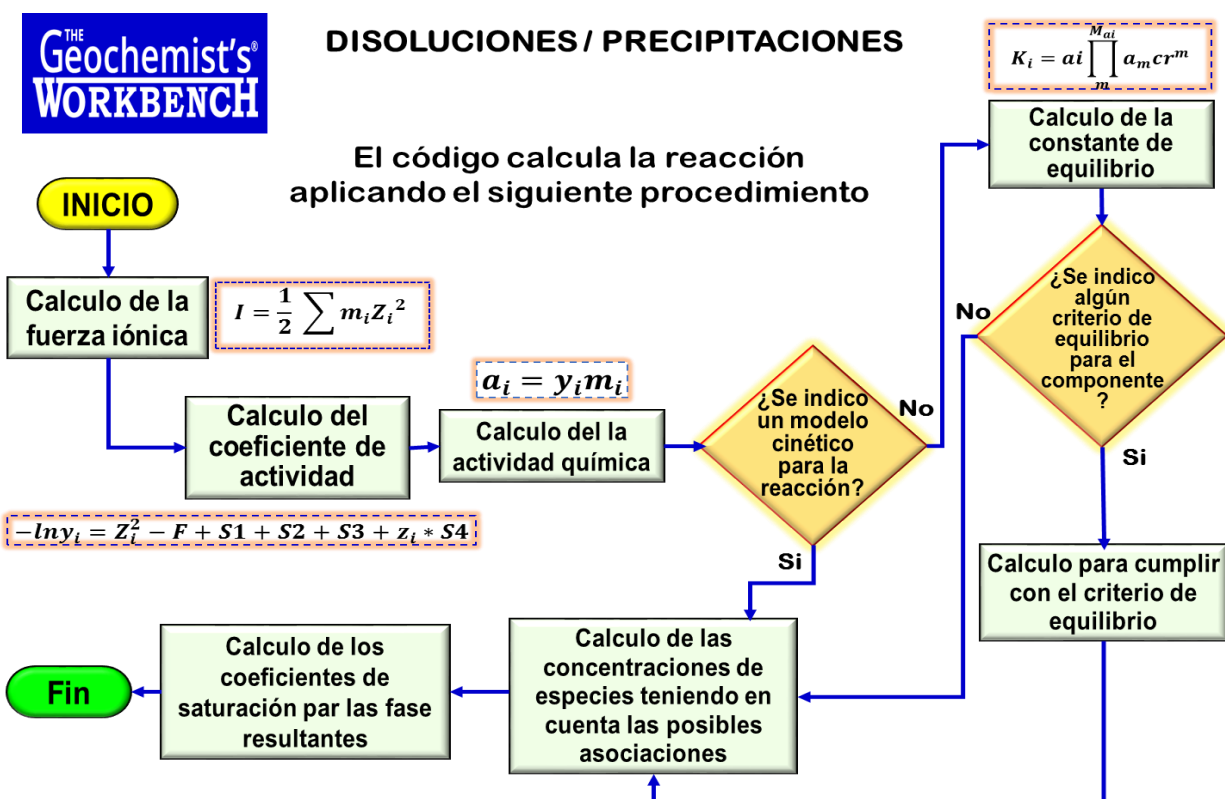


Figura 31. Diagrama de flujo del cálculo del software GWB.

GWB Professional incluye todos los programas que se muestran en la Figura 32, además de programas para modelado del transporte reactivo en una y dos dimensiones, y para extrapolación de los resultados de modelado.

En el Anexo 6 se ejemplifica el uso de los datos de entrada en el GWB para el desarrollo del modelado propuesto, así como se incorporará la información (resultados) que se indica en la metodología (Capítulo 3) como: datos físico-químicos, caracterización química y mineralógica que influyen en la movilidad de los EPT.

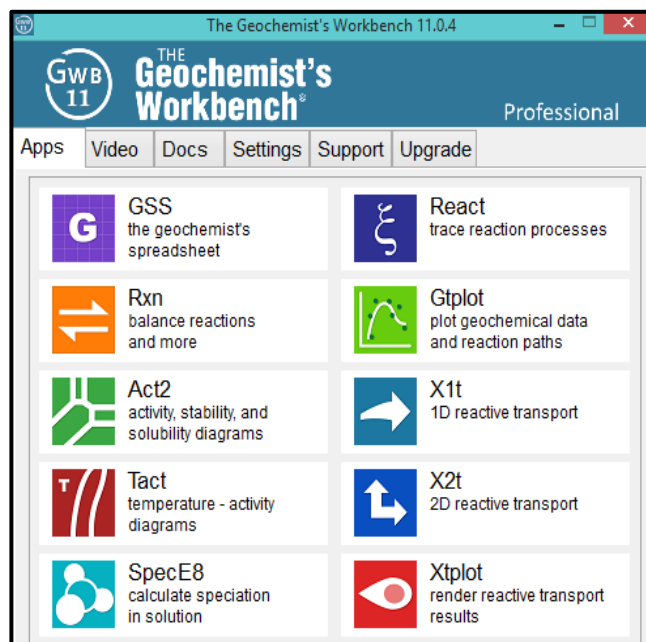


Figura 32. Panel de control del software GWB 11.

A continuación, se describen brevemente los programas incluidos en GWB11:

1. **GSS** Almacena los analitos y datos de la(s) muestra(s) en una hoja de cálculo desarrollada especialmente para trabajar con el conjunto de herramientas de software entre la masa y el agua subterránea.
2. **Rxn**: Balance automáticamente las reacciones químicas, calcula las constantes de equilibrio y ecuaciones, y resuelve para las temperaturas a las que las reacciones se encuentran en equilibrio.
3. **ACT2**: Calcula y grafica diagramas de estabilidad en los ejes de actividad y de fugacidad. Puede también proyectar los elementos trazas calculando los patrones de reacción utilizando el programa React.
4. **Tact**: Calcula y gráfica temperatura-actividad, diagramas de temperatura-fugacidad y proyecta las trazas de patrones de reacción.
5. **SpecE8**: Calcula la distribución de especies en soluciones acuosas y calcula saturaciones mineral y la fugacidad del gas, puede dar cuenta de sorción de especies en superficies minerales de acuerdo con una variedad de métodos, incluyendo formación de complejos de superficie y de intercambio iónico.
6. **Gtplot**: Gráfica los resultados SpecE8 y conjuntos de datos GSS, incluyendo gráficos XY, ternarios, Piper, Durov, y los diagramas de Stiff.

7. **TEDIT:** Modifica pantallas y crea conjunto de datos de las reacciones termodinámicas y la superficie utilizados por las distintas aplicaciones del GWB.
8. **React:** El programa React además tiene la capacidad Spect 8, traza los patrones de reacción de los fluidos involucrados, minerales y gases, también puede predecir el fraccionamiento de isótopos estables durante los procesos de reacción. Los resultados de la simulación pueden ser interpretados con el programa Gtplot.

A partir del uso de los módulos del programa antes descritos el GWB, cuenta con un soporte de diferentes bases termodinámicas como: "Thermo.tdat" es el soporte para el cálculo de coeficientes de actividad de acuerdo a la ecuación de Debye-Hückel (EspecE8), compilación de Laboratorio Nacional Lawrence Livermore (por sus siglas en inglés LLNL), "Thermo_hmw.tdat" usada por USGS en el programa "PHRQPITZ" que contiene datos para el modelo de actividad y otras como "Thermo_minteq.tdat", "Thermo_phreeqc.tdat", "Thermo_wateq4f.tdat".

Lo anterior contiene las propiedades de las especies acuosas, minerales y gases, constantes de equilibrio (datos requerido para el cálculo de actividad), de esta manera permite generar una modelación acorde a los procesos geoquímico-ambientales (ej. diagramas Eh-pH, índice de saturación, entre otros).

3.10.1 Especiación geoquímica.

En este estudio se utilizaron los programas incluidos en el software GWB como son: GSS, Act 2, Rxn, SpecE8, React, Gtplot. En cada caso, se partió de un conjunto de datos de reacciones superficiales. Es importante mencionar que el programa **Act 2** es un programa que calcula y construye diagramas de actividad-actividad. La utilidad de esta clase de diagramas es que muestran la estabilidad de los minerales y el predominio de las especies acuosas en sistemas químicos. La relación de actividad de especies, fugacidad de gas, la actividad o la fugacidad, pH, Eh o pE, se evalúa con el programa **Rxn** que calcula las reacciones de equilibrio químico entre los minerales disueltos, especies y gases.

3.10.2. Diagrama de predominancia.

Un diagrama de Eh-pH es una representación termodinámica de las especies predominantes en fase acuosa y sólida para una condición de potencial y pH a una concentración y temperatura determinada. En el diagrama se representa el área estable de especies sólidas y su relación con la condición de saturación, así como de especies acuosas dominantes, lo cual aporta información fundamental sobre fenómenos de adsorción de coloides y características de la superficie de los materiales. Los diagramas Eh-pH son fundamentales para la comprensión de soluto y el

transporte de elementos químicos en el agua subterránea. En el presente proyecto se construyeron diagramas a través del programa GWB 11.

3.10.3. Índice de saturación mineral.

El índice de saturación mineral (IS) describe la tendencia del drenaje ácido para disolver o precipitar un conjunto de minerales, y se define por la Ec. 8, donde la saturación de un fluido con respecto a un mineral en un líquido se expresa comúnmente en términos del índice de saturación (IS) (Bethke, 2011).

$$IS_l = \log Q_l - \log K_l = \log \left(Q_l / K_l \right) \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde Q representa un cociente de concentraciones y K es la constante de equilibrio

A partir de esta ecuación, un mineral sub-saturado tiene un índice de saturación negativo, un mineral sobresaturado tiene un índice positivo, y un mineral en el punto de saturación tiene un índice de cero. Un índice de saturación positivo indica que el estado del sistema calculado está en equilibrio metaestable (Bethke, 2011).

La formación y disolución de minerales secundarios afectan a la composición química del drenaje ácido. Por lo anterior y para el entendimiento del fenómeno a estudiar la relación entre agua de lluvia-residuo-lixiviados-sedimentos, por lo que en el presente trabajo la determinación de los índices de saturación (IS) fue relevante. Para dicho objetivo se utilizó el software GWB 11 en su programa **SpecE8**, que se vinculó con el programa **GTplot** para obtener gráficos de IS de las fases minerales, así como diagramas de Stiff, Piper, etc., facilitando así la predicción de comportamientos geoquímicos y su comparación con datos reales.

3.10.4. Modelación hidrogeoquímica

Para el presente estudio se aplicó el modelo directo o de balance que se basa en el cálculo de las reacciones químicas netas que han ocurrido en el medio físico entre dos puntos situados sobre una línea de flujo y en los cuáles se conoce la composición del agua. Se partió de la composición de una solución inicial y una solución final conocidas, así como de uno o varios conjuntos de reacciones plausibles (modelo hidrogeoquímico conceptual) que puede tener lugar en el sistema considerado en la Figura 33. El planteamiento anterior se resume en el proceso de balancear una reacción química global (Gimeno, 1994).

Cuando una solución acuosa circula en contacto con minerales, la cantidad de cada mineral que puede disolver el agua viene establecida por la relación termodinámica entre el producto de las

concentraciones en la solución de los iones que forman cada mineral y el producto de las concentraciones de esos iones en el propio mineral (Manzano et al., 2000).

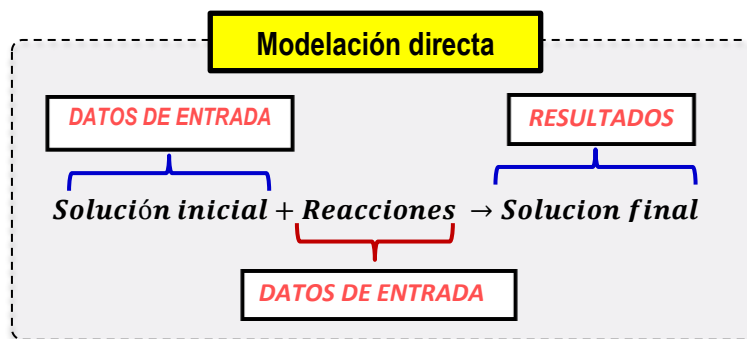
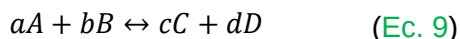


Figura 33. Diagrama esquemático simple de la modelación hidrogeoquímica inversa.

El programa GWB calcula la cantidad neta de masa transferida entre las distintas fases del medio (líquida, sólida y gaseosa) para cada una de las reacciones especificadas y se basa en el principio, de que cualquier equilibrio químico puede ser descrito por la ley de acción de masas (Ec. 9), a través de su constante de equilibrio (K) (Ec. 10)



$$K = \frac{[c^c] \cdot [D^d]}{[A^a] \cdot [B^b]} \quad (\text{Ec. 10})$$

Dónde: a, b, c, d = número de moles de los reactivos A, B , y los productos finales C, D , respectivamente para la reacción dada, (Ec. 9).

K = equilibrio termodinámico (término general).

En particular, el término K se define en relación con los siguientes tipos de reacciones

- Disolución / precipitación: K_s = Producto de solubilidad.
- Sorción: K_d = Coeficiente de distribución y K_x = Coeficiente de selectividad.
- Formación de complejos/disolución de complejos: β = constante de complejación, constante de estabilidad.
- Reacción de Redox: K = constante de equilibrio

El GWB integra algoritmos, como los anteriormente mencionados para la ecuación del balance de masa expresada en términos de conservación de la masa para los componentes en la fase acuosa. La masa de cada componente químico (se incrementa con la distribución de las especies y minerales que componen del sistema (Bethke, 2011).

Por otra parte, los modelos inversos resultan de mayor utilidad cuando el conocimiento del medio reactivo es mayor y tratan de cuantificar procesos que sean plausibles para explicar los cambios

de composición observados sobre una línea de flujo. En específico, esta modelación combina la información de índices de saturación con relación a varios minerales, para cuantificar las reacciones en el sistema agua-roca.

Para alimentar el modelo, se utilizan dos clases de datos (ver anexo 7):

- Datos de laboratorio: concentraciones de especies disueltas
- Datos de campo: temperatura, pH, Eh, oxígeno disuelto, conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos.

4. Caracterización mineralógica de sedimentos y del residuo-minero metalúrgico.

4.1. Factores geoambientales del área de estudio.

Para esta investigación se analizaron los siguientes factores geoambientales: i). Entornos; geológico y yacimiento minero, ii). Residuos mineros en la microcuenca y iii). Características del relieve e hidrológicas.

4.1.1. Entorno geológico del yacimiento mineral

Un aspecto a considerar son las características geoquímicas del tipo de depósito mineral, la mineralogía aunada a la geoquímica de la roca huésped que determinan la firma geoquímica en los sedimentos de arroyo, agua superficial y subterránea. Para el primer aspecto también se consideró la mineralogía de los residuos minero-metalúrgicos antiguos (RPV), así como los minerales provenientes de la extracción y beneficio del yacimiento mineral.

La mineralización en el distrito de Cerro San Pedro son de características hidrotermales y encaja dentro de dos clases generales de tipos de depósitos: 1) La existencia de óxidos y sulfuros diseminados por intrusión en el pórfido de San Pedro, y 2) Sustitución de carbonatos que contienen óxidos y sulfuros estilo manto dentro de la roca caliza adyacente Lambert et al., (2010),.

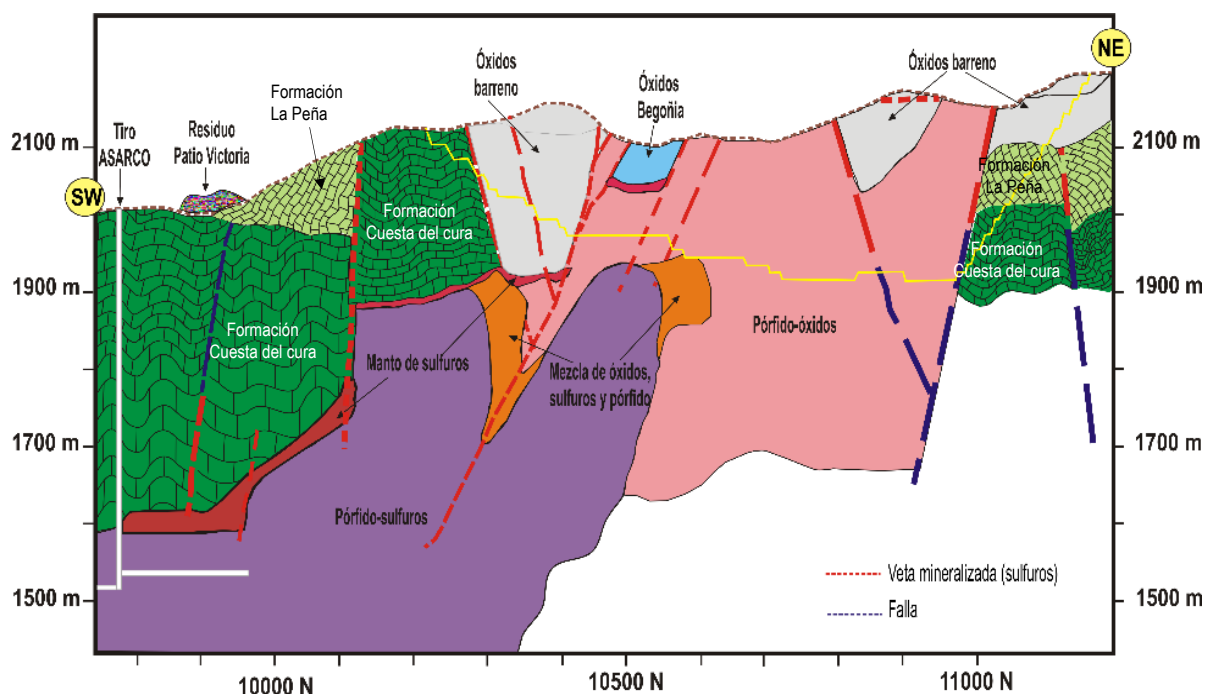


Figura 34. Sección esquemática de yacimiento mineral y geología (tomado y modificado de Newgold, 2015).

La mineralización de reemplazo dentro de la roca caliza en CSP tiene una de las siguientes geometrías (Figura 34):

- Forma tabular en el contacto pórfido-roca caliza
- Vetas tabulares y alargadas y brechas controladas por fallas
- Conductos de corte circular a ovaladas de poca profundidad a muy empinada/zonas de alteración de stockwork.

Las características geoambientales en el sitio de estudio se describieron a través de los minerales principales, secundarios tomando en cuenta los siguientes factores; la mineralización por sulfuros de origen hidrotermal, las unidades geológicas en la microcuenca, la generación de DAM (liberación de especies químicas) y disolución/precipitación (área superficial específica). Lo anterior por su contribución en la movilidad de los EPT y el Zn

En la Tabla 16 se describe la asociación para los minerales relacionados con el yacimiento en CSP que es dominada por sulfuros (pirita, esfalerita y galena) y ocurre de dos maneras: 1) stockwork de pórfido de bajo grado y sulfuros diseminados, y 2) mantos de sulfuro polimetálico de alta calidad a semi-masiva a masiva sustituyendo a las calizas adyacentes.

Tabla 16. Minerales primarios metálicos reportados en CSP y sus características geoambientales.

Principales constituyentes minerales			Ocurrencia	Características geoambientales yacimiento y residuo minero
Sulfuro	Pirita	FeS ₂	Vetas en stockwork y diseminados.	Principales generadores de DAM, libera Fe (II y III)
Minerales nativos	Oro	Au	Au del tamaño de micrones o en gotas, contenido exclusivamente en partículas de pirita.	Principal metal objetivo de actividades mineras desarrolladas en el sitio.
	Plata	Ag	Ocurre asociada en acantita o argentita	Ag metal, forma complejos Ag-CN, sales y haluros de Ag
Sulfuros	Pirita	FeS ₂	Calizas mineralizada encajonante o "huésped"	Principales generadores de DAM, libera Fe (II y III).
	Pirrotita	Fe _(1-x) S		Aporta Zn metálico, iones Zn ²⁺ y óxidos de Zn. Se asocia químicamente el Cd (Spark, 2005)
	Esfalerita	(Zn, Fe)S		Pb en el medio forma complejos de esfera interna y pueden fijarse sobre óxidos, filosilicatos y arcillas (Brown and Parks 2001; Brown and Sturchio 2002; Sparks 2005).
	Galena	PbS		Cu metálico, óxidos de Cu, complejos húmicos de Cu e iones de Cu.
	Calcopirita (menor cantidad)	CuFeS ₂		

En la Tabla 17, se describe otro grupo de minerales debido a su importancia relacionada a su presencia dentro del contexto geoambiental; geología superficial (Figura 12, capítulo 2-2.6.2) y geología del subsuelo (Figura 34) y alteraciones hidrotermales (Capítulo 2-2.6.3)

Tabla 17. Minerales no-metálicos reportados en CSP y sus algunas características geoambientales.

Principales constituyentes minerales			Ocurrencia		Características geoambientales en la microcuenca
Carbonatos y/o óxidos de Fe	Calcita	CaCO_3	Calizas/lutitas: (Ej. Formaciones Cuesta del Cura, Peña e Indidura)	Rocas de origen químico, precipitación en medio ambiente de cuenca marinas	Favorecen la precipitación del; P, V, Mn, Fe, Co, Cd, Pb (Sposito, 2008)
	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$			
	Pirolusita	Mn^{4+}O_2			Mineral de carga variable con ASE de 7-30 m^2/g (Sparks, 2002)
Hidróxido de aluminio	Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$			Mineral secundario aporta Al disuelto en soluciones ácidas como ion libre (Al^{3+}), al aumento de la alcalinidad $\text{pH}>5.3$ forma pares de iones (McSween, 2003, pág. 114). ASE de 60-100 m^2/g
Silicatos	Caolín	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Rocas volcánicas (Ej. Latita portezuelo, Ignimbrita Santa María)	Rocas de origen en evento magmáticos.	Mineral secundario producto del intemperismo de la gibbsita, evidencia un grado de avance de la alteración primaria (reacciones incongruentes) (McSween, 2003, pág. 114. Mineral de carga variable con ASE de 7-30 m^2/g (Sparks, 2002)
	Moscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$			Mineral secundario clasificado como filosilicato (mica) con una ASE de 60-100 m^2/g (Sparks, 2002)
	Montmorillonita	$(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			Mineral secundario clasificado como arcilla con una ASE de 60-100 m^2/g (Sparks, 2002)

ASE: Área superficial específica.

Ambos contextos están dominados principalmente por dos unidades litológicas que se describieron con mayor detalle en Capítulo 2 (sección 2.6.2). En el primero predominan calizas/lutitas (Ejemplo; Formación la Peña y Formación Cuesta Cura) y el segundo rocas volcánicas (Ejemplo; latita portezuelo, ignimbrita Santa María, entre otras).

4.1.2. Residuos mineros antiguos.

Los residuos mineros antiguos fueron diseminados en la microcuenca de CSP, se depositaron en zonas muy abruptas y cercanas a los arroyos. Los tipos de depósitos se clasificaron basados en sus características derivadas de su origen (paragénesis mineralógica en óxidos y sulfuros) y ocurrencia (procesos de extracción y beneficio).

De acuerdo con la información colectada en campo en el sitio, hay 19 residuos mineros antiguos distribuidos en la cuenca (Tabla 18); fueron georreferenciados usando GPS (sistema GWS-84, zona 14, coordenadas UTM; X, Y, Z).

Los residuos mineros antiguos provienen de la extracción y beneficio del Au y Ag. Por sus características (composición, volumen) de origen, observadas en campo (Figura 35), estos residuos (Rs) se pueden clasificar de la siguiente manera: Terreros (3, 4, 5, 6, 9, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18 y 19), residuos mineros (1, 2, 7 y 10) y escorias (8 y 12).

Tabla 18. Inventario de residuos mineros en la cuenca de Cerro de San Pedro.

No	Id	Características	Vol. aprox. (m ³)
1	Rs-1	Presencia de sulfuros (por ejemplo, pirita, arsenopirita, galena, esfalerita) derivados del beneficio de Au y Ag. Material expuesto que comprende fragmentos de tamaño heterogéneo (de grava a arena) y que corresponde a una segunda etapa de la explotación del depósito. Observación visual de drenaje ácido de mina (DAM). X=313678, Y=2457538, Z=2028.	157500
2	Rs-2	Las características mineralógicas similares a las de Rs-1, así como la composición en tamaño del material; sin embargo, está semiconfinado por una capa compacta (20 cm) en la superficie y parcialmente por la pared de roca y proviene de la primera etapa de explotación del depósito. Observación visual de la DAM. X=313949, Y=2457568, Z=2024.	45000
3	Rs-3	Terrero que consiste en fragmentos de color marrón claro (grava a arcillas) sin minerales metálicos. X=313726, Y=2456890, Z= 2014. Volumen aproximado de 90000 m ³	90000
4	Rs-4	Terrero que consiste en fragmentos de piedra caliza (grava a arena) de color gris claro sin minerales metálicos. La pila de descarga está adyacente a la galería. X=313907, Y=2456812, Z=2094.	3360
5	Rs-5	Igual que 4. X=313917, Y=2456568, Z=2128.	1235
6	Rs-6	Igual que 4 y 5. X=313781, Y=2456590, Z=2008.	630
7	Rs-7	Material constituido por partículas de color marrón (arenas y arcillas) sin minerales metálicos. El material está ubicado en la localidad de cerro de san pedro. X=313393, Y=2457857, Z=2037.	1440
8	Rs-8	Escorias consistentes en fragmentos negros del tamaño de grava. Se observan minerales metálicos, y se encuentran en el pueblo de Cerro de San Pedro. X=314561, Y=2457834, Z=2035.	552
9	Rs-9	Terreros consistentes en fragmentos de color marrón claro (gravas, arenas y arcillas) sin minerales metálicos. Adyacente a la excavación minera del mineral de fosforita. X=315878, Y=2457204, Z=2190.	9000
10	Rs-10	Material constituido por fragmentos pardos, ocre y rojizos del tamaño de gravas, arenas y arcillas. También se observan minerales metálicos altamente oxidados. X = 313370, Y = 2457207, Z = 2048.	13500
11	Rs-11	Terrero que consiste en partículas de arcilla de color marrón claro sin minerales metálicos. X = 313135, Y = 2457341, Z = 2099.	2100
12	Rs-12	Igual que 8. X= 313150, Y= 2457246, Z= 2105.	18240
13	Rs-13	Terreros que consiste en fragmentos de color marrón claro (gravas a arcillas) sin minerales metálicos. X=313096, Y= 2456961, Z=2112.	2100
14	Rs-14	Terreros que consiste en fragmentos marrones y ocre (gravas, arenas y arcillas). Se observan minerales metálicos con alta oxidación. X=313363, Y=24572376, Z=2057.	180

Continuación de tabla 18....

No	Id	Características	Vol. aprox. (m ³)
15	Rs-15	Terrero formado por fragmentos de color gris oscuro (gravas). Se observan minerales metálicos. X=313996, Y= 2457798, Z= 2096.	96
16	Rs-16	Igual que 15. X= 313991, Y=2457868, Z= 2114.	1680
17	Rs-17	Igual que 15 y 16. X=314269, Y = 2457950, Z= 2085.	525
18	Rs-18	Terrero compuesto por fragmentos de color gris y marrón (gravas, arena y arcillas). Se observan minerales metálicos. X= 314258, Y=2457817, Z=2043.	67920
19	Rs-19	Terrero formado por fragmentos de color gris oscuro (gravas). Minerales metálicos observados. X=314281, Y=2457619, Z=2068.	525

Del conjunto de residuo, se realizó un levantamiento en campo de sus características (ej., ubicación en área de estudio, dimensiones, tamaño y forma de los materiales, presencia de DAM, entre otros) y se complementó con análisis químico de elementos (EPT). El depsoiot de mayor importancia fue el RPV (Rs-1 y Rs-2)



Figura 35. Mapa de localización de los residuos minero-metalúrgicos antiguos en la Cuenca Cerro de San Pedro.

4.1.3. Controles hidrogeológicos y del relieve.

Para la microcuenca Cerro de San Pedro se identifica la mayor pendiente media, por lo que su relieve se clasifica como fuertemente accidentado, lo que favorece una mayor velocidad de la escorrentía y produce a su vez una respuesta más rápida a la precipitación, aumentando así los caudales máximos y el transporte de sedimentos. Hernández-Ruiz (2018), usando la clasificación de los tipos de erosión (Demirci y Karaburun, 2012) y la superficie de la microcuenca CSP, estableció que más del 80% experimenta una erosión baja y leve (entre 0-3 t/ha año), el 6% una erosión moderada, el 1.9% una erosión alta, mientras que el 6.7% una erosión severa.

A pesar de que estos dos últimos porcentajes son bajos, la mayor pérdida de suelo por erosión hídrica se presenta en las zonas donde se ubican algunas de las potenciales fuentes de EPT, que determina el mayor aporte de sedimentos al arroyo principal y que, establece una descarga de 225 kg/año del As y 1664 kg/año de Pb, contribuyendo a la posible dispersión de estos (Hernández-Ruiz, 2018).

Como se podrá observar de la información anterior, el factor de erosión y dispersión hídrica en sistemas locales (microcuencas) afectados por actividad minera y en específico la antigua, constituyen parte de un escenario geo-ambiental de movilidad de contaminantes.

En la Figura 36, se presenta la trayectoria esquemática del arroyo San Pedro, este tiene una dirección principal de Noreste (NE) a Suroeste (SW) a lo largo de 12 km entre la microcuenca y el Valle de San Luis Potosí. Su longitud inicia desde aguas arriba cercano al parteaguas hasta su descarga aguas abajo en el valle, su cobertura es de 13.97 km² con una diferencia de altura de 371 m.

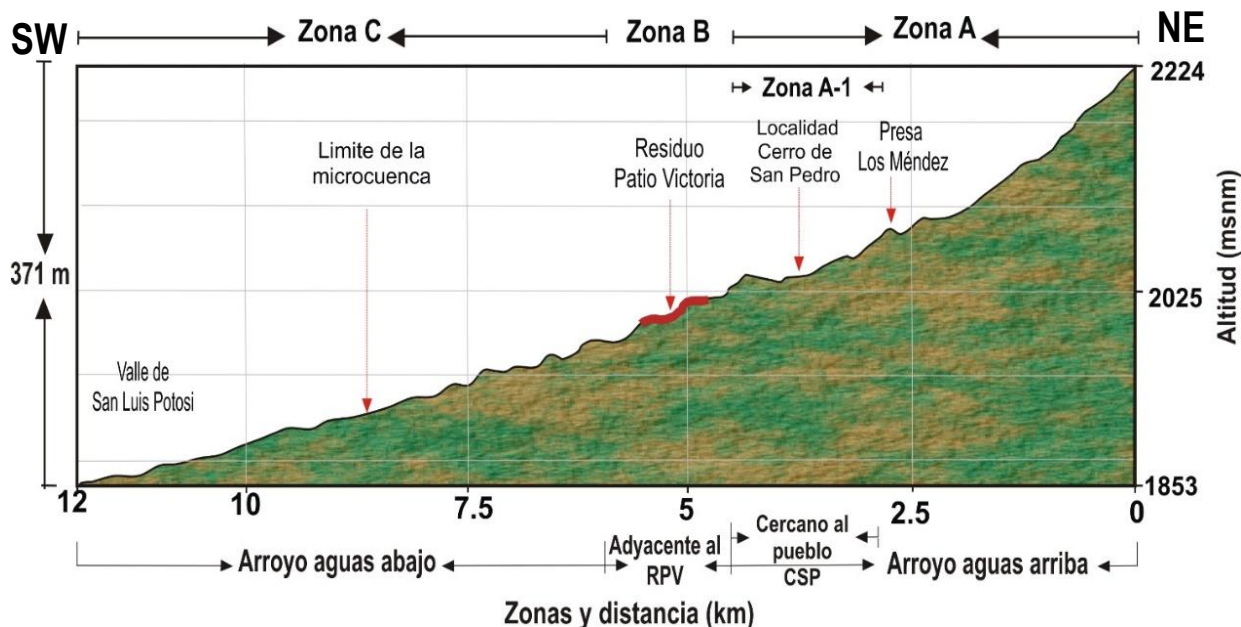


Figura 36. Sección del relieve de la trayectoria del cauce del Arroyo San Pedro y su división por zonas.

La forma de la microcuenca es la configuración geométrica del parteaguas de esta, tal como está proyectada sobre el plano horizontal y a partir de ésta se presentan las áreas por zonas superficiales contenidas en la microcuenca (Tabla 19): Tomando como punto central el cauce del arroyo San Pedro y la ubicación espacial de los residuos antiguos.

Así también en la Figura 37, se muestra la geología y su relación con los arroyos tributarios, a partir de aguas arriba a aguas abajo. Los afluentes principales que direccionan los drenajes hacia el cauce principal son: Los Méndez en la zona A, San Nicolás en la zona A-1, El Porvenir en la Zona B y por ultimo arroyo San Pedro para la descarga o salida de la cuenca hacia el Valle de San Luis Potosí en la Zona C.

Tabla 19. Tabla descriptiva de las zonas y aspectos significativos en la microcuenca Cerro de San Pedro.

ZONA	Características	Aspectos significativos
A	Los límites establecidos sobre el cauce principal son X=317431 m, Y=2458205 (punto inicial en el arroyo Los Méndez).	Zona más alejada de la actividad minera, representaría una zona de referencia local asociada a valores de fondo, además se consideró el cauce del arroyo Los Méndez (debido a que se aleja del camino aldeaño al cauce del arroyo San Pedro).
A-1	Los límites establecidos sobre el cauce principal son: X=314163 m, Y=2457707 m (punto final en el arroyo San Pedro).	Aparece el intrusivo del tipo pórfido, es la fuente aportadora de minerales sulfurosos y óxidos (pirita, esfalerita, galena, entre otros). Los habitantes históricamente estuvieron ligados a las actividades mineras antiguas.
B	Los límites establecidos sobre el cauce principal son: X=314163 m, Y=2457707 m, hasta X=313754 m, Y=2457154 m.	Existe evidencia de movilidad, dispersión hídrica y química (presencia de DAM), asociadas al RPV (representa el 1.72%). Aparecen rocas volcánicas (26.69%) y clásticas (conglomerado policrítico representa el 0.50%)
C	Los límites establecidos sobre el cauce principal son: X=313754 m, Y=2457154 m a X=309325 m, Y=2456307 m	Esta zona constituye la vía de comunicación de sedimentos y el agua entre un sistema local (microcuenca) y otro regional (cuenca del Valle de SLP) de la movilidad de los EPT, así como entre al agua superficial y el agua subterránea. Predominan unidades litológicas clásticas y relleno aluvial (39.38%) material granular.

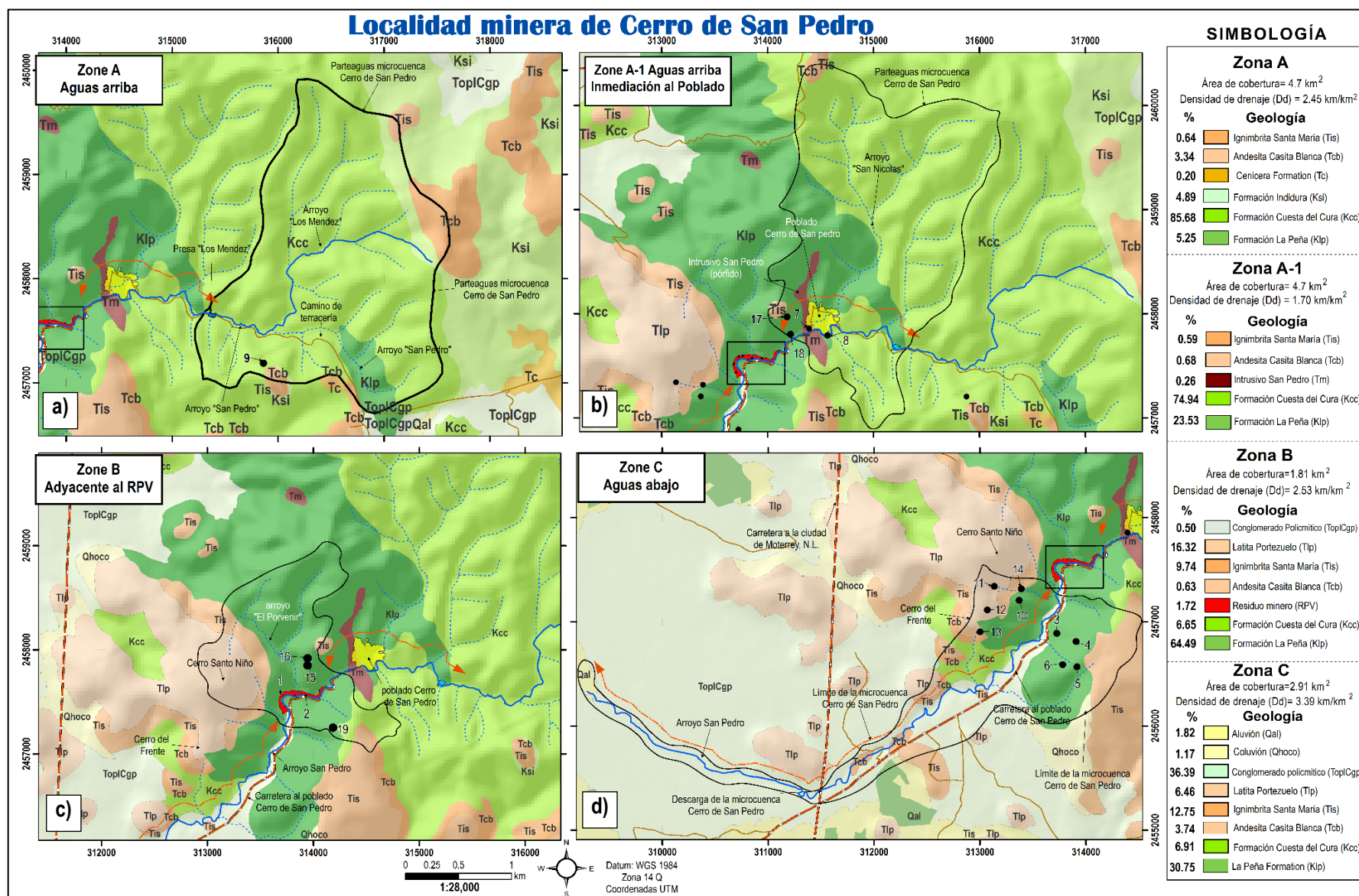


Figura 37. Mapa dividido por cada una de las zonas de la microcuenca Cerro de San Pedro: (a) "A" (aguas arriba), (b) "A-1" (aguas arriba inmediaciones al poblado Cerro de San Pedro), (c) B (Adyacente al RPV), y (d) "C" (aguas abajo).

4.2. Inventario y selección de muestras.

Para llevar a cabo la caracterización de las matrices sólidas es importante realizar una selección de un conjunto de muestras que sean representativas, para el análisis químico (concentraciones totales) e identificación mineralógica, de tal manera que los resultados representen el efecto de los factores geoambientales del sitio de estudio.

En este estudio las muestras colectadas se clasificaron para los siguientes propósitos: i) Fuentes aportadoras (residuos antiguos), ii) Fuentes receptoras del impacto por DAM (sedimentos en el arroyo) y iii) Distribución de la dispersión de EPT (sedimentos de arroyo que represente el efecto dinámico de la microfrecuencia).

Muestras de residuos minero-metalúrgicos antiguos, se seleccionaron un total de 23 muestras de los 19 depósitos y/o terreros existentes e incluyendo un perfil en el RPV (8 muestras) y a continuación se enlistan y describen brevemente (Tabla 20) y en el Anexo 8 se presentan los resultados.

Tabla 20. Listado de muestras relacionadas a los residuos minero-metalúrgicos antiguos.

No de muestras	Id	Coordenadas UTM ^{a,b}		msnm ^c	Características del sitio
		X	Y	Z	
3	SP-01	313704	2457436	2011	Pertenecientes al Rs-1 o RPV-1. Dimensiones del depósito: 325 m de longitud, 6 m de ancho y 12 m de altura.
	SP-02	313684	2457519	2026	
	SP-03	313729	2457589	2031	
3	SP-04	313855	2457574	2018	Pertenecientes al Rs-2 o RPV-2 por el nombre del residuo. Dimensiones del depósito: 234 m de longitud, 9 m de ancho y 7 m de altura.
	SP-05	313946	2457571	2024	
	SP-06	314013	2457541	2025	
8	SP-16, SP-16a, SP-16b, SP-16c, SP-16d, SP-16e, SP-16f y SP-16g	313765	2457595	2024	Pertenecientes entre los límites del Rs-1 o Rs-2. Corresponde a un perfil de 11.6 m de profundidad, se colectaron por capas (diferenciadas por su coloración).
1	SP-7	313726	2456889	2024	Vertedero en margen sur del arroyo San Pedro, en el área de la concesión el Roble
1	SP-8	313907	2456812	2070	Vertedero en margen sur del arroyo San Pedro en la parte inferior, localizado dentro del área de la concesión el "Roble"
1	SP-9	313917	2456568	2130	Vertedero en margen sur del arroyo San Pedro en la parte superior del cerro, localizado dentro del área de la concesión el "Roble"
1	SP-10	313781	2456590	2070	Vertedero en margen sur del arroyo San Pedro en la parte superior del cerro, localizado dentro del área de la concesión el "Roble"
1	SP-11	314393	2457857	2130	Vertedero de material muy fino de coloración café. Localizado frente al taller de platería.
1	SP-12	315878	2457204	2182	Vertedero de material en la parte más alta agua arriba de arroyo San Pedro. Dentro del área de la concesión Monte Caldera
1	SP-13	313370	2457207	2049	Vertedero de material en el margen Norte del arroyo San Pedro. Dentro del área de la concesión El Porvenir

Continuación Tabla 20...

1	SP-14	313135	2457341	2002	Ubicado entre los cerros Santo Niño y del Frente.
1	SP-15	313390	2457318	2046	Depósito de material en corriente tributaria a costado del cerro Santo Niño descarga en el margen Norte del arroyo San Pedro. Dentro del área de la concesión El Porvenir

Muestras de sedimentos (Sd) receptoras del impacto del DAM en la Tabla 21 se enlista el conjunto de muestras correspondiente a 10 sitios, colectando un total de 13 muestras (10 superficiales y 3 por un perfil a 1 m de profundidad en cauce del arroyo). En el Anexo 12 se presentan los resultados y es importante mencionar que se tomó una muestra con el objetivo de evidenciar el control negativo del impacto (Sd-1).

Tabla 21. Listado de muestras de sedimentos de arroyo relacionadas al impacto del DAM.

No	Id	Estación (punto de control)	Características del sitio	Coordenadas UTM ^{a,b}		msnm ^c	No. de muestras
				X	Y	Z	
1	Sd-1	Agua arriba en Presa "Los Méndez".	Sedimento acumulado en vaso de la presa. Zona no impactada	313918	2457560	2071	(1)
2	Sd-2	Inicio del RPV-2	Zona impactada directamente	313710	2457542	2022	(1)
3	Sd-3	Parte Intermedia (entre RPV-1 y 2)	Cauce principal Arroyo San Pedro, zona impactada directamente	313762	2457318	2015	(1)
4	Sd-4	Parte final (RPV-1)	Cauce principal Arroyo San Pedro, zona directamente impactada	313634	2457032	2002	(1)
5	Sd-5	A 573 m de distancia del RPV-1	Cauce principal Arroyo San Pedro, zona receptora del impacto	313573	2456855	1981	(1)
6	Sd-6	A 1,543 m de distancia del RPV-1	Cauce principal Arroyo San Pedro, zona receptora del impacto	312744	2456348	1953	(1)
7	Sd-7	A 2,914 m de distancia del RPV-1	Cauce principal Arroyo San Pedro, zona receptora del impacto	311729	2455429	1914	(1)
8	Sd-8	A 3,534 m de distancia del RPV-1	Cauce principal Arroyo San Pedro, zona receptora del impacto "Abanico aluvial"	311157	2455441	1901	(1)
9	Sd-9	A 4,253 m de distancia del RPV-1	Cauce principal Arroyo San Pedro, zona receptora del impacto "Abanico aluvial"	310451	2455576	1880	(1)
10	Sd-10	A 5,338 m de distancia del RPV-1	Zona receptora del impacto en el "Área de inundación". Perfil de 1 m de profundidad	309546	2456175	1860	(4): Sd-10, Sd-10a, Sd-10b y Sd-10c

Sedimentos precipitados de DAM del RPV (Pr), se muestreó en 10 sitios, colectándose un total de 11 muestras que se enlistan en la Tabla 22 y en el Anexo 10, se presentan los resultados.

Para la distribución espacial en el arroyo principal, el muestreo se realizó utilizando la metodología propuesta por Salminem (1998). La estrategia para monitorear la dispersión espacial de los elementos traza As, Cd, Pb y Zn en la microcuenca consistió en tres etapas:

- i) Identificar el flujo principal, considerando su relación con las fuentes aportadoras de EPT (residuos en la microcuenca),
- ii) clasificar por zonas el arroyo principal (San Pedro), donde las muestras se tomaron como A, A-1, B y C, y
- iii) planificar la recolección de muestras cada 500 m en el cauce principal y en arroyos tributarios de 1° y/o 2° orden y iv) aquellas muestras que representaran la potencial aportación de los residuos antiguos en la microcuenca.

Tabla 22. Listado de muestras de precipitados de sedimentos de lixiviados del RPV.

No	Id	Estación (punto de control)	Características del sitio	Coordenadas UTM ^{a,b}		msnm ^c	No. de muestras
				X	Y	Z	
1	Pr-1	Precipitado del LIX-1	Colectada de 0 a 20 cm de profundidad (charco de DAM seco), material de color negro y tonalidades ocre	313839	2457560	2020	(2): Pr-1 y Pr-1a
2	Pr-2	Precipitado del LIX-2	Material de color ocre, partículas del tamaño de la arcilla	313839	2457560	2011	(1)
3	Pr-3	Eflorescencia próxima al punto LIX-1	Material de color blanco asociado a presencia de sales de sulfatos.	313694	2457503	2020	(1)
4	Pr-4	Precipitado del LIX-5	Material precipitado de color amarillo posiblemente azufre (charco seco de DAM), a un costado de la cueva	313704	2457412	2010	(1)
5	Pr-5	Precipitado del LIX-4	Cauce del arroyo San Pedro charco del punto CSP-04L "cueva"	313701	2457403	2011	(1)
6	Pr-6	Precipitado del LIX-1	Costras de desecación por evaporación del charco de DAM.	313752	2457572	2022	(1)
7	Pr-7	Precipitado del LIX-5	Lodo del charco de DAM RPV-1 en la parte superior	313784	2457597	2021	(1)
8	Pr-8	Eflorescencia próxima al punto LIX-2	Eflorescencia en la pendiente del RPV-1 (sales de color blanco).	313698	2457479	2014	(1)
9	Pr-9	Precipitado "Lodo" del LIX-3	Lodo del charco de DAM del punto CSP-02L Cauce del arroyo.	313754	2457436	2003	(1)
10	Pr-10	Eflorescencia próxima al punto LIX-4 y 5	Sales de color amarillo "Azufre", ubicación parte superior del RPV -1	313701	245403	2011	(1)

En la Figura 38, se presenta espacialmente todos los puntos de muestreo para los sedimentos (Tabla 23). Estos se ubicaron en el lecho del arroyo, primero en la parte superior de la cuenca (aguas arriba), a 1.3 km de los depósitos más importantes de residuos mineros y sin evidencia de alteración antropogénica; dos sitios se ubicaron frente a los depósitos de residuos; y el cuarto sitio se ubicó aguas abajo de los residuos para evaluar el transporte y la acumulación de sedimentos contaminados a lo largo de la corriente. En el Anexo 11 se presentan los resultados.

Tabla 23. Listado de muestras relacionadas a sedimentos de arroyo en cauce principal y tributarios.

Zona	Numero de muestras	Id	Sitios del muestreo
A	6	Sds-1 a Sd-6	Sistemático, sobre cauce principal en arroyos los Méndez y San Pedro.
	5	Sdo-1 a Sdo-5	Tributario de 1er y 2do orden
	1	Sdr-1	Tributario asociado a residuo (extracción de fosforita)
A-1	4	Sds-7 a Sds-10	Sistemático en cauce principal inmediaciones del poblado
	3	Sdo-6 a Sds-8	Tributario 1er y 2do orden en inmediaciones de poblado.
	4	Sdr-3 a Sdr-7	Tributarios asociados a residuos
B	1	Sds-11	Sistemático en cauce principal, adyacente a. RPV
	4	Sdr-8 a Sdr-11	Tributario 1er y 2do orden, asociados a RPV principalmente
	1	Sdn-1	Tributario 1er o 2do orden (representa aportación de la roca aflorante)
C	12	Sds-12 a Sds 23	Sistemático sobre cauce principal

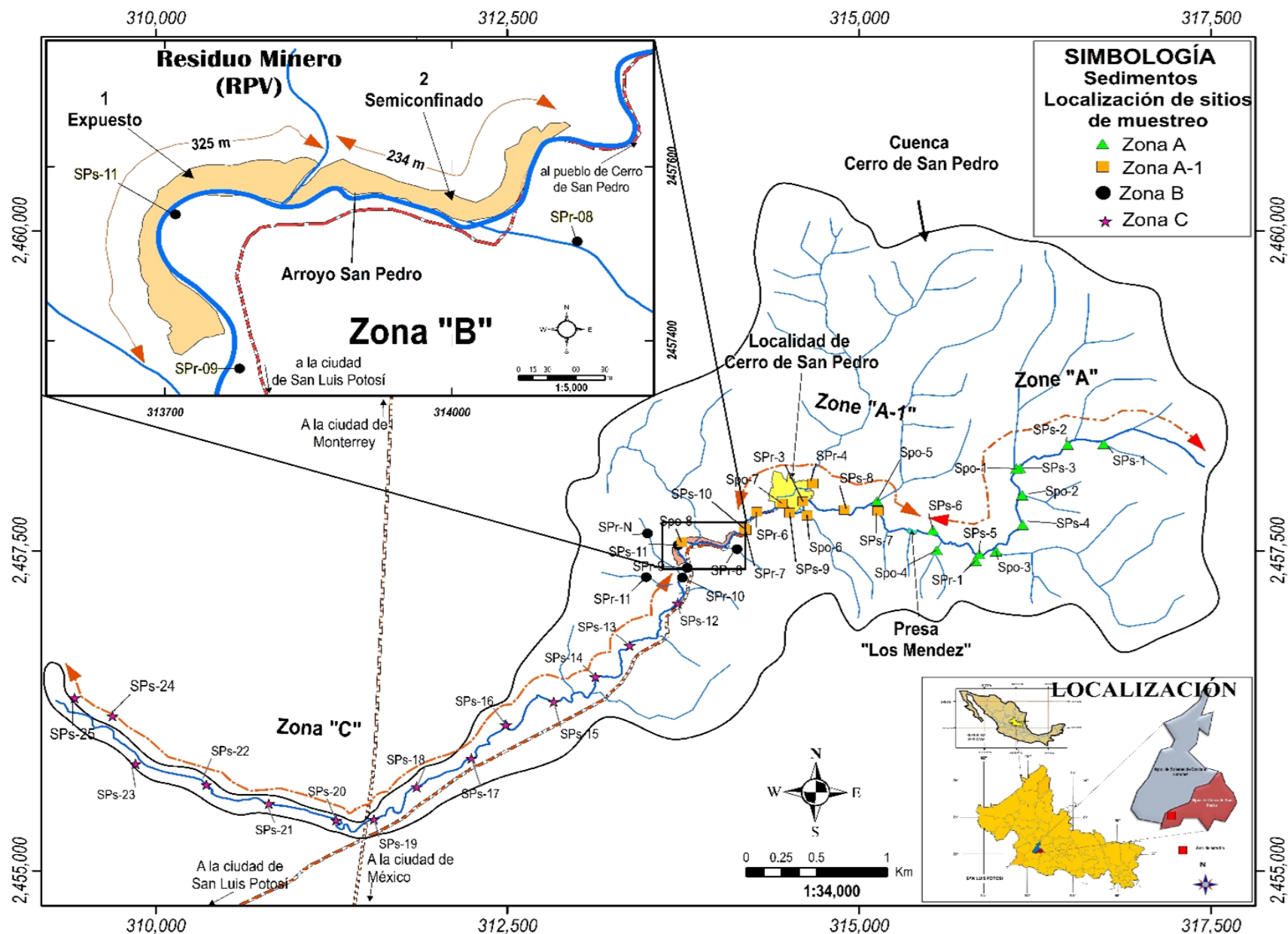


Figura 38. Mapa de localización de muestras de residuos minero-metalúrgicos antiguo y sedimento de arroyo en la microcuenca Cerro de San Pedro.

4.3. Caracterización mineralógica.

4.3.1. Fuentes y receptores de EPT

En la identificación de las fuentes y receptores de EPT en el cauce del arroyo San Pedro, fue importante identificar fases minerales primarias y secundarias predominantes en el sistema, que tienen un rol en la movilidad de los EPT (física y química). Para lo anterior el análisis se dividió de la siguiente manera: i) En la fuente (RPV), ii) Zona intermedia (sedimentos precipitados a partir del DAM) y iii) Receptor (sedimentos de arroyo).

En la Figura 39, se muestran los resultados por DRX de la distribución de cada una de las familias de fases minerales presentes en los compartimentos. Destacan en la fuente la presencia de sulfuros (minerales primarios) con el 21.9% en el RPV, y en los sedimentos del cauce del arroyo San Pedro con el 16.15%. Por otro lado, los sulfatos (minerales secundarios) son la familia predominante en los tres compartimentos, con un 45.8 % en el RPV, incrementado a 54.12 % en los precipitados del lixiviado y disminuyendo a 22.2 % en los sedimentos de arroyo.

Los silicatos tienen presencia en los tres compartimentos con una distribución de 20.1 % en RPV y similar de 10.24 a 10.5 % en los precipitados del DAM y sedimentos de arroyo, respectivamente.

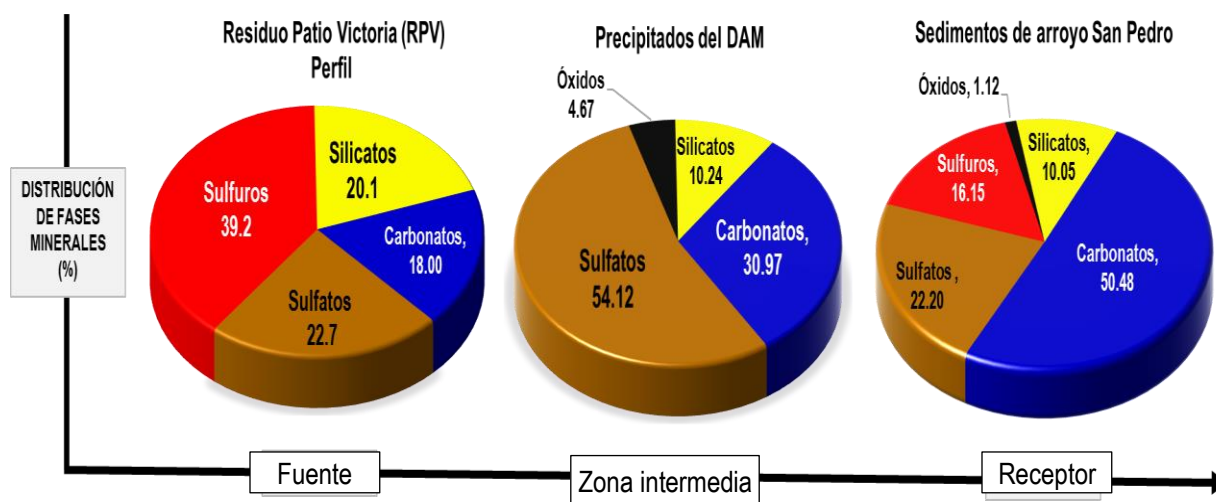
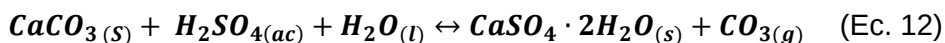
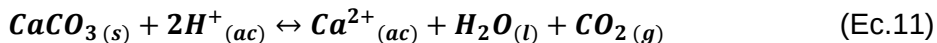


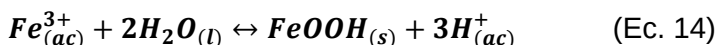
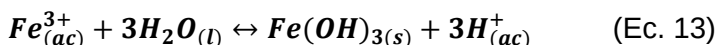
Figura 39. Distribución (%) de las familias de las fases minerales identificadas en las diferentes fuentes.

En cuanto a la presencia de los carbonatos (secundarios y/o primarios) en los compartimentos, los porcentajes tienden a incrementarse de la siguiente manera: en la fuente (RPV) < precipitado del DAM < sedimentos de arroyo (18 %, 30.97 % y 50.48% respectivamente). Esto es muestra del proceso de consumo de carbonatos en el RPV (neutralización de la calcita en primera

instancia) y trae en consecuencia la liberación del Ca^{2+} (Ec. 11) al siguiente compartimento transición, (precipitado de DAM, $\text{pH} = 2.3$), donde se forman varios productos de reacción, como el yeso (Ec. 12) y otros sulfatos metálicos (Plumlee, 1999; Cornell y Schwertmann, 2003; Zhu et al., 2012).



Por último, los óxidos e hidróxido de hierro (minerales secundarios) tienen presencia de 4.67 % en los precipitados y 1.12 % en los sedimentos de arroyo. El DAM se caracteriza por elevadas concentraciones de Fe, es obvio por el producto de la oxidación de la pirita, pirrotita y algunos otros sulfuros. La disolución del hierro se encuentra en dos estados de oxidación ferrosos (Fe^{2+}) y férrico (Fe^{3+}). Las fases minerales de Fe están condicionadas por el valores de $\text{pH} \pm 3$ e hidrólisis: menor que 3 se favorece la solubilidad (ej., $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)$) y mayor que 3 se da la precipitación (ej., $\alpha\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH , Ec.13 y Ec 14 respectivamente) (Lottermoser, 2011).



Como se observa en los gráficos de la Figura 39, la familia de los sulfatos son los minerales con mayor distribución en el sistema (los tres compartimentos), lo que denota una evolución geoquímica a partir de los minerales primarios (pirita, galena, esfalerita, arsenopirita, entre otros) que dan lugar a los minerales secundarios (jarositas, anglesita, melanterita).

En cuanto a las otras familias de minerales (carbonatos y silicatos), su presencia se puede asociar, por aportación de las partículas al cauce del arroyo San Pedro de las rocas existentes en el sitio (sedimentarias y volcánicas). Mientras que los óxidos solo aparecen en los precipitados de drenaje ácido y sedimentos condicionados a factores dinámicos de adsorción (precipitación) desorción (disolución).

La Figura 40, presenta un resumen de las fases minerales identificadas por la técnica de DRX, basado en la presencia de estos en cada uno de los compartimentos; residuos (RPV), precipitados del DAM y sedimentos de arroyo. Destacando en el orden antes descrito y por su presencia: una tendencia de mayor a menor del cuarzo, yeso y jarositas, para el caso de la calcita su presencia es mayor en los sedimentos del arroyo.

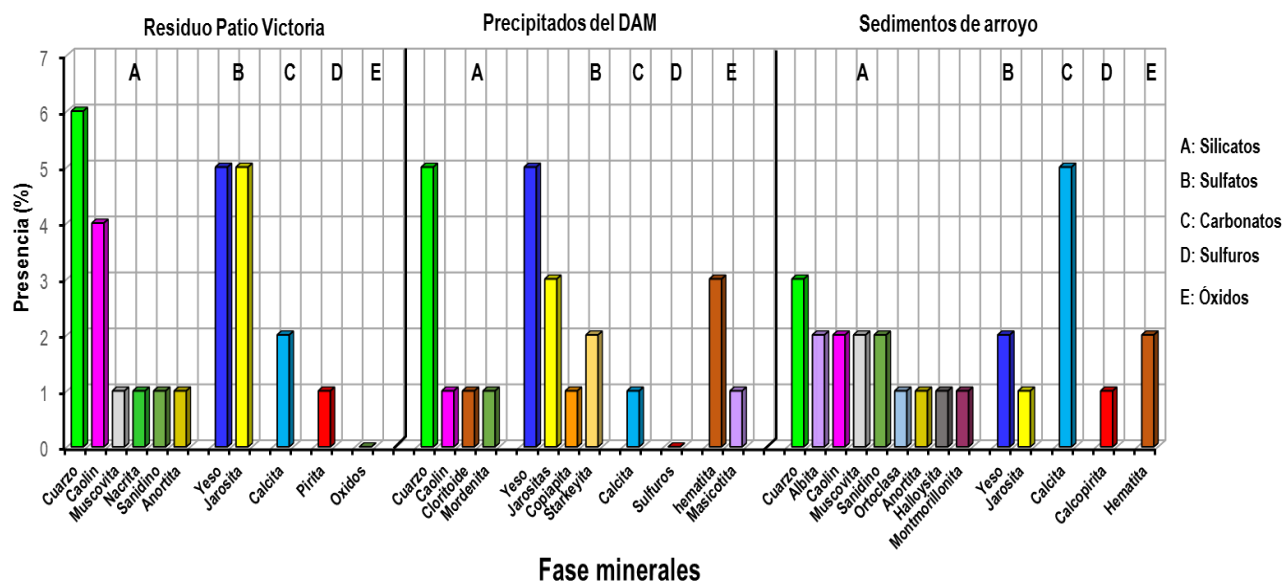


Figura 40. Presencia de fase minerales identificada por DRX.

La Figura 41, se presenta los patrones de DRX para las muestras de sedimento de arroyo, seleccionadas para cada zona. Las principales fases primarias identificadas fueron cuarzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), aluminosilicatos tales como albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), cloritoide ($\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{OSiO}_4(\text{OH})_2$), biotita ($\text{KFeMg}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), y moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$).

También se encontraron algunos productos de intemperismo, como el caolín ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) y calcio-montmorillonita ($\text{CaO}_2(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que indican la contribución de afloramientos de calizas del cretácico inferior, así como lutitas en la Zona A y roca volcánica terciaria en la Zona C. La Zona B mostró la presencia de minerales de sulfato, tales como como yeso (CaSO_4) y potasiojarosita ($\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), así como calcopirita (CuFeS_2), que típicamente reflejan sitios impactados por residuos de actividad minera antigua y condiciones semiáridas, según lo reportado por Espinoza et al., (2009), Gómez-Álvarez et al., (2011), Carrillo-Chávez et al., (2014).

En las diferentes matrices sólidas se encontraron 45 fases de minerales primarios, clasificados en 6 familias (Tabla 24); el 54 % corresponde a los sulfuros, predominando la pirita (FeS_2), galena (PbS) y en menor proporción la esfalerita ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$). El 17 % son silicatos, principalmente cuarzo (SiO_2), 9% son sulfatos como barita (BaSO_4), carbonatos como la calcita (CaCO_3) y óxidos como la franklinita ($(\text{Fe,Mn,Zn})^{2+}(\text{Fe,Mn})^{3+}_2\text{O}_4$), ilmenita ($\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$) y en menor cantidad otros.

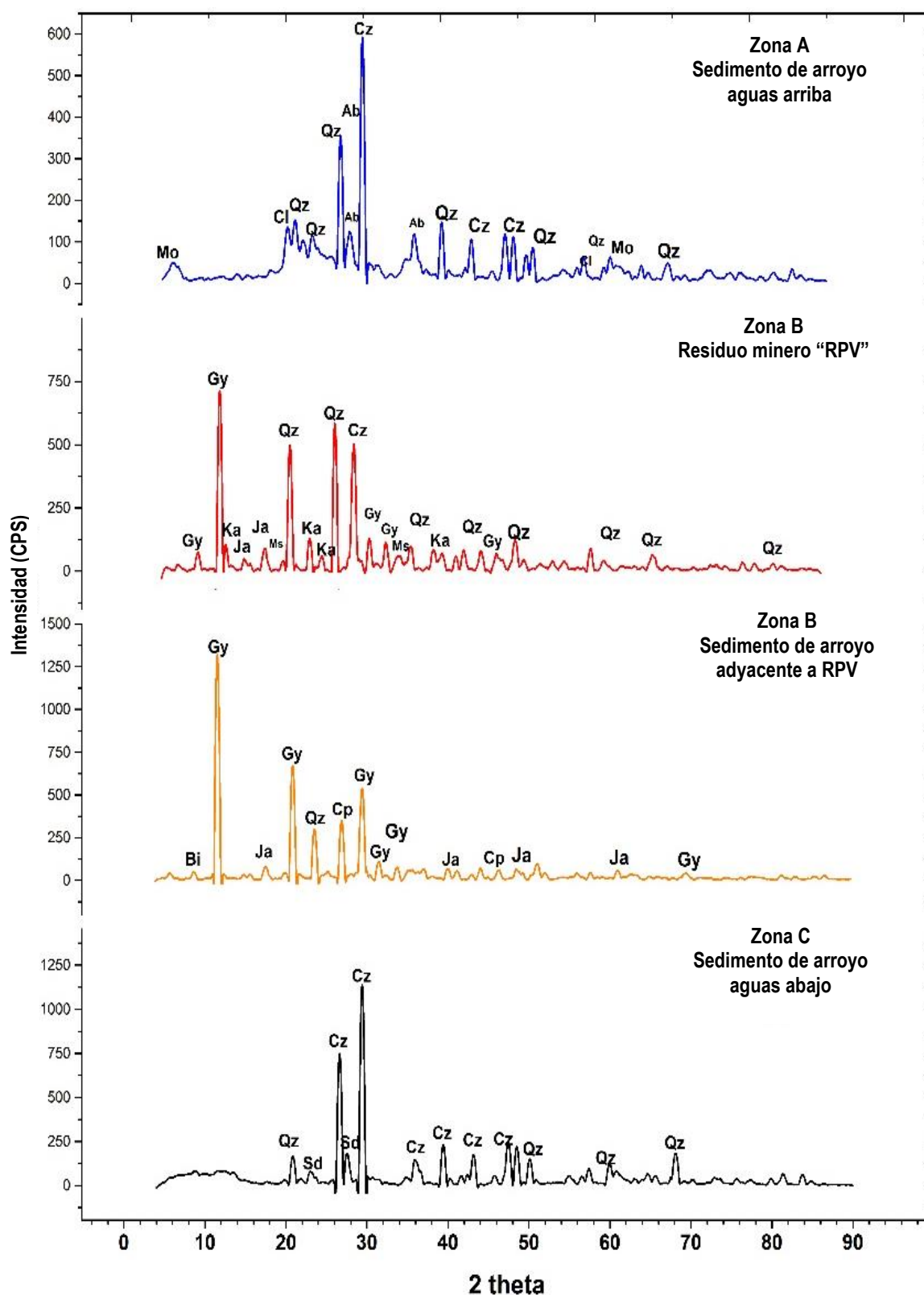


Figura 41. Difractogramas DRX por zonas y fases minerales: albita (Ab), biotita (Bi), cloritoide (Cl), calcita (Cz), yeso (Gy), cuarzo (Qz), Hidroniumjarosita (Ja), caolin (Ka), montmorillonita calcica (Mo), moscovita (Ms), sanidino (Sd) y calcopirita (Cp)

Para el caso de las fases secundarias se encontraron 73 minerales, clasificados en siete familias (Tabla 25); el 71 % corresponden a los sulfatos, predominado en el siguiente orden, yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) > melanterita (FeSO_4) > anglesita (PbSO_4) > grupo de jarositas (ej. $\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) > grupo de copiapitas (ej. $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$).

Los óxidos son el segundo grupo de minerales con mayor presencia (15 %) destacando la coronadita ($\text{Pb}(\text{Mn}_6^{4+}\text{Mn}_2^{3+})\text{O}_{16}$) y la arsenolita (As_2O_3), entre otros.

Un grupo de minerales en menor cantidad son los carbonatos (ca. 5 %), con minerales como la cerusita (PbCO_3), fosfatos con el 4 % y minerales como la plumbugumita ($\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$), arseniatos de Pb ($\text{Pb}(\text{AsO}_3)_2$), cloruros de plomo-arsénico ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$) y azufre elemental (S).

Para realizar una identificación mineralógica en laboratorio y congruente con la investigación, es esencial la etapa de trabajo de campo, ya que los minerales tienen una estrecha asociación con su entorno (geológico, yacimiento mineral, hidrológico, entre otros). La Figura 42, se presentan imágenes de las diferentes zonas donde se realizó el muestreo y de esta manera se tiene el panorama de los minerales y su dispersión.

Tabla 24. Resumen y número de fases minerales primarias identificadas por MEB en las diferentes matrices sólidas.

Clasificación (núm)	Fase mineral	Formula química	Núm. veces	RPV		Perfil en RPV			Precipitados					Sedimentos			
				SP-1	SP-2	SP-16a	SP-16d	SP-16g	Pr-06	Pr-07	Pr-08	Pr-09	Pr-10	Sd-2	Sd-3	Sd-4	Sd-5
Carbonatos (4)	Calcita	CaCO_3	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓	✓	✓	✓
Haluros (1)	Yodargirita	AgI	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓	--	--
	Rutilo	TiO_2	1	--	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Óxidos (5)	Franklinita	$(\text{Fe,Mn,Zn})^{2+}(\text{Fe,Mn})^{3+}_2\text{O}_4$	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓	--	--	--
	Ilmenita	$\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓
	Casiterita	SnO	1	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Silicatos (8)	Cuarzo	SiO_2	8	✓	✓	✓	--	--	✓	--	--	--	--	✓	✓	✓	✓
Sulfato (4)	Barita	BaSO_4	4	✓	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓	✓
	Galena	PbS	8	✓	✓	✓	✓	✓	--	--	--	--	--	--	✓	✓	✓
	Pirita	FeS_2	10	✓	✓	✓	✓	✓	--	--	✓	--	--	✓	✓	✓	✓
Sulfuros (24)	Esfalerita	$(\text{Zn,Fe})\text{S}$	3	--	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓	✓
	Cinabrio	HgS	1	--	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Arsenopirita	FeAsS	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓	--
	Galena-argentífera	AgPbS	1	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Tabla 25. Resumen y número de fases minerales secundarios identificadas por MEB en las diferentes matrices sólidas.

Clasificación	Fase mineral	Formula química	Núm. veces	RPV		Perfil en RPV			Precipitados					Sedimentos			
				SP-1	SP-2	SP-16a	SP-16d	SP-16g	Pr-6	Pr07	Pr08	Pr-9	Pr-10	Sd-2	Sd-3	Sd-4	Sd-5
Arseniato (1)	Arseniato de plomo	$Pb(AsO_3)_2$	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓	--	--	--
Carbonato (4)	Cerucita	$PbCO_3$	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓	✓	✓	✓
Cloruro (1)	Mimetita	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓	--
Elemento (1)	Azufre	S	1	--	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fosfato (3)	Monazita	$(Nd, La, Ce, Pr)PO_4$	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓	✓	--	--
Óxidos (11)	Plumbogummita	$PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot (H_2O)$	1	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Goethita	$\alpha-FeO(OH)$	3	✓	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓
	Litargirio	PbO	1	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Coronadita	$Pb(Mn_6^{4+}Mn_2^{3+})O_{16}$	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓	✓	✓	✓
	Ferrehidrita	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$	1	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Arsenolita	As_2O_3	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	✓	--	--
	Selenuro de plata y cobre	$(Cu)Ag_2Se$	1	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Anglesita	$PbSO_4$	7	✓	--	✓	✓	✓	--	--	--	--	✓	--	✓	--	✓
	Aluminiocopiapita	$(Mg,Al)(Fe^{3+},Al)_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$	1	--	--	--	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Copiapita	$Fe^{2+}Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$	2	--	--	✓	--	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Zincopiapita	$ZnFe_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 18H_2O$	2	--	--	--	✓	--	--	✓	--	--	--	--	--	--	--
Sulfatos (52)	K-Jarosita	$KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$	3	--	--	--	--	--	✓	✓	--	--	--	--	--	✓	--
	Natrojarosita	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	1	--	--	✓	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Plumbojarosita	$Pb_{0.5}Fe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$	4	✓	✓	--	--	--	--	--	--	--	✓	--	✓	--	--
	Hidroniojarosita	$(H_3O^+)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	4	--	--	--	--	--	--	✓	✓	✓	✓	--	--	--	--
	Melanterita	$FeSO_4$	10	✓	--	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	--	✓	--	--
	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	11	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	--	✓	--	--
	Zincosita	$ZnSO_4$	4	--	--	--	--	--	--	--	✓	--	✓	--	--	✓	✓

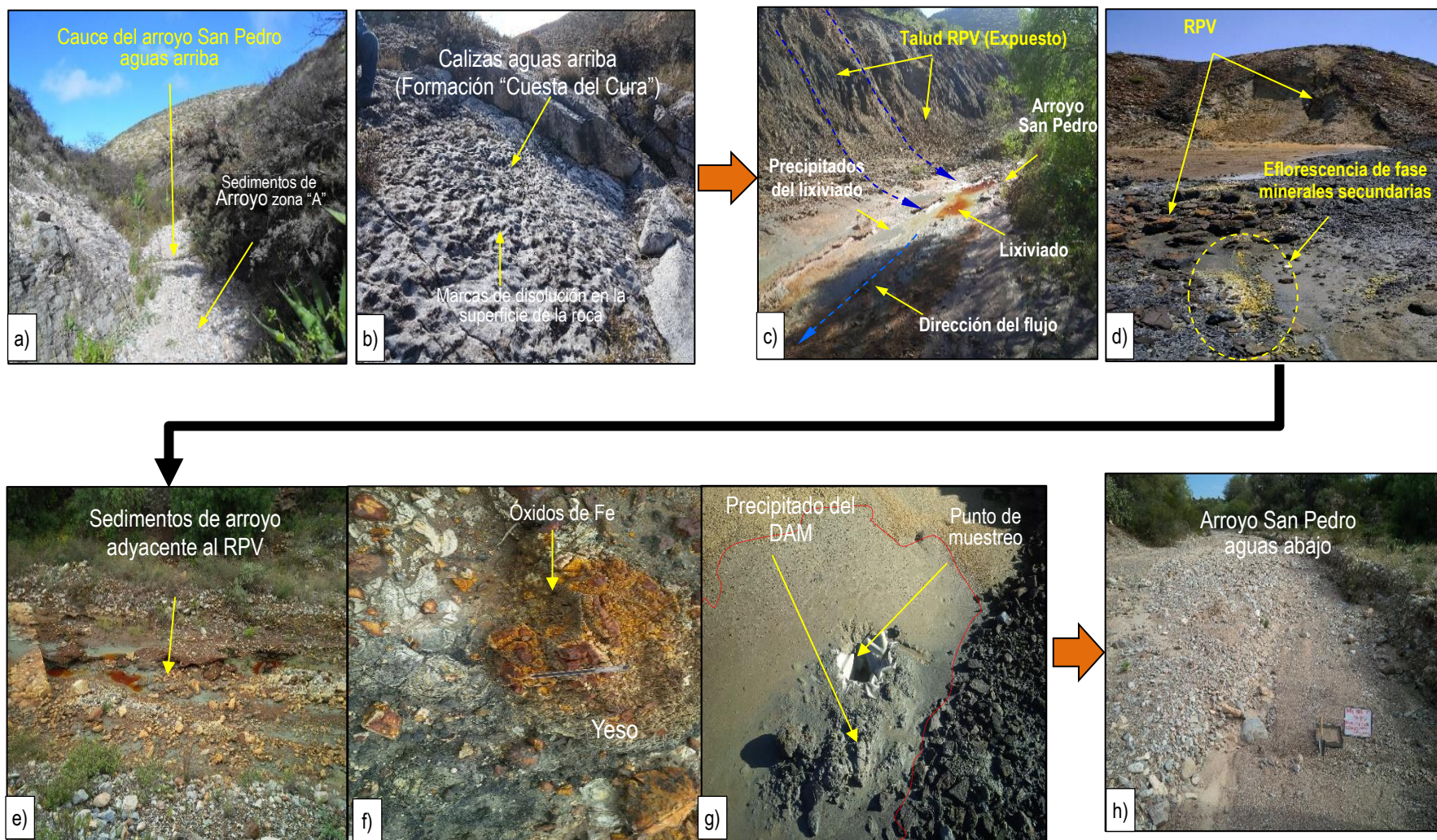


Figura 42. Imágenes de las fuentes aportadora y receptoras de EPT en cauce del arroyo San Pedro. (a) Zona A, presencia predominante de minerales de la familia de los carbonatos, (b) Zona A-1, se observa efectos del intemperismo factor de liberación de fase minerales (calcita), (c) Zona B, principal fuente aportadora de EPT y se observan los factores hídricos y químicos de movilidad (drenaje ácido), (d) RPV presencia de fases minerales secundarias por efectos de la evaporación en la región semiárida, (e) Zona B se observa el impacto del RPV y los procesos geoquímicos (fijación de EPT-precipitación) en los sedimentos del cauce del arroyo, (f) Fases secundarias derivadas de los procesos geoquímicos del RPV, (g) Zona B, material precipitado a partir del DAM del RPV (especies químicas y neoformación de fases secundarias), (h) Zona C sedimentos en cauce del arroyo descarga hacia el valle de SLP.

4.3.2. Procesos geoquímico-ambientales de fases minerales en el arroyo San Pedro.

En esta investigación, las imágenes de MEB para residuos minero-metalúrgicos antiguos (Figura 43) y sedimentos de arroyo (Figura 44), muestran la presencia de minerales primarios y secundarios que contienen As, Pb y Zn, lo cual es evidencia de fuentes y sumideros. Asimismo, a partir de las observaciones realizadas, fue aparente una detección más frecuente de partículas de Pb que de As.

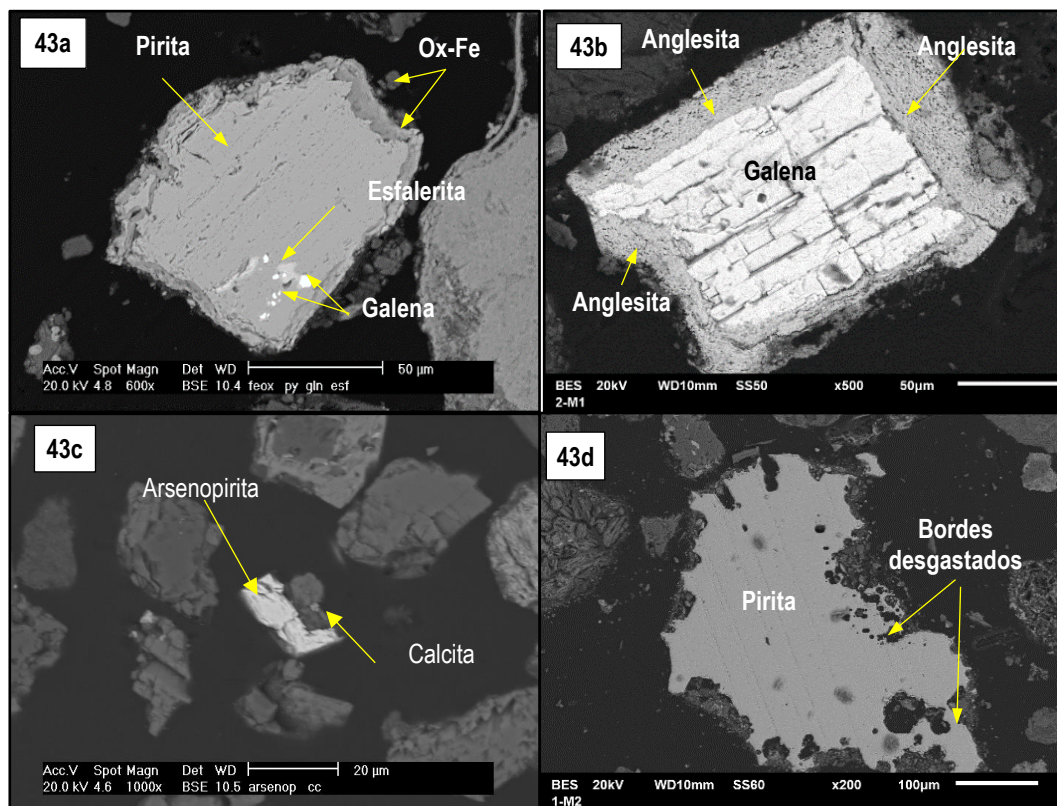
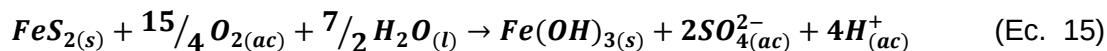


Figura 43. Imágenes MEB de fases minerales (Primarias y secundarias) en el RPV: (a) Pirita (FeS_2) con inclusiones de partículas de esfalerita ($(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$) y galena (PbS), (b). Galena (PbS) y anglesita (PbSO_4), (c). Las partículas de arsenopirita (FeAsS) se asocian con la calcita (CaCO_3), y (d) Pirita (FeS_2).

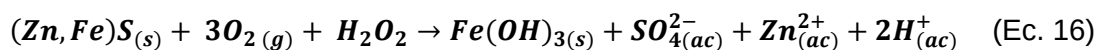
Las fuentes contribuyentes de As (partículas libres de arsenopirita y pirita que contienen As) y Pb (galena) se encontraron en muestras tomadas del RPV (Figuras 43a, b, c); la fuente de sedimentos del arroyo para As, es la arsenopirita y mimetita; mientras que para Pb, es cerusita, anglesita y plumbojarosita (Figuras 44c, 43c y 44d). Estos hallazgos muestran los procesos de movilidad (química, por óxido-reducción) y dispersión (fluvial, arrastre mecánico de partículas), que ocurrieron en el sitio.

Las Figuras 43a y 43b muestran partículas de pirita (FeS_2), la causa principal de la generación de DAM (Lottermoser, 2007) y cuyos efectos son evidentes a partir de los bordes irregulares

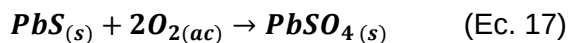
observados que se producen por la oxidación que resulta en la precipitación de hidróxido de hierro (Ec. 14) (Lottermoser, 2007). La imagen en la Figura 43b presenta partículas de piritita con inclusiones de galena (PbS) y esfalerita [(Zn, Fe) S], así como óxidos de hierro alrededor de los bordes, que pudieran ser producto de oxidación de piritita (Ec. 15).



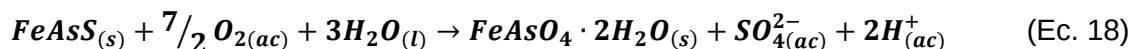
De entre los sulfuros, la esfalerita es un mineral que suele contener Fe en solución sólida, que al disolverse contribuye a la generación de DAM y óxidos de hierro (Ec. 16), así como a una baja calidad del agua (Lottermoser 20017; Lindsay et al., 2015). La sustitución parcial de Zn por Fe es común en la esfalerita (Pring et al., 2008) y, además, puede contener como impurezas Mn, Cd y Hg (de Giudici et al., 2002; Lindsay et al., 2015).



La Figura 43c presenta una partícula de galena oxidada con bordes de anglesita (PbSO₄) derivada de efectos de intemperismo y DAM, sobre la partícula de galena (Ec. 17). Debido a la baja solubilidad de la anglesita, un recubrimiento de esta fase en galena produce pasivación y, por lo tanto, protege a la partícula del contacto directo con sustancias oxidantes reactivas (Blowes et al., 1998).



La Figura 43d presenta un sulfuro primario de arsenopiritita (FeAsS) asociado con minerales derivados de rocas anfitrionas del reservorio, como el feldespato potásico (KAlSi₃O₈). La oxidación de este mineral (Ec. 18), además de producir drenaje ácido, produce FeAsO₄, el cual fue identificado en los sedimentos muestreados en el cauce del arroyo (Figura 43a).



Las imágenes en la Figura 44 corresponden a sedimentos de arroyo; en donde la mayoría de las fases identificadas corresponden a minerales secundarios y sus interacciones con el DAM, tales como anglesita (Ec. 17), escorodita (Ec. 18), yeso (Ec. 20), potasiojarosita (Ec. 21), cerusita (Ec. 23) y plumbojarosita (Ec. 24), que rodean a sulfuros primarios como la galena, la cual está además asociada con calcita y cuarzo.

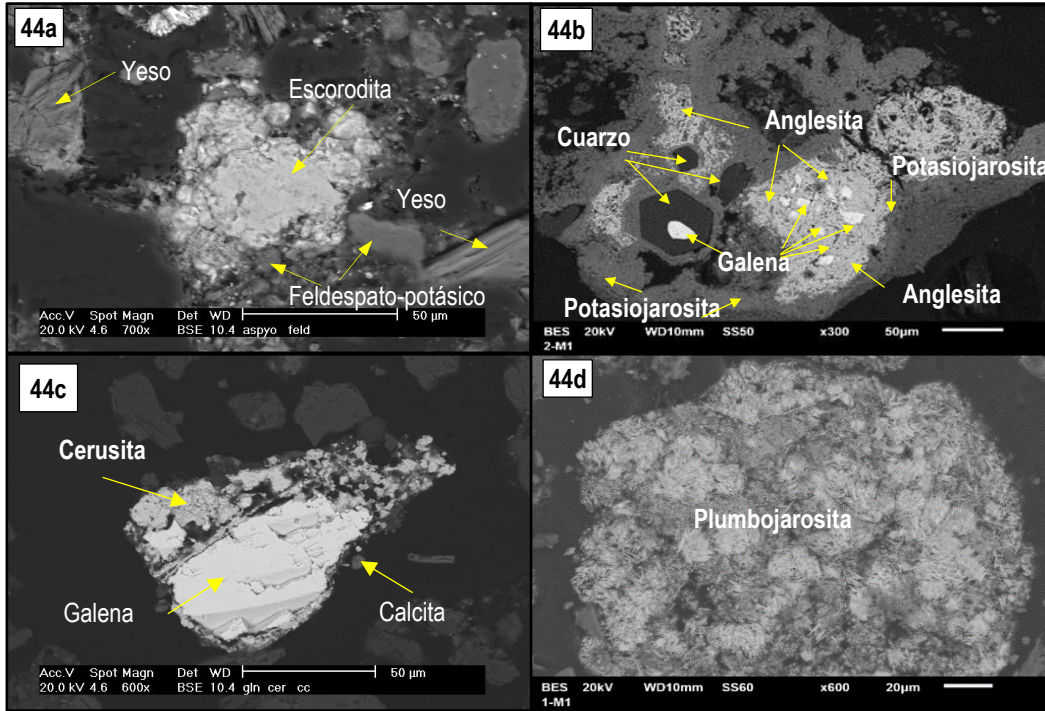
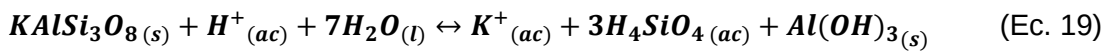
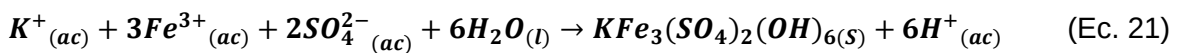


Figura 44. Fases de minerales en sedimentos de arroyos; (a) Partícula de arseniato de hierro escorodita (FeAsSO_4) asociada con las partículas feldespato potásico y yeso, (b) Partículas de galena que muestran el borde de alteración de la anglesita (PbSO_4) y la potasiojarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) asociada con el cuarzo (SiO_2) con inclusión de galena, (c). Galena asociada con cerusita (PbCO_3) y calcita (CaCO_3), (d) Partícula de plumbojarosita ($\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$).

La Figura 44a, muestra como la acidez (DAM) generada por la oxidación de los sulfuros se puede neutralizar con la disolución de feldespato potásico (Ec. 19) y calcita (Ec. 11, ver sección 4.3.1), lo cual da lugar a la liberación de calcio que es subsecuentemente precipitado como yeso (Ec.20):

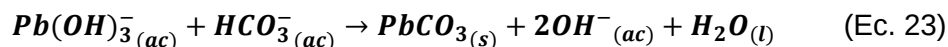
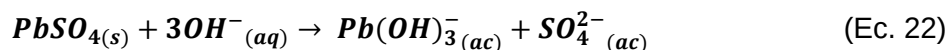


Las características de la precipitación de potasiojarosita (Ec. 21) permiten el atrapamiento de otras partículas minerales (en este caso, cuarzo, galena y anglesita) como se muestra en la Figura 44b.

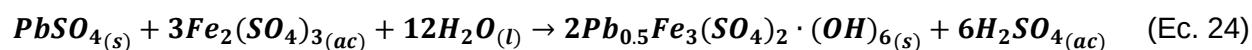


La Figura 44c muestra el resultado del intemperismo en condiciones DAM entre los productos de oxidación de la galena (Ec. 17) y disolución de calcita (Ec. 15), que dan lugar a la formación de

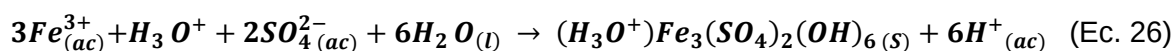
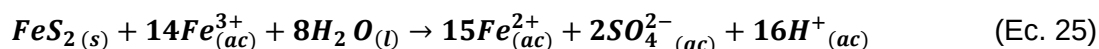
cerusita (Ec. 22 y 23) en la superficie de una partícula de galena. Lara et al. (2011), proponen que las fases análogas a anglesita son inestables en condiciones de carbonato neutro-alkalino, lo que resulta en su transformación progresiva a una fase de tipo cerusita.



La plumbojarosita (Ec. 24) en la Figura 44d muestra evidencia de un mineral adicional que contiene Pb que contribuye a la concentración total de Pb en los sedimentos.



La oxidación de sulfuros en presencia de oxígeno y agua (Ec. 15 a 18) o con iones férricos como oxidantes (Ec. 25), puede generar diferentes cantidades de moles de ácido. Cuando la acidez aumenta, se disuelven diferentes fases minerales; luego, la concentración de iones puede alcanzar el nivel de sobresaturación, y en este punto, algunos minerales pueden precipitar como oxihidróxidos de hierro e hidronumiojarosita (Ec. 26), a valores de pH de aproximadamente 2 - 3. Si la acidez generada se neutraliza con calcita, se pueden formar varios productos de reacción, tales como yeso (Ec. 20) y jarositas (Ec. 21, 24, 26) (Plumlee, 1999; Cornell y Schwertmann, 2003; Zhu et al., 2012).



4.3.3. Minerales en precipitados del DAM.

Los minerales secundarios de sulfato juegan un papel importante en la formación del DAM y secuestro de metales en ambientes superficiales. La eflorescencia del metal hidratado, forma sales que son reconocidas por el producto de evaporación de las aguas ácidas, típicamente sulfatos que se forman a partir de la disolución oxidativa de sulfuros de Fe y otros sulfuros minerales (Hammarstrom et al, 2005).

Los precipitados de DAM del RPV (pH = 2.3) son la evidencia de que el proceso que conduce a la formación secundaria de minerales de sulfato, es la oxidación de minerales primarios de sulfuro de Fe.

Los minerales secundarios más abundantes y casi siempre presentes son principalmente minerales del grupo de las jarositas $[(K,Na,H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$, melanterita ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), así como otras especies minerales ricas en hierro en varias etapas de hidratación.

Esto es confirmado por resultados de observaciones MEB de varias muestras, donde la fase mayoritaria principal fue el yeso, un ejemplo de esto se presenta en la Figura 45.

Aunado a las micrografías, se complementó la identificación de minerales con un mapeo de la distribución de elementos químicos de interés ambiental con la finalidad de poner en manifiesto los tipos de sustituciones que se dan en la estructura del cristal.

Lo anterior se logra al registrar la variación del contenido de un elemento a lo largo y ancho de la partícula, ya que al aumentar la concentración de un elemento mientras que baja la de otro en paralelo. Este fenómeno indica que los dos elementos se substituyen en la estructura del mineral.

Esto es confirmado por resultados de observaciones MEB de varias muestras, donde la fase mayoritaria principal fue el yeso, un ejemplo de esto se presenta en la Figura 46.

Por otro lado, el mapeo de elementos se puede utilizar para documentar la movilidad de estos por intemperismo y zonificación química de los minerales (Jamieson et al, 2015). El uso de esta técnica, conllevó a una rápida identificación de sitios de interés en la muestra que se vuelven puntos de revisión detallada.

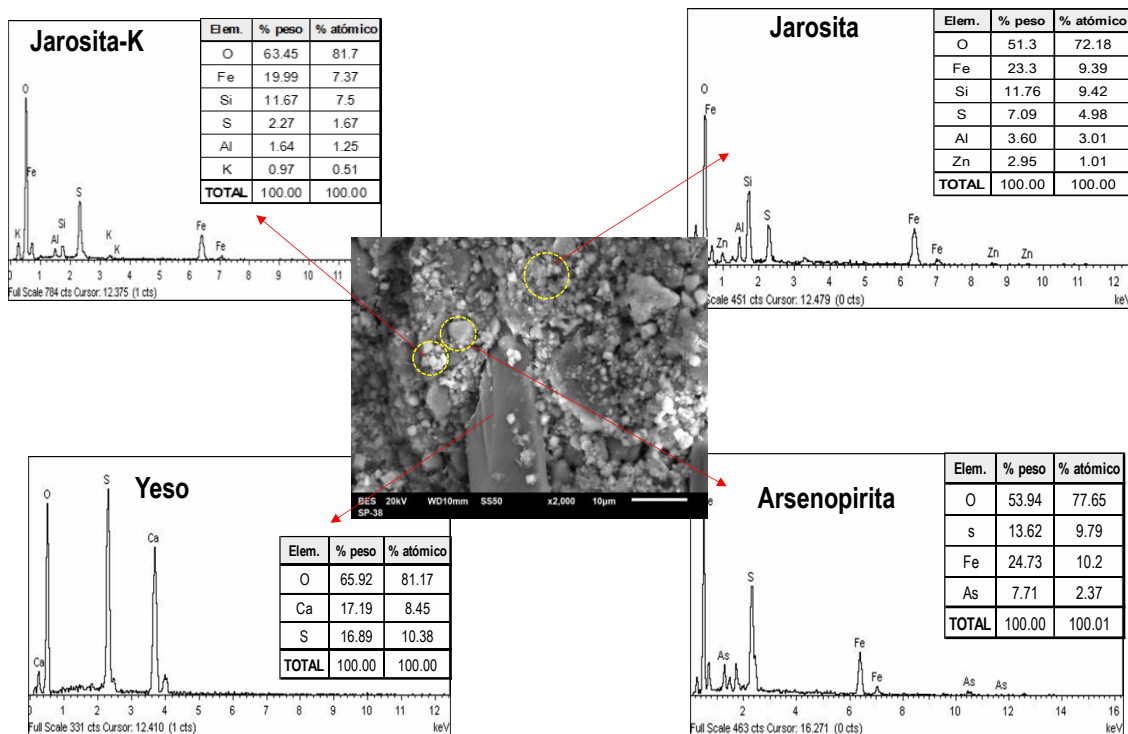


Figura 45. Imagen del MEB y análisis puntual (EDS) de fases minerales de precipitados de DA del RPV.

En la Figura 46, se muestra un conjunto de imágenes de MEB de una partícula producto del precipitado del DAM a partir del RPV, que ejemplifica la precipitación de las nuevas fases minerales formadas sobre el sedimento de arroyo en el cauce.

La Figura 46a, se observa la identificación de nuevos minerales como son; yeso, melanterita, copiapita, zincopiapita, jarosita y la forma de cómo estos se agrupan (ocurrencia) mediante precipitación/sedimentación.

También se pueden observar imágenes de un mapeo realizado a la partícula, las cuales muestran a los elementos As, Ca Fe, S, Zn y la mezcla de estos.

Las imágenes (Figuras 46b y c) muestran cómo se asocian los elementos al formar patrones de zonificación como es el caso del S y Ca (evidenciado por la presencia del yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Figura 46a).

Para el As, su distribución es extendida en toda la imagen, aunque es de menor predominancia visual.

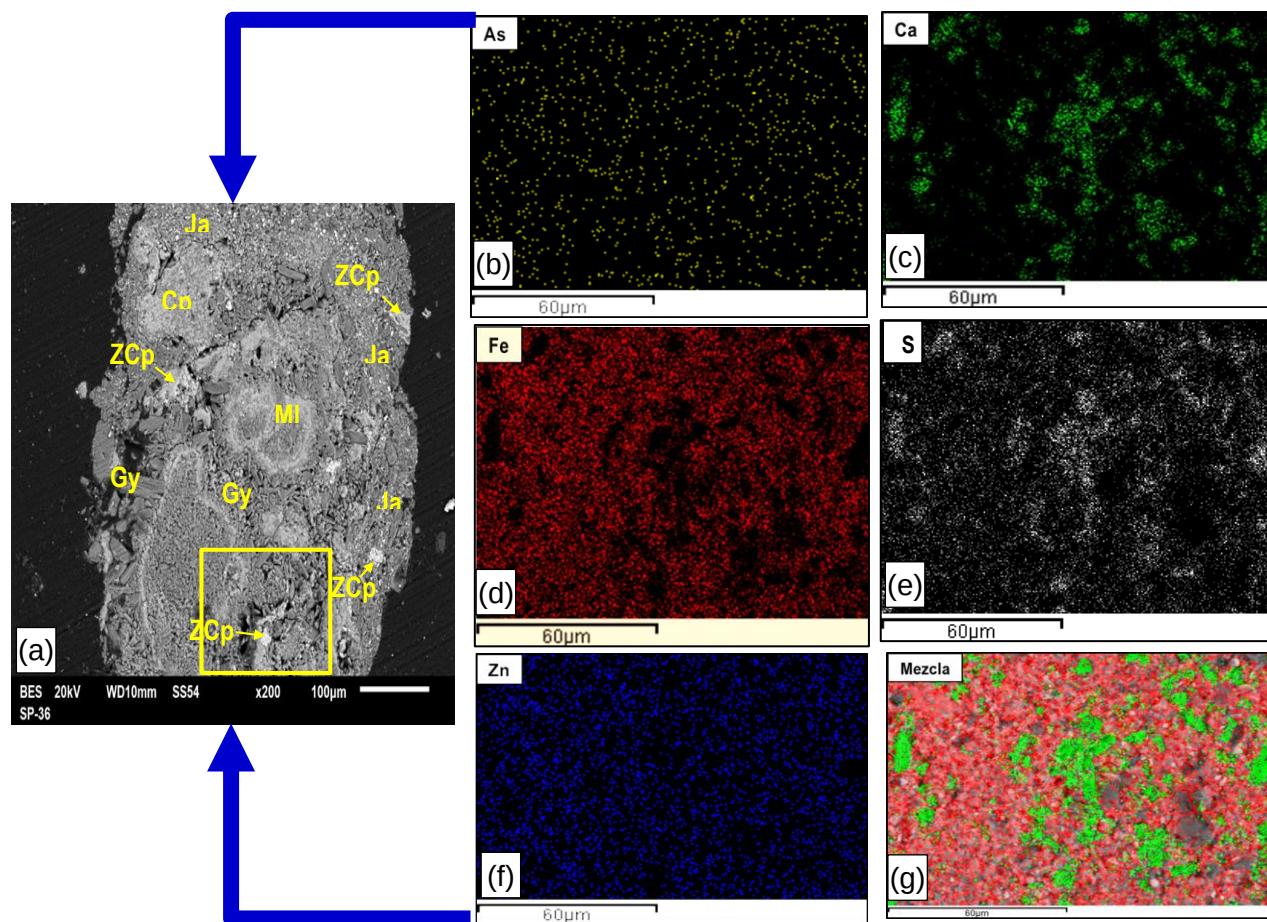


Figura 46. Partícula de precipitado de DAM: Imagen del MEB, (a) fases minerales secundarias; yeso (Gy), melanterita (MI), jarosita (Ja), copiapita (Cp), zincocopiapita (ZCp). Mapeo de elementos (zona del recuadro amarillo), (b) As, (c) Ca, (d) Fe, (e) S, (f) Zn y (g) mezcla.

En el caso del Fe y Zn (Figuras 46d y e), se observa una distribución más semejante entre ellos. El Fe asociado a melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y copiapita ($\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) se distingue por una distribución más densa ocupando los espacios alrededor de las distribuciones del S y Ca, mientras que el Zn asociado a zincocopiapita ($\text{ZnFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) tiene una distribución más homogénea y amplia.

Para el As (Figura 46b), su distribución es extendida en toda la imagen, aunque es de menor predominancia visual, la presencia de éste puede estar asociado a diferentes jarositas $[(\text{K}, \text{Na}, \text{Pb}, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, en su estructura por sustitución del As(V) en el tetraedro del sulfato. Este mecanismo de atenuación del As, ha sido reportado por otros investigadores (Foster et al., 1998; Savage et al., 2000; Walker et al., 2009; Lindsay et al., 2015).

Por otra parte, la Figura 46g representa la mezcla simultánea de los cinco elementos y su distribución en la partícula. Resalta el color verde que corresponde a la presencia del yeso como

el mineral más predominante y es una de las evidencias de los mecanismos de atenuación del DAM.

4.3.4. Minerales en sedimentos de arroyo.

Los sedimentos en el arroyo fueron caracterizados mineralógicamente como se ha descrito en las Capítulo 4, secciones 4.3.1 y 4.3.2, donde se muestran una variedad de fases minerales que revela la dispersión física y química en el arroyo San Pedro.

Un análisis de los porcentajes semi-cuantitativos de los datos de DRX se presenta en la Tabla 26, en donde se puede observar la evolución de los carbonatos en los sedimentos a lo largo del arroyo.

La muestra Sd-1 con 31.2 % (aguas arriba), Sd-3 con 0 % (parte inicial RPV) Sd-4 con 74% (final de RPV) y partir de las muestras Sd-7 a Sd-9 con un intervalo de 48.3 a 58.6 % (aguas abajo), lo cual evidencia el efecto del DA ($\text{pH} \pm 2.1$) y la influencia de las rocas calizas en la microfase.

Tabla 26. Minerales identificados en sedimentos de arroyo San Pedro.

Familia de minerales	Fase mineral	Formula	Sd-2	Sd-3	Sd-4	Sd-7	Sd-8	Sd-9
						%		
Silicatos	Cuarzo	SiO_2	8.1	10.3	11.4	21.9	27.1	26.6
	Muscovita	$\text{K}_{0.77}\text{Al}_{1.93}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	32.1	---	6.9	---	---	---
	Albita cálcica	$(\text{Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})(\text{Al}_{1.26}\text{Si}_{2.74}\text{O}_8)$	---	---	---	---	15.7	18.6
	Sanidino	$\text{K}_{0.41}\text{Na}_{0.56}\text{Ca}_{0.03}(\text{Al}_{1.03}\text{Si}_{2.97})\text{O}_8$	---	---	---	19.5	---	7.5
	Biotita	$\text{KFeMg}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	---	3.4	---	---	---	---
	Tridimita	SiO_2	10.9	---	---	---	---	---
	Orthoclasa	KAlSi_3O_8	---	---	---	---	8.9	---
	Monmorillonita	$\text{CaO}_2(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2x}\text{H}_2\text{O}$	8.9	---	---	---	---	---
	Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	8.8	---	4	---	---	---
Carbonatos	Calcita	CaCO_3	31.2	---	74	58.6	48.3	47.3
Sulfatos	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	---	43.6	2.6	---	---	---
	Potasiojarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	---	24.8	---	---	---	---
	Zincopiapita	$\text{ZnFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	---	17.9	---	---	---	---
Óxidos	Schafarzikire	FeOSb_2O_3	---	---	1.1	---	---	---
			100	100	100	100	100	100

Lo anterior, también se puede observar con la presencia de sulfatos principalmente en la muestra Sd-3 con valores de 43.6 y 24.8%, así como también la ausencia de calcita en esta muestra es la evidencia del consumo de este mineral por le DAM.

El trabajo de la caracterización mineralógica de esta investigación se presenta en la Tabla 27, a través de la integración de resultados obtenidos en muestras RPV y sedimentos de arroyo, mediante las técnicas de análisis por DRX y MEB.

Se destacan minerales primarios como; los silicatos (tectosilicatos, filosilicatos y nesosilicatos), carbonatos y algunos secundarios como jarositas.

Por otro lado, la información obtenida por la técnica de MEB adquiere una gran importancia, debido a las fases secundarias identificadas, ya que constituyen controles de solubilidad como son las variedades de sulfatos (yesos, jarositas, entre otros).

En la Figura 47, se ejemplifica a través de las imágenes las diferentes fases minerales que están presentes en los sedimentos de arroyo. Estas son el reflejo de la dispersión química y fluvial en la microcuenca.

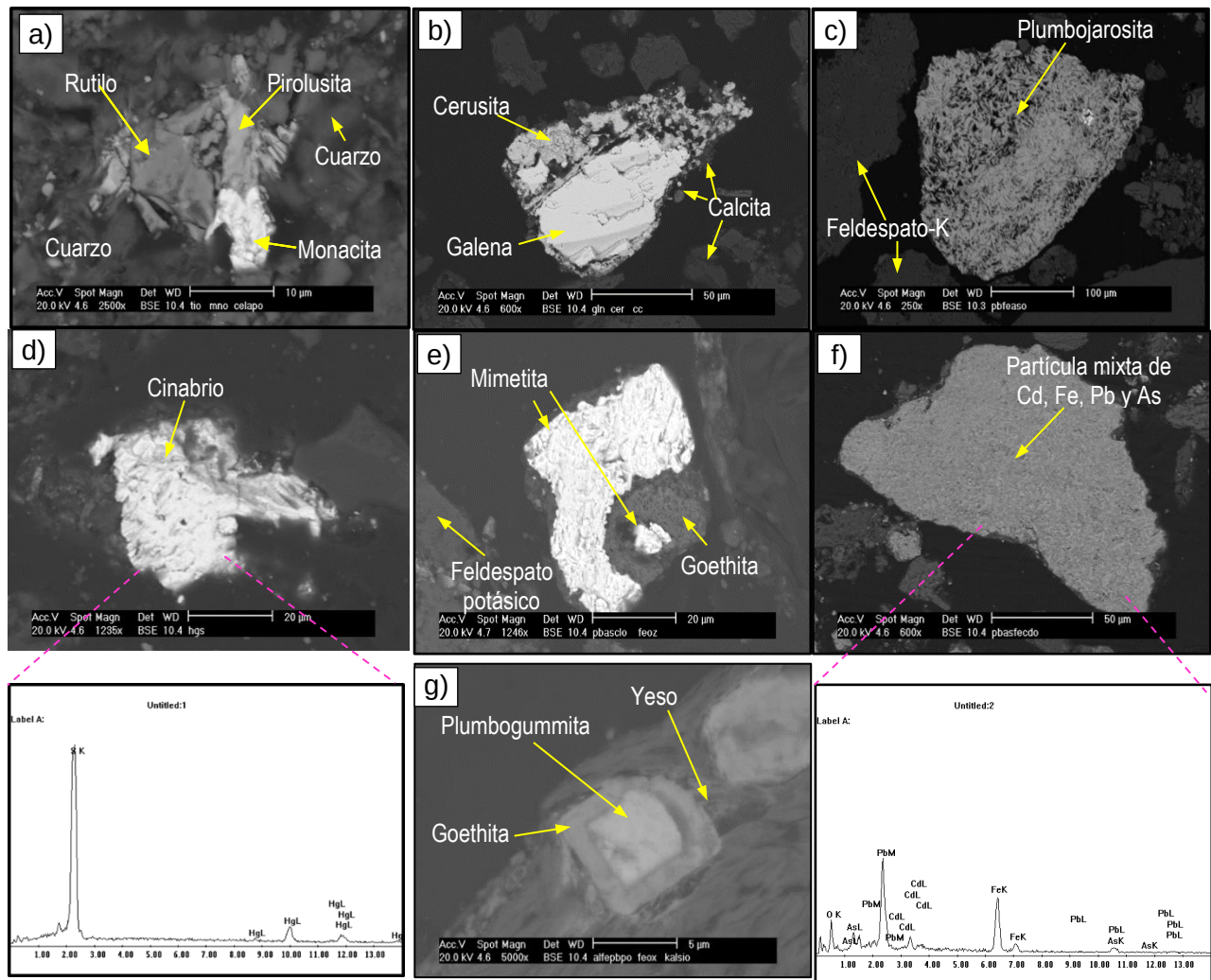


Figura 47. Imágenes de MEB mostrando diferentes minerales a lo largo del arroyo San Pedro y su asociación con otros. (a). monacita en unión simple con rutilo (TiO_2) y pirolusita (MnO_2), rodeadas por cuarzo (SiO_2), (b) Galena (PbS) con cerusita (PbCO_3) y calcita (CaCO_3), (c) Plumbojarosita ($\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y feldespato potásico ($\text{K}(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$), (d) Partícula de cinabrio (HgS), así como su análisis puntual (EDS), (e) Mimeticita ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$), asociada con goethita ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) y feldespato ($(\text{K,Na,Ca,Ba,NH}_4)(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$), (f) Partícula mixta de Cd-Fe-Pb y As asociada a proceso metalúrgicos antiguos y su análisis puntual (EDS), y (g) Plumbogummite $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ con una costra de Goethita ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) y rodeada de yeso ($\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$).

Tabla 27. Identificación de minerales (primarios y secundarios) presentes en el RPV y sedimentos de arroyo basados en las técnicas DRX (❖) y MEB (✓).

Origen	Grupo	Subgrupo	Nombre	Formula química	Identificado por	RPV		Sedimentos de arroyo				
						Expuesto	Semiconfinado	Agua arriba	Adyacentes a RPV	Aguas abajo		
						MW-1	MW-2	Ss-1	Ss-2	Ss-3	Ss-4	Ss-5
Primarios	Sulfuros		Pirita	FeS ₂	MEB	✓	✓	--	✓	✓	✓	✓
			Galena	PbS	MEB	✓	✓	--	--	✓	✓	✓
			Esferalerita	(Fe,Zn)S	MEB	--	✓	--	--	--	✓	✓
			Casiterita	SnS	MEB	✓	--	--	--	--	--	--
			Arsenopirita	FeAsS	MEB	--	--	--	--	--	✓	--
			Galena argentífera	AgPbS	MEB	✓	--	--	--	--	--	--
			Cinabrio	HgS	MEB	--	✓	--	--	--	--	--
			Calcopirita	CuS	DRX	--	--	--	--	❖	--	--
	Tectosilicatos		Cuarzo	SiO ₂	DRX/MEB	❖✓	❖✓	❖	❖✓	❖✓	❖✓	✓
			Albita	NaAlSi ₃ O ₈	DRX	--	--	❖	--	--	--	--
			Biotita	K(Mg, Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH, F) ₂	DRX	--	--	--	--	❖	--	--
	Silicatos	Filosilicatos	Monmorillonita-Ca	(Na,Ca) _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O	DRX	--	--	❖	--	--	--	--
			Halloysita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	DRX	--	--	--	❖	--	--	--
			Muscovita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	DRX	❖	--	--	❖	--	❖	--
			Caolin	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	DRX	❖	❖	--	--	--	❖	--
			Nacrita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	DRX	--	--	--	--	--	--	--
		Nesosilicatos	Cloritoide	Fe ²⁺ Al ₂ O SiO ₄ (OH) ₂	DRX	--	❖	❖	❖	--	--	--
			Franklinita	(Fe,Mn,Zn) ²⁺ (Fe,Mn) ³⁺ ₂ O ₄	MEB	--	--	--	✓	--	--	--
	Óxidos		Ilmenita	Fe ²⁺ Ti ⁴⁺ O ₃	MEB	--	--	--	--	--	--	✓
			Rutilo	TiO ₂	MEB	--	✓	--	--	--	--	--
	Sulfosales		Selenuro de plata y cobre	(Cu)Ag ₂ Se	MEB	✓	--	--	--	--	--	--
	Carbonatos		Calcita	CaCO ₃	DRX/MEB	--	--	❖✓	✓	✓	✓	❖✓
	Sulfato		Barita	BaSO ₄	MEB	✓	✓	--	--	--	✓	✓

Continuación de la Tabla 27.....

Origen	Grupo	Subgrupo	Nombre	Formula química	Identificado por	RPV		Sedimentos de arroyo				
						Expuesto	Semiconfinado	Agua arriba	Adyacentes a RPV		Aguas abajo	
						MW-1	MW-2	Ss-1	Ss-2	Ss-3	Ss-4	Ss-5
Secundarios	Sulfatos	Jarositas	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DRX/MEB	❖✓	❖✓	-	-	❖✓	✓	-
			Melanterita	FeSO_4	MEB	✓	-	-	-	✓	-	-
			Anglesita	PbSO_4	MEB	✓	-	-	-	✓	-	✓
			Zincosita	ZnSO_4	MEB	-	✓	-	-	-	✓	✓
			K-Jarosita	$\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	DRX/MEB	-	-	-	-	❖	✓	-
			Plumbojarosita	$\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	MEB	✓	✓	-	-	✓	-	-
			Hidronio-jarosita	$(\text{K}_{0.84}(\text{H}_3\text{O})_{0.16})\text{Fe}_{2.73}(\text{SO}_4)_2((\text{OH})_{7.19}(\text{H}_2\text{O})_{0.81})$	DRX/MEB	✓	❖✓	-	-	❖	-	-
			Natrojarosita	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	MEB	-	-	-	-	-	-	-
			Copiapita	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	MEB	-	✓	-	-	-	-	-
		Copiapita	Zincopiapita	$\text{ZnFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	MEB	-	-	-	-	-	-	-
			Aluminocopiapita	$(\text{Mg,Al})(\text{Fe}^{3+},\text{Al})_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	MEB	-	-	-	-	-	-	-
			Goethita	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	MEB	✓	✓	-	-	-	-	✓
			Coronadita	$\text{Pb}(\text{Mn}_6^{4+}\text{Mn}_2^{3+})\text{O}_{16}$	MEB	-	-	-	✓	✓	✓	✓
			Arsenolita	As_2O_3	MEB	-	-	-	-	✓	-	-
	Óxidos		Ferrihidrita	$\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	MEB	✓	-	-	-	-	-	-
			Litargirio	PbO	MEB	✓	-	-	-	-	-	-
		Carbonatos	Cerucita	PbCO_3	MEB	-	-	-	✓	✓	✓	✓
		Elemental	Azufre	S	MEB	-	✓	-	-	-	-	-
		Cloruros	Mimetita	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	MEB	-	-	-	-	-	✓	-
	Arseniatos		Arseniato de plomo	$\text{Pb}(\text{AsO}_3)_2$	MEB	-	-	-	✓	-	-	-
	Fosfatos		Plumbogummite	$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	MEB	✓	-	-	-	-	-	-

4.4. Dispersión de As, Cd, Pb y Zn en el arroyo San Pedro.

En este apartado los resultados se presentan de acuerdo con las diferentes zonas, como primer paso, se prepararon tablas con estadísticas descriptivas (media, mediana, desviación estándar, máxima, mínima) que muestran la distribución de As, Cd, Pb y Zn en cada zona del cauce.

Para proporcionar valores más realistas de tendencia central y dispersión, se utilizaron valores de la mediana (Salminen et al. 2000; Reimann y Filzmoser 2000; Navas y Machn 2002; Chiprés et al. 2008). Así entonces, se construyeron gráficos de diagrama de caja o boxplot, que permitieron agrupar los datos por zonas y las características mostraron las diferencias o similitudes entre grupos.

Los boxplot proporcionan información gráfica basada en la estructura inherente de los datos independientemente de su distribución y no se ven afectados por el 15% de los valores atípicos en el conjunto de datos (Reimann et al. 2005; Bounessah y Atkin 2003).

Por otra parte, la correlación espacial es claramente un fenómeno natural, dada la naturaleza abierta de los ecosistemas en los arroyos y la complejidad de los procesos e interacciones que ocurren dentro y entre la corriente, así como en el entorno terrestre (Townsend, 1996). Sin embargo, un método puramente numérico es insuficiente para tomar decisiones ambientales sobre los valores de referencia y las anomalías geoquímicas.

Dado que los resultados varían según la técnica seleccionada, es necesario un análisis estadístico más detallado, junto con una interpretación espacial de la información y los resultados obtenidos. Este análisis se puede lograr utilizando una técnica conocida como Análisis Exploratorio de Datos (EDA por sus siglas en inglés) y análisis espacial de Datos (SDA, por sus siglas en inglés), respaldados por técnicas de sistemas de información geográfica (GIS por sus siglas en inglés), para obtener la distribución geoquímica de los EPT.

En este estudio, se utilizó Statistica 10 (Statsoft) para producir estadísticas descriptivas, correlaciones, diagramas boxplot, gráficos de probabilidad acumulativa (CDF, por sus siglas en inglés) y bases de datos en Excel.

4.4.1. Estadísticas descriptivas del As, Cd, Pb y Zn.

La Tabla 28 muestra el resumen de la estadística básica de As, Cd, Pb y Zn (concentraciones totales) en los sedimentos de la corriente San Pedro, los parámetros son: tamaño de la muestra (N), mínimo (Min), máximo (Max), promedio (Av), mediana (Med) y desviación estándar (SD).

Debido a que la media aritmética y la desviación estándar son los parámetros afectados por la presencia de valores atípicos (Bounessah y Atkin, 2003, Chiprés et al, 2009), se recomienda el uso de la desviación absoluta mediana (MAD) y la mediana (Med) que son empleadas comúnmente en estudios geoquímicos como indicadores de la tendencia central y la dispersión (Salminen y Tarvainen, 1997; Reimann y Filzmoser, 2000, Chiprés et al, 2009). Para el caso de este estudio, en el EDA se usó la mediana (valores resaltados en negrita).

Tabla 28. Resumen estadístico de las concentraciones totales en los sedimentos del arroyo San Pedro (mg/kg), y N = 49.

Estadísticos	As	Cd	Pb	Zn
Min	38	0.50	212	0.50
Max	1025	61.65	7590	6750
Av	282	4.83	2066	915
Med	250	0.90	1428	479
SD	194	9.79	1823	1304

Según los resultados de la matriz de correlación de Pearson, que se muestran en la Tabla 29, el As y Pb, así como el Cd y Zn están significativamente correlacionados ($r^2=0.9$ y 0.86 , respectivamente). Esto es una indicación de que estos elementos pueden derivarse de fuentes litógenas u otras fuentes de contaminación a gran escala en el área, como puede ser el DAM.

Tabla 29. Matriz de correlación de Pearson de EPT y Zn.

Elem.	As	Pb	Cd	Zn
As	1			
Pb	0.90	1		
Cd	0.21	0.20	1	
Zn	0.21	0.21	0.86	1

La Tabla 30 muestra los resultados estadísticos obtenidos (Av: Promedio) para las concentraciones totales de As, Pb, Cd y Zn, a partir de muestras de sedimentos a lo largo del cauce principal del arroyo San Pedro. Se obtuvieron valores promedio para As de 282 mg/kg, Pb de 2066 mg/kg, Cd de 4.83 mg/kg y Zn de 915 mg/kg; estos valores son más altos que los reportados para sedimentos bajo condiciones climáticas similares y con antecedentes mineros históricos similares, también reportados en la Tabla 30.

Aunque se encontró que hay lugares con concentraciones altas, como Santa Bárbara, Villa de la Paz y Zimapán, estas concentraciones están asociadas con contingencias ambientales, tales como fracturas en los diques de relaves.

La contribución por la mineralización asociada con el depósito de mineral se evidencia por valores más altos del área de estudio en comparación con los de FOREGS.

Sin embargo, la comparación de los datos de contaminación por sulfuros reportados en la región del río Moulouya revela que las concentraciones totales promedio son los más posibles de comparar para As, Pb y Zn. Los valores de 135 mg/kg, 5649 mg/kg y 95 mg/kg, respectivamente. Sin embargo, los resultados son 2.08 veces más bajos en As, 0.36 veces más bajos en Pb y 9.6 veces más altos en Zn, que los obtenidos en los sedimentos del arroyo San Pedro.

El distrito minero de Triunfo en Baja California Sur es una cuenca que ha estado sujeta a la explotación de Au y Ag durante más de 300 años, con concentraciones promedio totales de As, Cd Pb y Zn en sedimentos de corriente de 208 mg/kg, 620 mg/kg y 982 mg/kg respectivamente (Romero-Guadarrama, 2011). Estos valores son 0.73 y 3.3 veces más bajos que los resultados para As y Pb, respectivamente, obtenidos para el Arroyo San Pedro.

Los valores anteriormente evaluados colocan al sitio del RPV en una similitud comparable con seis diferentes sitios, de la siguiente forma:

- As; con los resultados de los sitios Zimapán-Hidalgo y el Triunfo-Baja California (202-208 mg/kg, respectivamente),
- Pb; con Rimac River- Perú (2281 mg/kg) y SGM-Distrito minero CSP (2474 mg/kg).
- Zn; con el Triunfo-Baja California y Villa de la Paz-Matehuala (982-1025 mg/kg).

Establecer una comparación de los sedimentos de arroyo en sitios sometidos a la actividad minera, representa una dificultad, por ejemplo el Cd reportado por FOREGS-EC (0.53 mg/kg) está por debajo 9 veces en relación al valor mínimo del este estudio (4.83 mg/kg), debido a los diferentes factores (tiempo, clima, entorno geológico, entre otros) y más aun a los eventos naturales o antropogénicos.

Tabla 30. Valores de Pb, Cd y Zn de los sedimentos del arroyo en este estudio, las zonas semiáridas de México y otras regiones del mundo.

Distrito minero / otras referencias	Región	^a Concentraciones (mg/kg)				Referencias
		As	Pb	Cd	Zn	
Arroyo San Pedro	San Luis Potosí	282	2066	4.83	915	Este estudio
^a FOREGS	^b EC	10.1	38.6	0.53	120	Salminen et al., (2005)
Rimac River	Perú	1543	2281	31	8076	Méndez (2005)
Moulouya River	Marruecos	135	5649	---	95	El Azhari et al., (2016)
Villa de la Paz-Matehuala	San Luis Potosí	4173	672	---	1025	Razo et al., (2004)
Santa Bárbara,	Chihuahua	630	3801	26	4864	Gutiérrez-Ruiz et al., (2007)
Zimapan	Hidalgo	202	165	64	375	Espinosa-Serrano (2009)
El Triunfo	Baja California Sur	208	620	--	982	Romero-Guadarrama (2011)
Microcuenca CSP	Municipio Cerro de San Pedro-SLP	415	2474	24	2028	SGM (2017)

Promedio: ^a Foro de estudios Geológicos Europeos, ^b Comunidad Europea.

En esta investigación se realiza el análisis de los resultados para evaluar la dispersión y movilidad de los EPT y Zn en los sedimentos de arroyo, con la finalidad de establecer los valores de referencia (línea base) y de esta manera comparar el nivel del impacto en el arroyo y su potencial afectación al agua subterránea.

4.4.2. Análisis estadístico (SDA) y exploratorio (EDA) de datos.

De acuerdo con la distribución espacial de las concentraciones de As y Pb, la tendencia de variación temporal-espacial de los sedimentos de la corriente y la distribución de las muestras, se seleccionaron cuatro zonas para analizar las características de variación de las concentraciones en los sedimentos del arroyo San Pedro mediante un diagrama de caja (Boxplot) (Tabla 31).

Tabla 31. El diagrama de boxplot y el conjunto de datos por zona de los sedimentos del arroyo.

Boxplot	Componentes del boxplot (n) →	As (mg/kg)				Pb (mg/kg)			
		A (12)	A-1 (11)	B (6)	C (12)	A (12)	A-1 (11)	B (6)	C (12)
	Min value whisker	76	111	38	133	399	689	212	929
	Q ₁ =25%	93	271	219	222	488	1462	1233	1253
	Q₂=50% (Med)	102	319	461	260	551	2068	3921	1423
	Q ₃ =75%	118	413	691	318	623	3236	5370	1933
	Max value whisker	118	509	1025	429	623	5437	7590	2111
	Outliers	---	---	---	---	---	6121	---	3094
	Extremes	200	636	---	---	1046 y 1752	---	---	7317
	Min value whisker	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	89
	Q ₁ =25%	0.50	1.7	0.50	0.89	0.50	1.7	0.50	898
	Q₂=50% (Med)	0.50	1.0	7.64	2.95	0.50	106	737	1259
	Q ₃ =75%	0.60	2.10	18.54	6.18	5.4	479	2346	1666
	Max value whisker	0.7	2.1	22.37	11.82	7.8	554	5009	2684
	Outliers	---	---	---	---	---	---	---	---
	Extremes	0.9	8.9	---	61.65	---	1989	---	6675

Una comparación de las medianas en los boxplot EDA generados (Figura 48) muestra que, en los sedimentos de la corriente, los valores más altos de las concentraciones totales ocurren en la Zona B (461 mg/kg para As y 3921 mg/kg para Pb). La zona A-1 (a partir de 319 mg/kg para As y 2068 mg/kg para Pb) y la zona C (260 mg/kg para As y 1423 mg/kg para Pb) mostraron valores intermedios. Como se esperaba la zona A mostró los valores más bajos (102 mg/kg para As y 551 mg/kg para Pb), dado que incluye la contribución más baja de las fuentes de contaminantes.

Para el caso de Cd y Zn, se tienen los valores más altos en las zonas B y C (7.64 mg/kg para Cd y 1259 mg/kg para Zn). Mientras que, los valores intermedios, aparecen en las zonas C y B (2.95

mg/kg Cd y 737 mg/kg de Zn), finalmente, los valores más bajos aparecen en las zonas A (0.5 mg/kg para Cd y 0.5 mg/kg para Zn).

También se puede considerar en este conjunto de datos la zona A-1 (1 mg/kg por Cd y 106 mg/kg para Zn). Asimismo, los diagramas de caja pueden mostrar diferencias entre las concentraciones de elementos según las diferentes Zonas (A, A-1, B y C). Los valores más bajos de la Zona A están asociados con las concentraciones de fondo.

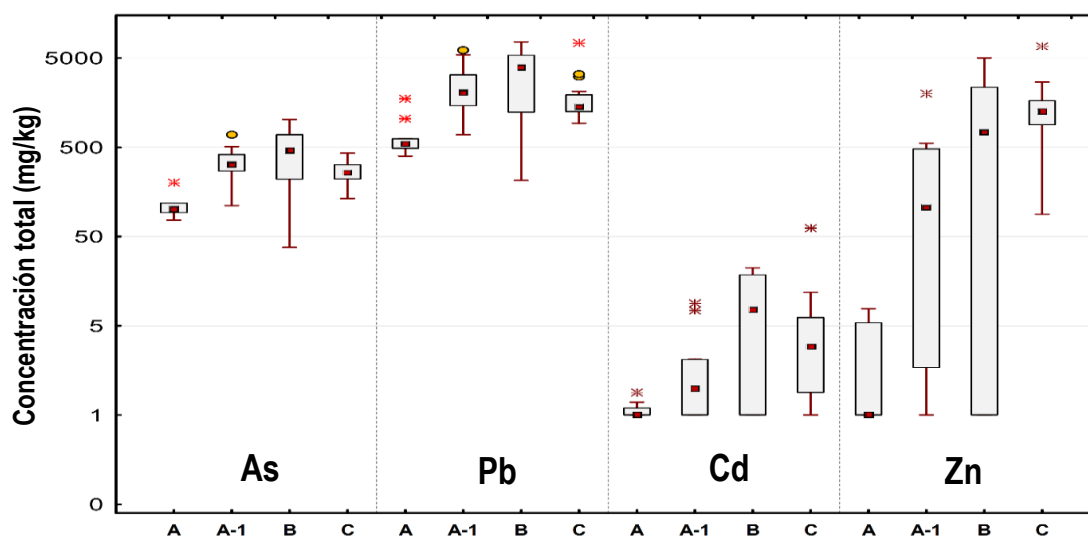


Figura 48. Boxplot de As, Pb, Cd y Zn en sedimentos de arroyo por zonas.

Los resultados para las concentraciones totales (Tabla 32) en las muestras de sedimento, tomadas a lo largo de la corriente principal de la cuenca, indican que las concentraciones más bajas para As (76-200 mg/kg, promedio de 110 mg/kg), Pb (399-1752 mg/kg, promedio de 679 mg/kg), Cd y Zn (0.5 mg/kg por minuto, máximo y promedio) se identificaron en la Zona A.

Las zonas de actividad minera muestran que la zona B incluye los sedimentos más impactados, con altas concentraciones de As (38-1025 mg/kg, promedio de 476 mg/kg), Pb (212-7590 mg/kg, promedio de 3606 mg/kg), Cd (0.50-22.37 mg/kg, promedio de 9.53 mg/kg) y Zn (0.50-5009 mg/kg, promedio de 1397 mg/kg).

Para la zona A-1 se registraron las concentraciones de As (111-694 mg/kg, promedio de 340 mg/kg), Pb (689-6121 mg/kg, promedio de 2683 mg/kg), Cd (0.5-8.94 mg/kg), promedio de 2.38 mg/kg) y Zn (0.5-1989 mg/kg, promedio de 368 mg/kg).

Los valores de concentración para As (133-429 mg/kg, promedio de 271 mg/kg) y Pb (929-7317 mg/kg, promedio de 1903 mg/kg), Cd (0.5-61.65 mg/kg promedio de 6.51 mg/kg), y Zn (89-6750

mg/kg, promedio de 1498 mg/kg) en la Zona C representaron la dispersión a través del tiempo en la cuenca, como resultado de corrientes fluviales.

Tabla 32. Estadística descriptiva de la concentración total del As, Pb, Cd y Zn (mg/kg) en sedimentos de arroyo San Pedro por zona.

Elementos	Zona	Características	Min	Max	Av	Med	SD
As	A	Aguas arriba	76	200	110	102	33
	A-1	Aguas arriba inmediaciones de pueblo	111	694	340	319	171
	B	Adyacente al RPV	38	1025	476	461	327
	C	Aguas abajo	133	429	271	260	81
Pb	A	Aguas arriba	399	1752	679	551	395
	A-1	Aguas arriba inmediaciones de pueblo	689	6121	2683	2068	1813
	B	Adyacente al RPV	212	7590	3606	3921	2555
	C	Aguas abajo	929	7317	1903	1424	1420
Cd	A	Aguas arriba	0.50	0.50	0.50	0.50	0.00
	A-1	Aguas arriba inmediaciones de pueblo	0.50	8.94	2.38	1.00	3.12
	B	Adyacente al RPV	0.50	22.37	9.53	7.64	9.33
	C	Aguas abajo	0.50	61.65	6.51	2.95	13.39
Zn	A	Aguas arriba	0.50	0.50	0.50	0.50	0.00
	A-1	Aguas arriba inmediaciones de pueblo	0.50	1989	368	106	610
	B	Adyacente al RPV	0.50	5009	1397	737	1787
	C	Aguas abajo	89	6750	1498	1259	1359

n por zona: A=11, A-1=10, B=8 y C=20

4.4.3. Determinación de línea base y valores anómalos.

El método utilizado para determinar los valores de referencia se basa en la inspección visual del gráfico estadístico de frecuencia acumulada (cumulative diagram frequency, CDF por sus siglas en inglés) (Reimann et al. 2005), donde es posible diferenciar grupos con características definidas. El criterio utilizado este caso fue la identificación de rupturas de pendiente, que definiría el valor de referencia (umbral) y separaría la línea de base de una anomalía (Reimann et al. 2005; Garcia-Cabrejo y Sánchez 2006; Chiprés et al. 2008; Zhang et al. 2008; Zhou y Xia 2010).

El resultado de la concentración total se determinó por puntos de inflexión o rotura. En el CDF de As (Figura 49), se observó la existencia de tres poblaciones del conjunto de datos. En la Tabla 33, se presenta el rango de valores de cada uno de los rangos analizados. El primer punto varía de 38 a 140 mg/kg, asociado principalmente con los sitios muestreados aguas arriba (Zona A) y que corresponde a los valores más bajos.

El segundo punto varía de 163 a 429 mg/kg, que está asociado con los sitios muestreados aguas abajo (Zona C) y algunos sitios en el área cercana al pueblo de Cerro de San Pedro (Zona A-1).

La tercera población tiene un rango de 509 a 772 mg/kg, relacionado con el lecho adyacente al RPV (Zona B) y, por lo tanto, presenta valores muy altos.

Es importante mencionar que los valores de 38 mg/kg y el valor atípico o extremo, que es 1025 mg/kg, es el resultado de las condiciones geológicas naturales y antrópicas (actividad minera) del sitio.

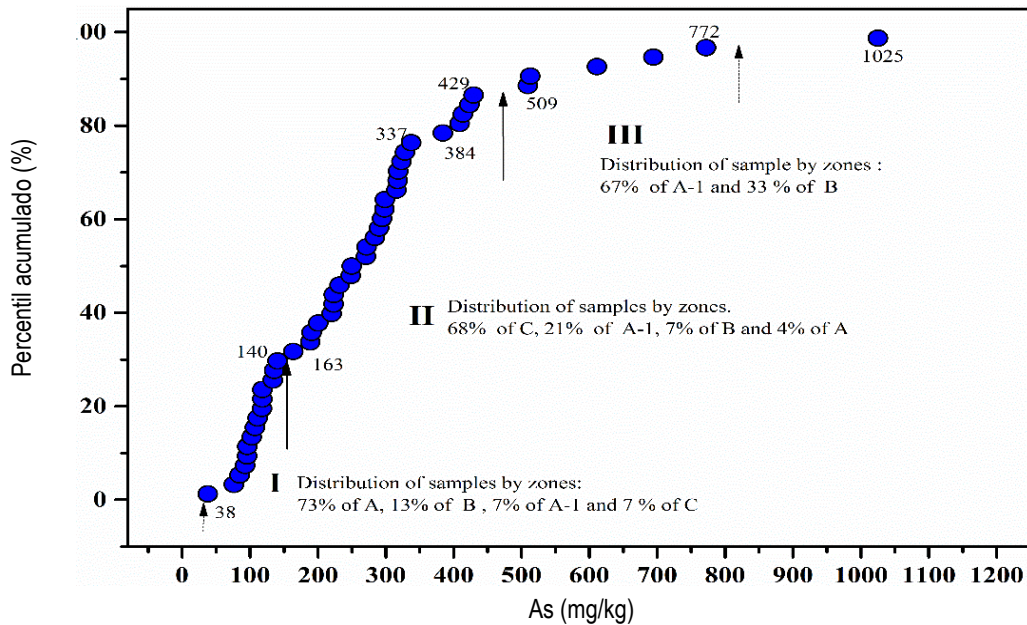


Figura 49. Gráfica de probabilidad acumulada para As (flecha a: punto de inflexión o ruptura).

Tabla 33. Rango del punto de inflexión o rotura de As

	Rango (mg/kg)		
	I	II	III
Valores	38-140	163-429	509-772
Outliers y extremos: 1025			

Para el CDF de Pb (Figura 50), se observó la existencia de tres poblaciones en el conjunto de datos. En la Tabla 33, los valores de cada uno de los rangos analizados presentan una distribución para cada zona similar a la de As.

El primer punto varía de 212 a 689 mg/kg; el segundo punto varía de 858 a 2111 mg/kg y la tercera población tiene un rango de 2978 a 6121 mg/kg. Por lo tanto, los valores outliers o extremos, es decir, 7317 y 7590 mg/kg, son evidencia del efecto de las condiciones antropogénicas.

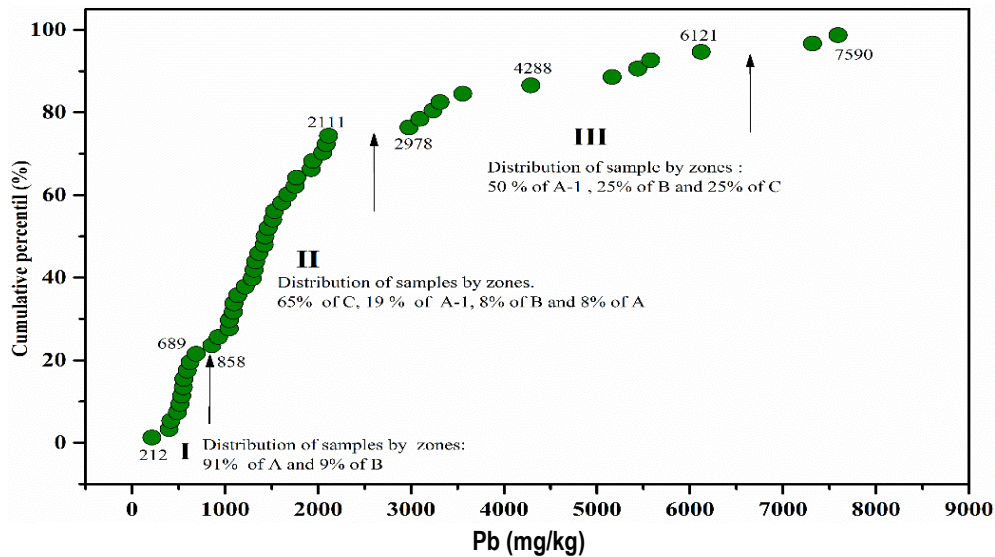


Figura 50. Gráfica de probabilidad acumulada para Pb (flecha a: punto de inflexión o ruptura).

Tabla 33. Rango del punto de inflexión o rotura de Pb

	Rango (mg/kg)		
	I	II	III
Valores	212-689	858-2111	2978-6121

Para el CDF de Cd (Figura 51), se observó la existencia de tres poblaciones y subpoblaciones en el conjunto de datos. En la Tabla 34, la curva presenta en la primera deflexión 58.12% de los datos distribuidos (38% son de la zona A y el 24% de la zona A-1).

El primer punto varía de 0.5 a 1.35 mg/kg; el segundo punto varía de 2.1 a 11.82 mg/kg (subpoblación de 6.15 a 7.52 mg/kg), y la tercera población tiene un rango de 14.95 a 22.37 mg/kg.

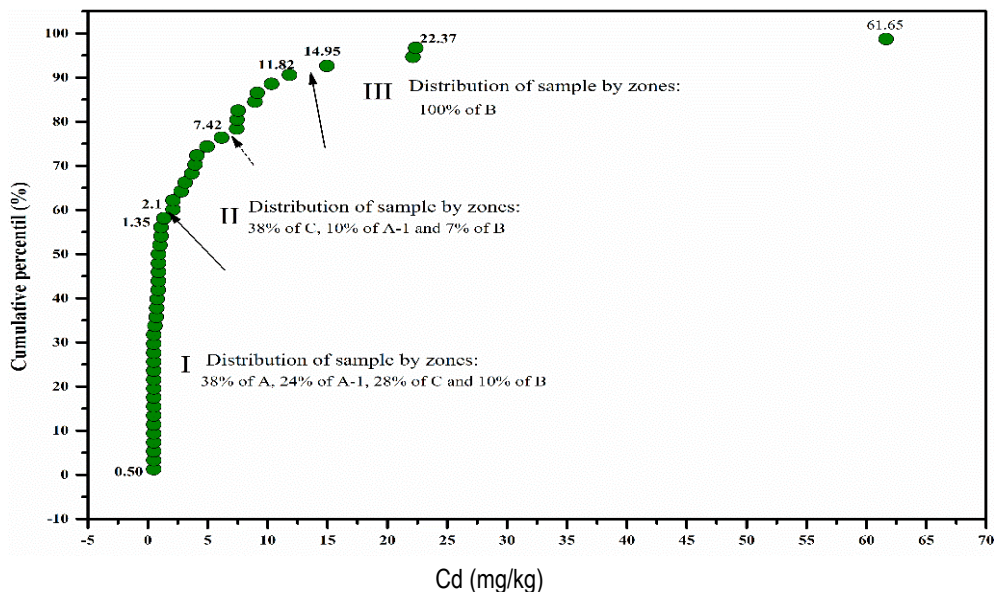


Figura 51. Gráfica de probabilidad acumulada para Cd (flecha a: punto de inflexión o ruptura).

Tabla 34. Rango del punto de inflexión o rotura de Cd

	Rango (mg/kg)		
	I	II	III
Valores	0.5-1.35	2.1-11.82	14.95-22.37

Para el CDF de Zn (Figura 52), se obtuvieron tres poblaciones y subpoblaciones en el conjunto de datos. En la Tabla 35, la distribución de los valores presenta una desviación del 41.87% de los datos. El primer punto varía de 0.5 a 165 mg/kg (hay una desviación de 7.8 mg/kg el punto de ruptura), el segundo punto varía de 381 a 1989 mg/kg (se observan varios puntos de rotura; 809, 1406 mg/kg), y la tercera población tiene un rango de 2684 a 2859 mg/kg.

Los valores de las concentraciones totales en el lecho del cauce en el arroyo San Pedro reflejan comportamientos similares en ambas correlaciones (As-Pb y Cd-Zn), por cada zona clasificados. Los valores bajos están relacionados con las condiciones naturales o geogénicas ubicadas aguas arriba de la Zona A.

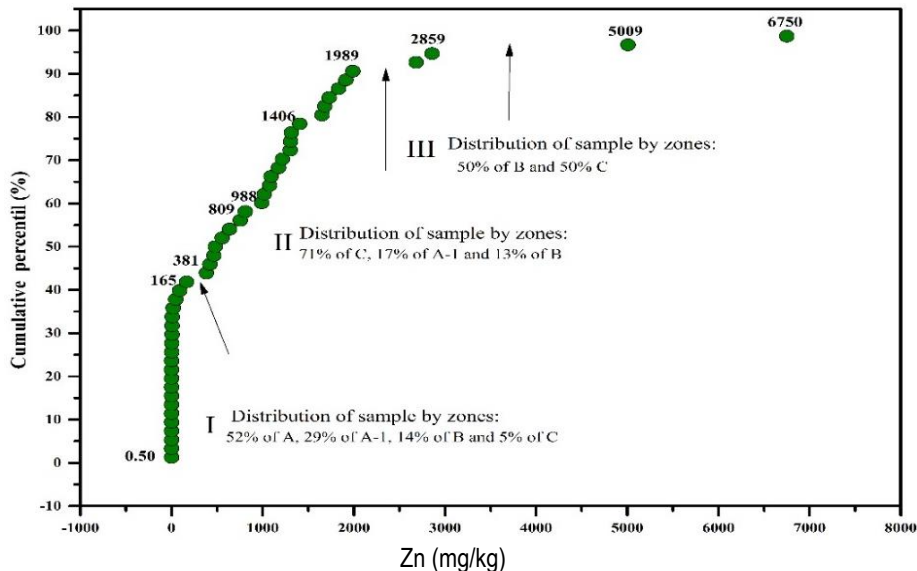


Figura 52 Gráfica de probabilidad acumulada para Zn (flecha a: punto de inflexión o ruptura).

Tabla 35. . Rango del punto de inflexión o rotura de Zn

	Rango (mg/kg)		
	I	II	III
Valores	0.50-7.8 (18.60-165)	381-1989	2684-2859

Los valores altos están relacionados con las actividades mineras y la proximidad de la muestra al área mineralizada en la Zona A-1, por ejemplo, cerca de la ciudad de Cerro de San Pedro o en la

Zona C, que se encuentran aguas abajo de los residuos mineros (RPV), por proceso de la dispersión fluvial, así como la movilidad química de las fases minerales de As-Pb y Cd-Zn. Finalmente, los valores muy altos están relacionados con la Zona B, que es adyacente a la RPV.

Las concentraciones geoquímicas de los sedimentos del arroyo San Pedro (Tabla 36) y los patrones espaciales encontrados en las diferentes zonas a lo largo del lecho del arroyo principal pueden asociarse con valores de umbral (línea de base) a escala local en la cuenca de un ambiente mineralizado.

Las herramientas EDA que utilizan tres técnicas estadísticas integradas a SDA (patrón espacial en la corriente y la cuenca), se agrupan por sus características de muestreo en dos conjuntos y se establece el análisis de sus valores (Matschullat 2000, Reimann et al. 2005 y Chiprés et al. 2009):

a) Muestras no impactadas por la actividad minera aguas arriba (zona A).

- As: la mediana es 105 mg/kg, el whisker superior del boxplot (Q3) es 118 mg/kg y el CDF es 38-140 mg/kg.
- Pb: la mediana es 542 mg/kg, el whisker superior del boxplot (Q3) es 689 mg/kg y el CDF es 212-689 mg/kg.
- Cd: la mediana es de 0.50 mg/kg, el whisker superior del boxplot (Q3) es de 0.70 mg/kg y el CDF es de 0.50-1.35 mg/kg.
- Zn: la mediana es de 0.50 mg/kg, el whisker superior del boxplot (Q3) es de 5.40 mg/kg y el CDF es de 0.50-165 mg/kg.

b) Muestras impactadas por la actividad minera; aguas arriba poblado, adyacente a RPV y aguas abajo (zona A-1, B y C).

- As: mediana de 260-461 mg/kg, el whisker superior del boxplot (Q3) es 429-1025 mg/kg y CDF de 163 - 772 mg/kg.
- Pb: mediana de 1469 - 4288 mg/kg, el whisker superior del boxplot (Q3) de 1924 - 7590 mg/kg y CDF de 858 - 6121 mg/kg.
- Cd: mediana de 1 - 7.64 mg/kg, el whisker superior del boxplot (Q3) de 2.10-18.54 mg/kg y CDF de 2.1 - 22.37 mg/kg.
- Zn: mediana de 106 -1259 mg/kg, el whisker superior del boxplot (Q3) de 479-2346 mg/kg y CDF de 381-2859 mg/kg.

Tabla 36. Valores de los elementos As, Pb, Cd y Zn obtenidos de tres técnicas para determinar los umbrales en los sedimentos del arroyo San Pedro.

Zona	As (mg/kg)						Pb (mg/kg)				
	^a Med	^b Q ₃	^c CDF			Med	^a Q ₃	^c CDF			
			I	II	III			I	II	III	
A	102	118	38-140 (73%)	---	---	542	689	212-689 (91%)	---	---	
A-1	319	634	---	---	509-772 (67%)	2978	6121	---	---	---	50%
B	461	1025	---	---	---	4288	7590	---	---	2978-6121	25%
C	260	429	---	163-429 (68%)	---	1469	1924	---	858-2111 (65%)	---	25%
	Cd (mg/kg)						Zn (mg/kg)				
	^a Med	^b Q ₃	^c CDF			Med	^a Q ₃	^c CDF			
			I	II	III			I	II	III	
A	0.50	0.60	0.50-1.35 (38%)	---	---	0.50	5.4	0.50-7.8 y 18.60-165 (52%)	---	---	---
A-1	1.00	2.10	---	---	---	106	479	---	---	---	---
B	7.64	18.54	---	---	14.95-22.37 (100%)	737	2346	---	---	---	50%
C	2.95	6.18	---	2.1-11.82 (69%)	---	1259	1666	---	381-1989 (71%)	2684-2859	50%

^a Estadísticas descriptivas, ^b Boxplot percentil 75%, ^c Grafico de probabilidad acumulada

La zona A representa el umbral o los niveles de fondo locales para As de 38 - 140 mg/kg, Pb de 212 - 689 mg/kg, Cd de 0.5 - 1.35 mg/kg y Zn de 0.5 - 165 mg/kg. Mientras que las zonas A-1, B y C representan la línea base para As de 163 - 772 mg/kg, Pb de 858 - 6121 mg/kg, Cd de 2.1 - 22.37 mg/kg y Zn de 381 - 2859 mg/kg.

4.4.4. Distribución espacial de As, Pb, Cd y Zn en el arroyo San Pedro.

Se generaron mapas de la distribución espacial de As, Pb, Cd y Zn con los resultados de la EDA-SDA para señalar las concentraciones a lo largo de los 12 km de la corriente de San Pedro evaluada. La comparación de estos mapas muestra el comportamiento a través del lecho del arroyo principal, lo que demuestra la utilidad de las herramientas numéricas y el análisis espacial.

Considerando la Zona A como referencia, se observa una tendencia en Pb con un aumento de 7.91 y 2.71 veces las concentraciones naturales potenciales del sitio, para la Zona B y la Zona C, respectivamente.

En el caso de As, el aumento es 3.9 veces y 2.83 veces más alto para las Zonas B y C, respectivamente. Al considerar los valores de la Zona A-1 como referencia para Cd y Zn, se observan aumentos de Cd de 7.6 veces, 2.9 veces y Zn de 11.9 veces, 6.9 veces para las Zonas B y C, respectivamente. Este último está asociado con el impacto causado por la dispersión

fluvial del material RPV, junto con la dilución natural de sustratos geológicos y de suelo, en la cuenca.

Existe una correlación estadística significativa de As-Pb ($r^2=0.90$) y Cd-Zn ($r^2=0.86$), como resultado de procesos de dispersión similares de los sedimentos, que contienen minerales primarios como arsenopirita, galena, esfalerita, así como, jarosita, anglesita, cerusita y óxidos de hierro, como minerales secundarios.

Además, esta correlación refleja el efecto de la movilidad de los EPT en el sitio desde el RPV y su interacción con el clima, los eventos de precipitación extrema y la litología de la cuenca. La movilidad y la dispersión de los sedimentos en la cuenca generalmente se producen por escorrentía de alta intensidad de las tormentas de verano (10 a 32 mm/h, promedio de 15 mm/h, desde 2001-2015).

Se utilizó una combinación de los diagramas boxplot y CDF para determinar los intervalos de clase y representar la distribución espacial de las concentraciones totales de As, Pb, Cd y Zn en los mapas geoquímicos. Estos valores son fundamentales para establecer los intervalos de clase junto con los valores de los percentiles del diagrama, como se muestra en la Tabla 37. Es importante mencionar que los datos de valores atípicos y extremos se consideran anómalos y representan el último intervalo de clase.

Tabla 37. Intervalos de clase del boxplot

Clases %	As	Pb	Cd	Zn
	Inferior-superior	Inferior-superior	Inferior-superior	Inferior-superior
0-25	37.7 - 133.4	212.3 - 928.7	0.49-0.50	0.50-1.7
25-50	133.5 - 249.8	928.8 - 1427.5	0.51-0.90	1.8-479
50-75	249.9 - 328.3	1427.6 - 2110.8	0.91-4.94	479.1-1305
75-100	328.4 - 611.1	2110.9 - 3554.8	4.95-10.32	1035.1-2859
> 100	611.2 - 1025.1	3554.9 - 7590.4	10.33-61.65	2859.1-6750

La identificación de las concentraciones naturales o geogénicas se debe considerar en ausencia de la contribución de los desechos mineros antiguos (o actuales), que en este caso están representados por la primera población (Zona A) con valores de 37.7 a 140 mg/kg para As y 212.3 a 689 mg/kg para Pb.

En el caso, el Cd de 0.49 mg/kg a 1.35 mg/kg y Zn de 0.5 mg/kg a 165 mg/kg. Finalmente, la combinación del boxplot, CDF y EDA-SDA representa cinco intervalos de clase (Tabla 38) para construir mapas de distribución espacial de As, Pb (Figuras 53) y Cd y Zn (Figuras 54).

Tabla 38. Intervalos de clase obtenidos del diagrama de caja, CDF y análisis EDA-SDA.

Intervalos de clase	^a As	^a Pb	^a Cd	^a Zn
	Inferior-superior	Inferior-superior	Inferior-superior	Inferior-superior
Min–Max (1er rango de CDF)	37.7 - 140	212.3 - 689	0.49-1.35	0.50-165
Max (1er rango de CDF)+ 0.1–Med.	140.1 - 249.8	689.1 - 1427.5	1.36-2.10*	165.1- 479
(Med + 0.1) –75% boxplot	249.9 - 328.3	1427.6 - 2110.8	2.11-4.94	479.1-1305
(75% boxplot +0.1)–100% boxplot	328.4 - 611.1	2110.9 - 3554.8	4.95-10.32	1305.1-2859
(100% boxplot + 0.1)–Outliers	611.2 - 1025.1	3554.9 - 7590.4	10.33-61.65	2859-6750

^a mg/kg, * Valores de Q₃ de la zona A-1

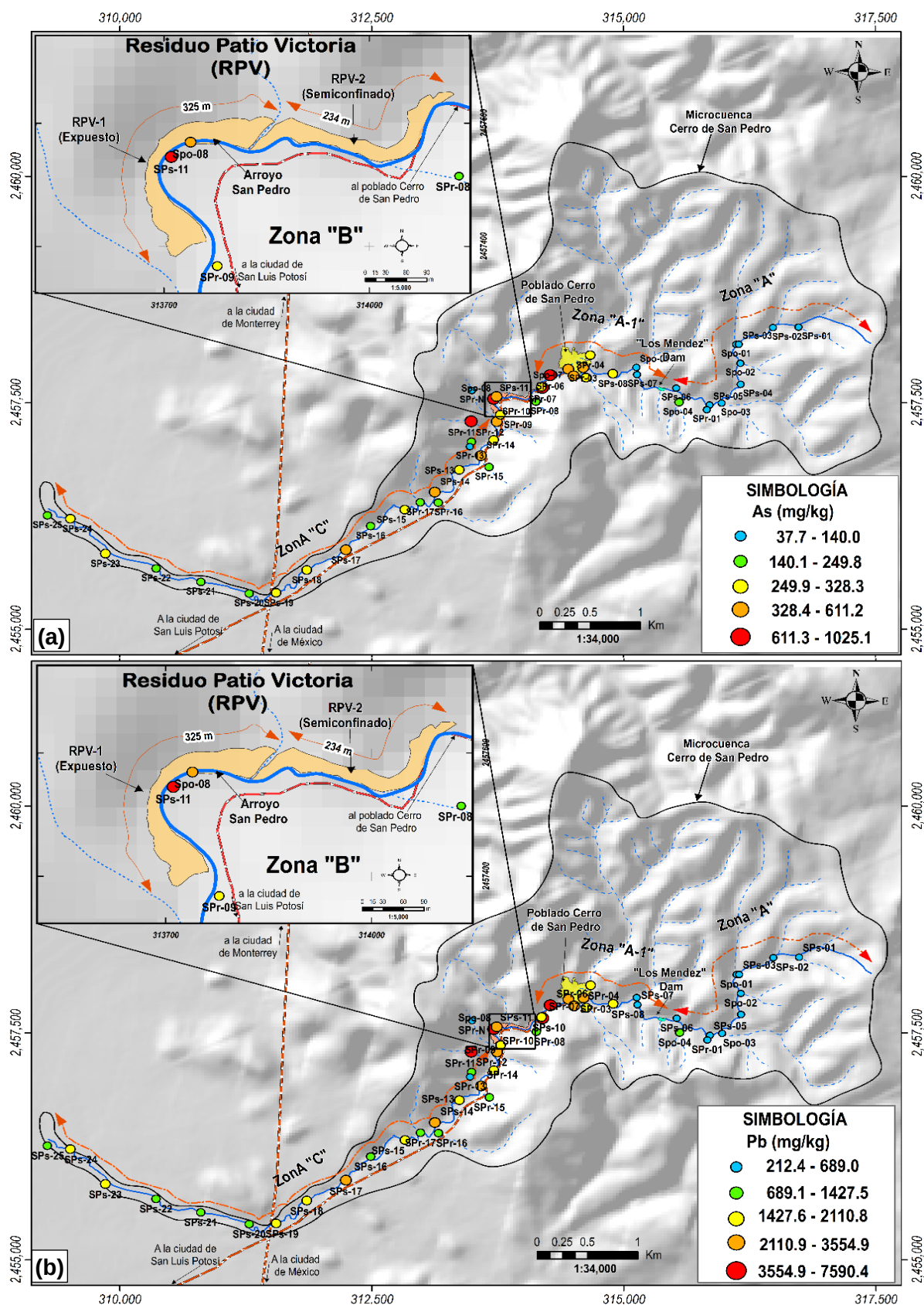


Figura 53. Mapa de la distribución espacial de los sedimentos de arroyo en la microcuenca de Cerro de San Pedro: (a) As y (b) Pb

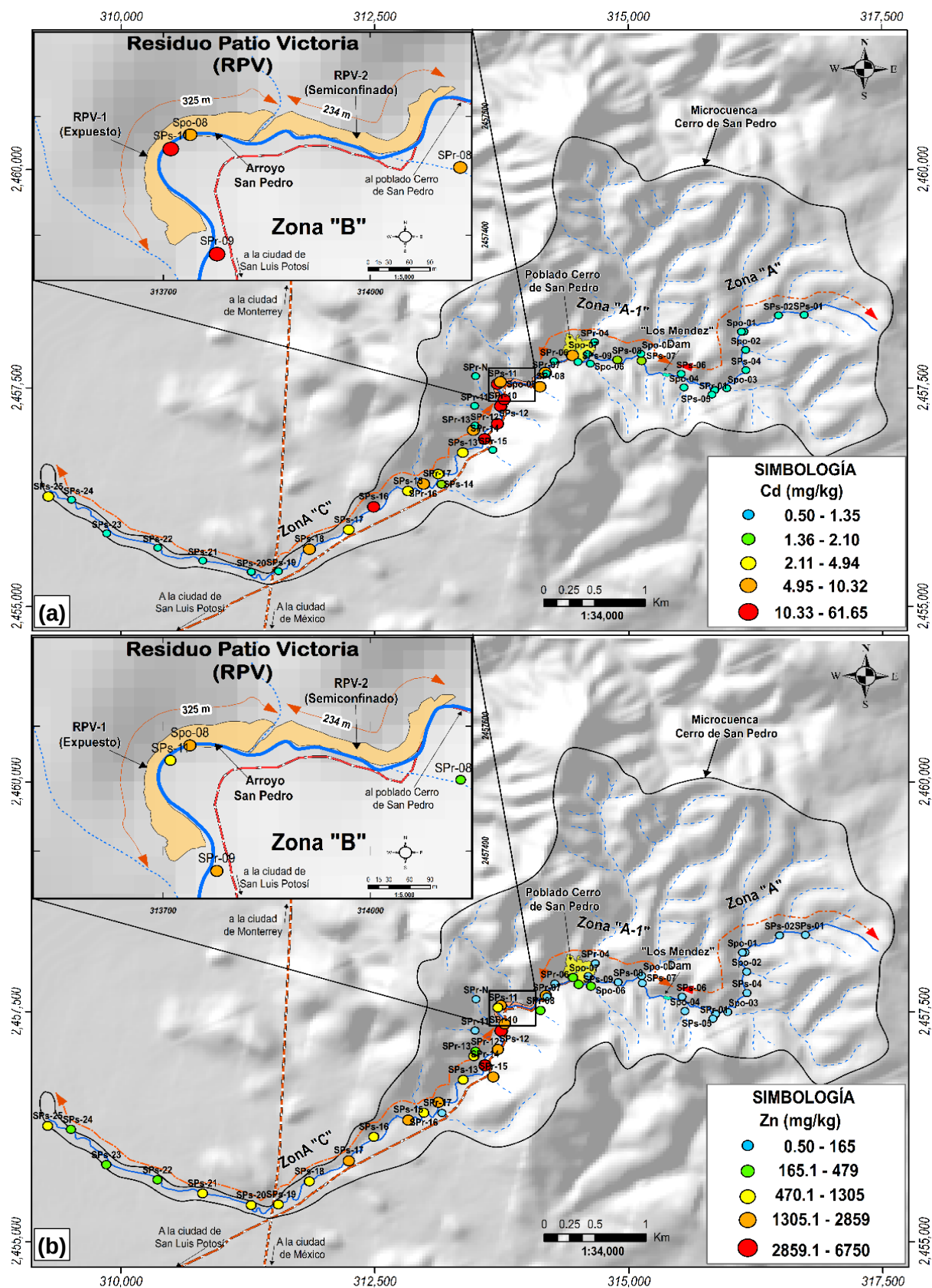


Figura 54. Mapa de la distribución espacial de los sedimentos de arroyo en la microcuenca de Cerro de San Pedro: (a) Cd y (b) Zn

5. Movilidad geoquímica de As, Cd, Pb y Zn en la zona de estudio.

La contaminación por elementos como As, Cd, Pb (EPT) y Zn en sedimentos, suelos y agua subterránea, es potencialmente dañina y es una de las amenazas más importantes para el medio ambiente, ya que afecta la calidad del agua y salud humana. En este apartado se presentan los resultados de los factores que participan en la movilidad.

5.1 Caracterización química de residuos mineros, sedimentos en la microcuenca Cerro de San Pedro.

Las muestras de sedimento fueron recolectadas en marzo de 2014 como se describe en el Capítulo 3 (secciones 3.2.1 y 3.2.2) de metodología de esta investigación.

Los puntos de muestreo para los sedimentos (Figura 55) se ubicaron a lo largo del cauce del arroyo, el primero en la parte superior de la cuenca, a 6 km de los depósitos de residuos mineros más importantes y sin evidencia de alteración antropogénica.

Para comparar y estimar la influencia sobre los sedimentos, se tomaron muestras del RPV (fuente), estas se recolectaron a lo largo de las pendientes después de eliminar materiales superficiales gruesos y desgastados (cementados). Lo anterior, con el objetivo de la evaluación del impacto lo largo del arroyo por la actividad minera antigua dentro la microcuenca.

5.1.1. Resultados del control de calidad.

Los resultados para toda la caracterización química fueron sometidos a un control de calidad analítico, en la Tabla 39 se presentan los diferentes controles para matrices líquidas y sólidas que son de interés en este estudio.

Los resultados fueron comparados con los valores de concentraciones de un material de referencia (Montana soil, MRC-2710^a) y valores obtenidos durante el desarrollo de la técnica analítica en términos de la recuperación.

- Para los elementos As, Cd, Pb y Zn se obtuvo un rango de 100 a 102 %.
- Para los elementos asociados; Ca, Fe, Si, Mn Al y Cu se obtuvo un rango de 93 a 101 %.
- Con elementos como Mg, Na, P, Sr, Ti, Sc se obtuvo un rango de 93 a 105%.

De esta manera, el resultado de las diferencias globales fue de 12%, que es menor al ± 20 % de límite especificación establecido en la sección 3.4.5., como control de calidad.

Tabla 39. Datos básicos del control de calidad analítico multielemental del ICP-MS / OES, realizados en LGIG.

Elemento	Muestras líquidas					Muestras sólidas		Recuperación (%)	
	ICP-MS (µg/L)		ICP.OES (mg/L)			(mg/kg)			
	^a LDD	^b LIC	^a LDD	^b LIC	^c LSC	^d MRC 2710a	MRC 2710a		
Objetivo	As	0.0179	0.0691	0.0311	0.062	102.14	1540	1566	102
	Cd	0.0141	0.0402	0.0033	0.007	5.08	12	22	117
	Pb	0.0080	0.0150	0.1225	0.245	26.01	5520	6112	111
	Zn	0.5890	1.2546	0.0308	0.062	246.79	4180	4194	100
Asociados a EPT	Ca	NA	NA	0.1012	0.202	1000	9640	9586	99
	Fe	1.9264	2.6980	0.0308	0.062	1000	43200	43836	101
	S	NA	NA	0.5803	1.161	1000	NA	NA	NA
	Si	NA	NA	0.5170	1.034	937	311000	279932	90
	Mn	0.0083	0.0180	0.0322	0.064	25.83	2140	2099	98
	Al	0.0080	0.0400	0.0641	0.128	1000	59500	56892	96
	Cu	0.0210	0.0447	0.0294	0.059	26.22	3420	3185	93
Otros	Mg	NA	NA	0.0320	0.064	26.12	7340	6967	95
	Na	NA	NA	0.5778	1.156	50.81	8940	8718	98
	P	1.3500	2.3700	0.3799	0.760	51.33	1050	975	93
	Sr	NA	NA	0.0314	0.063	5.30	255	261	103
	Ti	NA	NA	0.0298	0.060	10.40	3110	2923	94
	Sc	NA	NA	0.0030	0.006	5.01	10	10	105

^a LDD = Límite de detección del método calculado, ^b LIC = Límite inferior de cuantificación, ^c LSC = Límite superior de cuantificación, ^d MRC: Material de referencia Montana Soil, y N. A. = No aplica. LGIG: Laboratorio de geoquímica, Instituto de geología de la UASLP

5.1.2. Residuos mineros y sedimentos de arroyo.

Para caracterizar y evaluar la movilidad geoquímica de residuos minero-metalúrgicos (RPV; MW-1 y MW-2), su relación con sedimentos de arroyo (Ss-1 a Ss-7) y como afectaban al agua subterránea (OW-1 al 5), se seleccionó un conjunto de muestras de la siguiente manera:

Los puntos de muestreo para los sedimentos se ubicaron en el lecho del arroyo, el primero en la parte superior de la cuenca, a 1.3 km de los depósitos de residuos mineros más importantes y sin evidencia de alteración antropogénica; dos sitios se ubicaron frente a los depósitos de residuos y cuatro sitios se ubicaron aguas abajo de los residuos para evaluar el transporte y la acumulación de sedimentos contaminados a lo largo de la corriente. Para comparar y estimar la influencia sobre los sedimentos, se tomaron dos muestras del RPV.

En la Tabla 40, se presentan el inventario de las muestras, así como su descripción y en la Figura 54 el mapa de localización de las mismas. En los anexos 9 y 12, se pueden consultar datos de los residuos minero-metalúrgicos antiguos y sedimentos de arroyo, respectivamente. Datos del agua subterránea serán descritos en el Capítulo 6 (sección 6.1.3).

Tabla 40. Observaciones generales de los sitios y muestras recolectadas

Muestra	Observaciones del sitio y la muestra (Ss = sedimento, MW = residuo o residuo de la mina) Coordenadas en UTM, datum WGS 85
Ss-1	Los sedimentos se recogieron aguas arriba de una presa pequeña. Los sedimentos recolectados presentaron un color marrón oscuro debido a la descomposición de material orgánico (humus) que era abundante. Ubicación: 313918 N, 2457560 W y 2047 msnm.
Ss-2	Muestra recolectada cerca del sitio MW-1; los materiales fueron principalmente partículas finas grises asociadas con el material aglomerado superficial (costras) con algunas fracturas debidas a la desecación natural de sedimentos.. Ubicación: 313710 N, 2457542 W y 2001 msnm.
Ss-3	Muestra de sedimentos localizados cerca del sitio de muestreo MW-2, Estos materiales se observó drenaje ácido. Ubicación: 313762 N, 2457318 W y 1994 msnm.
Ss-4	Los sedimentos se recolectaron 100 m río abajo de los depósitos del RPV. El sedimento en la ribera estaba compuesto de cantos rodados, adoquines, grava, y en el centro predominaban materiales finos (arena y arcillas). Ubicación: 313634 N, 2457032 W y 1986 msnm.
Ss-5	El cauce del arroyo tenía aproximadamente 10 m de ancho con abundante depósito de materiales finos. La distancia a los residuos de la mina fue de aprox. 500 m aguas arriba. Ubicación: 313573 N, 2456855 W y 1973 msnm.
Ss-6	Este punto se ubicó a 2.3 km río abajo de los residuos de la mina con algún terreno dedicado a actividades agrícolas. Ubicación: 312744 N, 2456348 W y 1933 msnm.
Ss-7	El lecho del arroyo tenía aproximadamente 6 m de ancho y estaba compuesto de guijarros, arenas finas, arcillas y limos (algunas escorias también se encontraron dispersas en la cama). Este punto fue 3.17 km aguas abajo de la mina residuos Ubicación: 311729 N, 2455429 W y 1914 msnm.
MW-1	La muestra fue recolectada en una excavación superficial hecha a lo largo de la pendiente de un depósito no confinado de desechos de minas. Ubicación: 313729 N, 2457589 W y 2001 msnm.
MW-2	Los desechos en este depósito se encontraron semiconfinados y tenían una composición heterogénea. La muestra se recogió de la misma manera que la muestra MW-1. Ubicación: 313946 N, 2457571 W y 2013 msnm.

Las concentraciones elementales totales obtenidas para los sedimentos y los residuos mineros se presentan en la Tabla 41, en todos los casos los valores tuvieron desviaciones estándar inferiores a $\pm 20\%$.

Tabla 41. Concentración total de elementos (media en mg/kg) en sedimentos y RPV

Elem.	LD	Sedimentos de arroyo							RPV		
		Agua arriba	Adyacente a RPV				Aguas abajo			Semiconfinado	expuesto
		Ss-1	Ss-2	Ss-3	Ss-4	Ss-5	Ss-6	Ss-7	MW-1	MW-2	
As	15.5	39	320	1500	449	662	498	266	1782	1862	
Cd	1.7	< LD	18	66	50	27	29	23	31	36	
Pb	61.3	266	1781	3908	2199	1694	2229	1382	15716	17472	
Zn	15.4	180	4489	8305	4904	2769	3452	2520	1607	2910	
Cu	14.7	19	79	90	87	60	70	47	131	126	
Fe	15.4	19025	36766	94639	34780	3269	38836	2329	131926	112416	
S	290.	3772	4431	109095	11597	1032	9720	5542	117290	139928	
Ca	50.6	98898	111459	85113	188716	2047	180669	1790	71689	68243	
Mn	16.1	443	1963	976	2499	1849	2022	1397	142	403	
pH	N. A.	7.46	7.85	7.17	7.85	8.04	8.14	8.34	2.55	2.69	

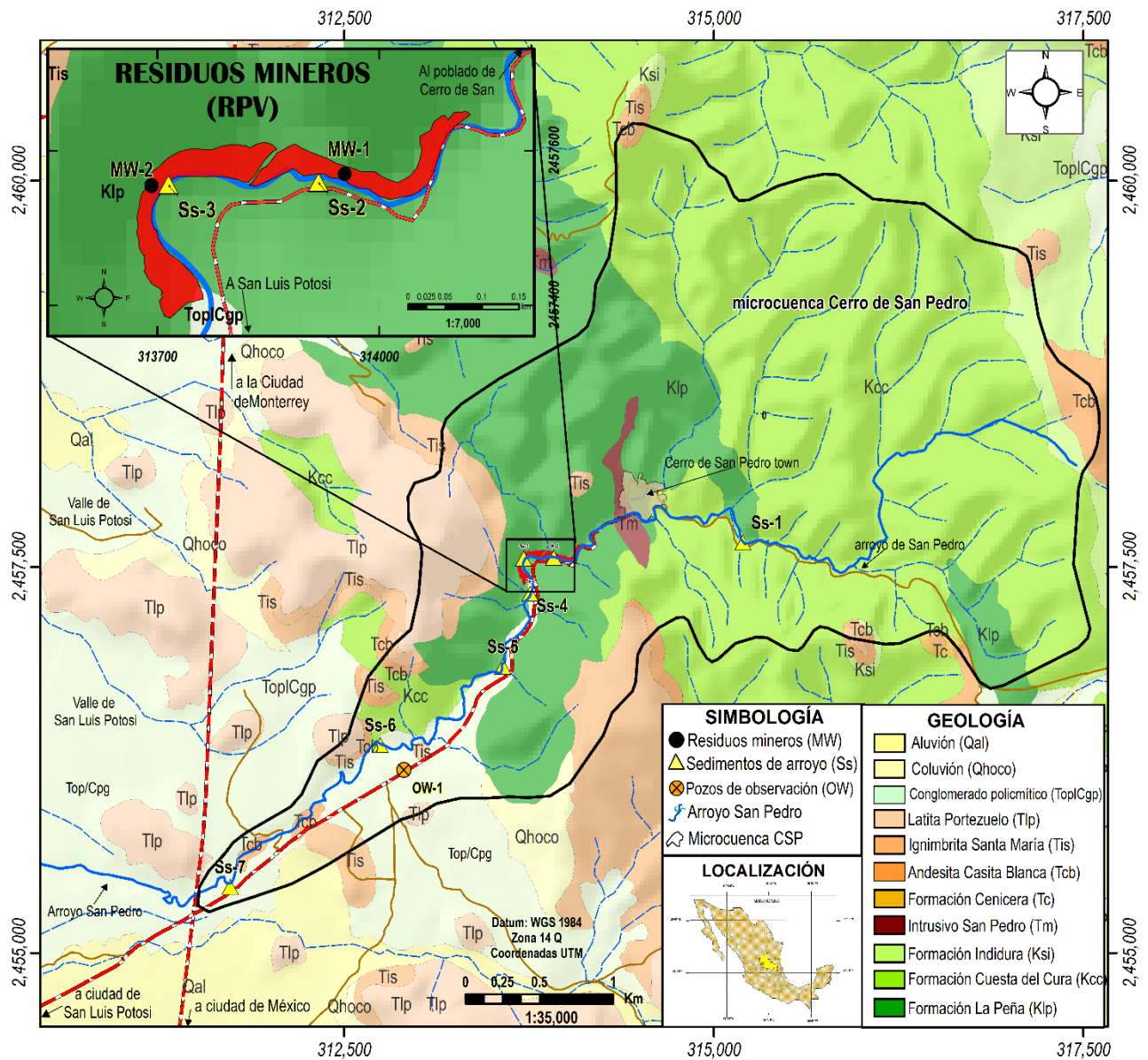


Figura 55. Mapa de localización de las muestras de sedimentos de arroyo y RPV en la microcuenca Cerro de San Pedro.

Los resultados de la caracterización química de los residuos de la mina coinciden con lo reportado Vázquez-Vázquez (2012), en un estudio previo realizado con muestras de residuos de la misma mina (Tabla 42); según este autor, las altas concentraciones de plomo son inusuales para un residuo de mina o un mineral estéril, pero mediante una caracterización de DRX y MEB (Capítulo 4, Tablas 25 y 26, respectivamente) en este trabajo de tesis, se ha revelado que el plomo está relacionado con la presencia de fases de galena, plumbojarosita, coronadita y cerusita.

Tabla 42. Comparación de resultados con trabajos previos

Muestras	Elementos conc. totales (mg/kg)					Referencias
	As	Cd	Pb	Zn	Cu	
R4*	1637	23	17356	492	74	Vázquez-Vázquez (2012)
MW-2*	1862	36	17472	2910	126	Este estudio
R6**	1752	13	37077	589	173	Vázquez-Vázquez (2012)
MW-1*	1782	31	15716	1607	131	Este estudio

*Promedio de dos muestras, **Promedio de cuatro muestras

Los resultados del análisis químico total (Tabla 41) de los residuos de la mina, indican que las concentraciones de S y Pb son las más altas, lo que refleja la abundancia de sulfuros y particularmente de galena. Asimismo, se pudo observar que las concentraciones de As, Fe, Pb y S, son los principales indicadores de la influencia de los residuos mineros en los sedimentos, en particular la muestra de sedimentos Ss-3, que es la muestra con mayor captación de estos elementos a partir del RPV.

Cálculos conservadores de mezcla, en un sistema de dos miembros finales, indican que en Ss-3 el 70% del RPV es S, As y Fe (Figura 56). Por otro lado, los cálculos que involucran plomo y arsénico muestran valores más bajos, lo que sugiere que el plomo se ha movilizado desde zonas más profundas del sedimento. Los sedimentos aguas abajo y Ss-2 mantienen la misma contribución de los miembros del extremo de residuos de la mina (alrededor del 4 al 19%), lo que indica que las condiciones no son favorables para la movilización del plomo.

En general, los resultados de este trabajo son comparables con los obtenidos por Hudson-Edwards et al., (2005) con sedimentos superiores acumulados en llanuras de inundación efímeras en ríos españoles, que fueron impactados por una inundación de desechos mineros en 1998; la única diferencia evidente fue que el pH registrado (casi 7) en los sedimentos recolectados en esta investigación, permaneció constante.

Aunque se encontraron pequeños estanques de DAM en el cauce del arroyo, inmediatamente después de eventos de precipitación (en Ss-2 y Ss-3), la condición neutra revelada por el pH, se mantiene debido a la abundancia natural de calcita en el área.

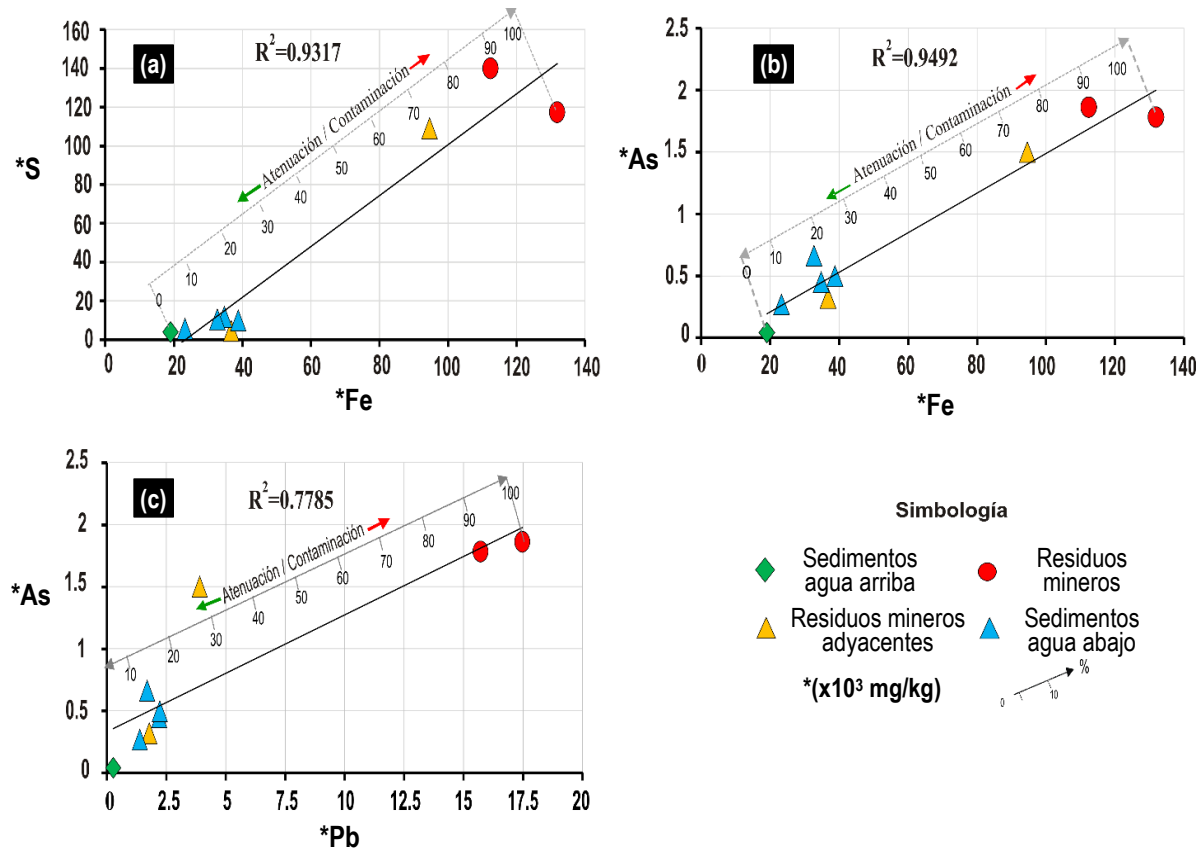


Figura 56. Relaciones entre; (a) Fe-S; (b) Fe-As y (c) As-Pb en sedimentos de arroyo (Ss) y residuo minero (MW).

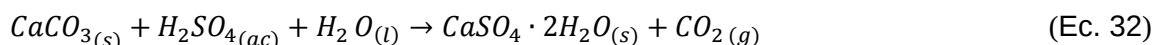
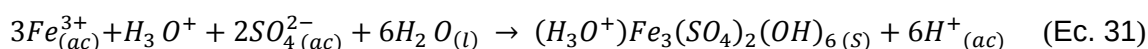
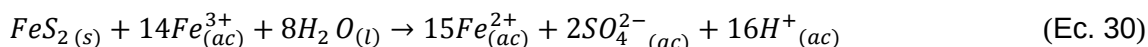
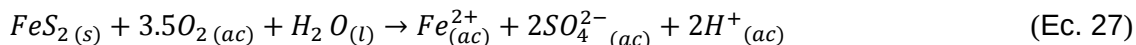
5.2. Relación geoquímica de las fases minerales en residuos y sedimentos

Los sulfuros en residuos mineros son en su mayoría agregados polimetálicos que incluyen además una variedad de otros minerales como silicatos, óxidos, hidróxidos, sales y carbonatos. Los silicatos son en su mayoría, minerales de ganga, mientras que los sulfuros pueden representar el yacimiento o fases de la ganga. Por lo tanto, la mineralogía de los sulfuros en residuos y yacimientos, es altamente heterogénea.

Es importante tener en cuenta que los residuos superficiales de la mina presentaban importantes niveles de oxidación y bajos valores de pH; las muestras MW-1 y MW-2 fueron obtenidas de un intrusivo mineralizado, en donde los sulfuros presentes estaban oxidados, lo que sugiere que son materiales con baja capacidad de atenuación, como se ha reportado en estudios similares (Razo et al., 2007).

La oxidación de sulfuros en presencia de oxígeno y agua (Ec. 27 a 29) o con iones férricos como oxidantes (Ec. 30), puede generar diferentes cantidades de moles de ácido. Cuando la acidez aumenta, se disuelven diferentes fases minerales; luego, la concentración de iones puede alcanzar el nivel de sobresaturación, y en este punto, algunos minerales pueden precipitar como

oxihidróxidos de hierro y hidroniumjarosita (Ec. 27) a valores de pH de aproximadamente 2-3. Si la acidez generada se neutraliza con calcita, se pueden formar varios productos de reacción, tales como yeso (Ec. 32) y otros sulfatos metálicos (Plumlee, 1999; Cornell y Schwertmann, 2003; Zhu et al., 2012).



Lo anterior, explica porque el yeso y una menor proporción de jarosita aparecen como fases secundarias predominantes (> 5 % en peso) en los sedimentos y residuos, que están asociados con los depósitos y con la presencia de DAM.

Se reporta que la jarosita es una fase mineral que consume ácido cuando se precipita, mientras que, yeso, sulfatos de hierro y oxi-hidróxidos llenan los poros intergranulares y cementan los residuos por debajo de la zona de oxidación; el material consolidado se denomina "hardpan" y controla el proceso de oxidación del sulfuro y la generación de DAM (Lottermoser, 2007).

Aunque la calcita es un mineral omnipresente en el área de estudio (procede de las formaciones Cuesta del Cura y La Peña), no se detectó en la muestra de sedimento Ss-3, lo cual indica que fue consumido por el DAM en el sitio, reduciéndolo a concentraciones inferiores al límite de detección del instrumento DRX.

La presencia de DAM provoca la movilidad de varios elementos, como se muestra en las siguientes secciones.

5.3. Distribución aguas abajo de los elementos en el arroyo San Pedro.

La muestra Ss-1 colectada en la parte superior de la cuenca representa los sedimentos no impactados con las concentraciones más bajas medidas de As, Cd, Cu, Pb y Zn (Tabla 41), que corresponden a las concentraciones naturales en esta región.

En la Figura 57, se presentan gráficos de distribución de concentraciones de los elementos, registradas aguas abajo a partir de Ss-1. Los residuos de la mina tienen concentraciones más

altas de Fe y S que de Ca, explicado por la presencia de piritas, óxidos, yeso y contenido de roca caliza.

Aguas abajo, las concentraciones disminuyen gradualmente en los sedimentos; luego, el contenido de ambos elementos permitió la diferenciación de las muestras de sedimentos impactadas por los RPV y las enriquecidas naturalmente por la roca caliza principalmente aguas abajo de los depósitos de los residuos de la mina (ver, Figura 57).

Como se ilustra en la Figura 57, la concentración de Ca se comporta de forma diferente a la del S: el contenido más alto de S (media de 92686 mg/kg) se cuantificó en los residuos mineros y sedimentos adyacentes, mientras que aguas abajo; las concentraciones en los sedimentos disminuyen gradualmente. Por lo tanto, el contenido de ambos elementos permitió la diferenciación del grado de impacto representado en el sedimento.

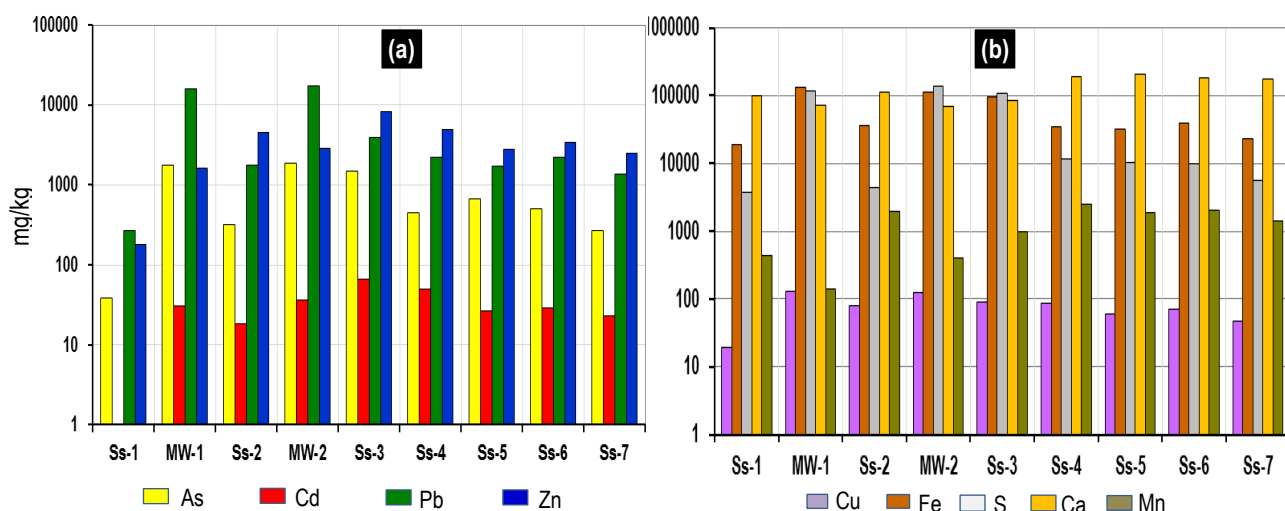


Figura 57. Concentraciones elementales totales de muestras: (a) Elementos de interés y (b) otros elementos.

El análisis de correlación de las concentraciones elementales y el pH medido en las muestras de sedimentos (Tabla 43) muestra que el pH solo influye en el comportamiento del Ca, ya que este elemento está relacionado con la litología predominante del área.

Del mismo análisis de correlación, se identifican algunos conglomerados de elementos como As-Cd-Fe-Pb-S-Zn, dado que están presentes en los minerales de valor económico procesados en el distrito minero (COREMI, 1996).

La zona impactada comienza con las concentraciones de la muestra Ss-2 adyacente a los residuos de la mina MW-2. La influencia del contenido de Fe-S en los residuos de la mina se observa en la muestra Ss-3, ubicada frente a MW-1. Además, los resultados de DRX (Capítulo 4,

Tabla 27), confirman que los contenidos de yeso e hidroniumjarosita (fases secundarias) son similares tanto para los residuos de la mina como para la muestra Ss-3.

Tabla 43. Análisis de correlación de Pearson de la concentración elemental total y el pH de muestras de sedimentos

Parámetro	As	Ca	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	S	Zn	pH
As	1									
Ca	-0.25	1								
Cd	0.86	0	1							
Cu	0.65	0.05	0.83	1						
Fe	0.96	-0.47	0.82	0.66	1					
Mn	-0.06	0.68	0.28	0.63	-0.14	1				
Pb	0.92	-0.14	0.94	0.86	0.92	0.23	1			
S	0.93	-0.52	0.78	0.49	0.97	-0.33	0.83	1		
Zn	0.87	-0.26	0.92	0.90	0.91	0.23	0.97	0.81	1	
pH	-0.53	0.82	-0.34	-0.14	-0.65	0.56	-0.36	-0.72	-0.44	1

Correlación estadísticamente significante es >0.75

Aguas abajo, el contenido de calcio de las muestras aumenta significativamente debido a la geología predominante de roca caliza, los contenidos de S y Fe permanecen bajos (concentración media de Fe = 32401 ± 6586 mg/kg y S = 9296 ± 2622 mg/kg), debido a la dilución del material erosionado de los residuos de la mina.

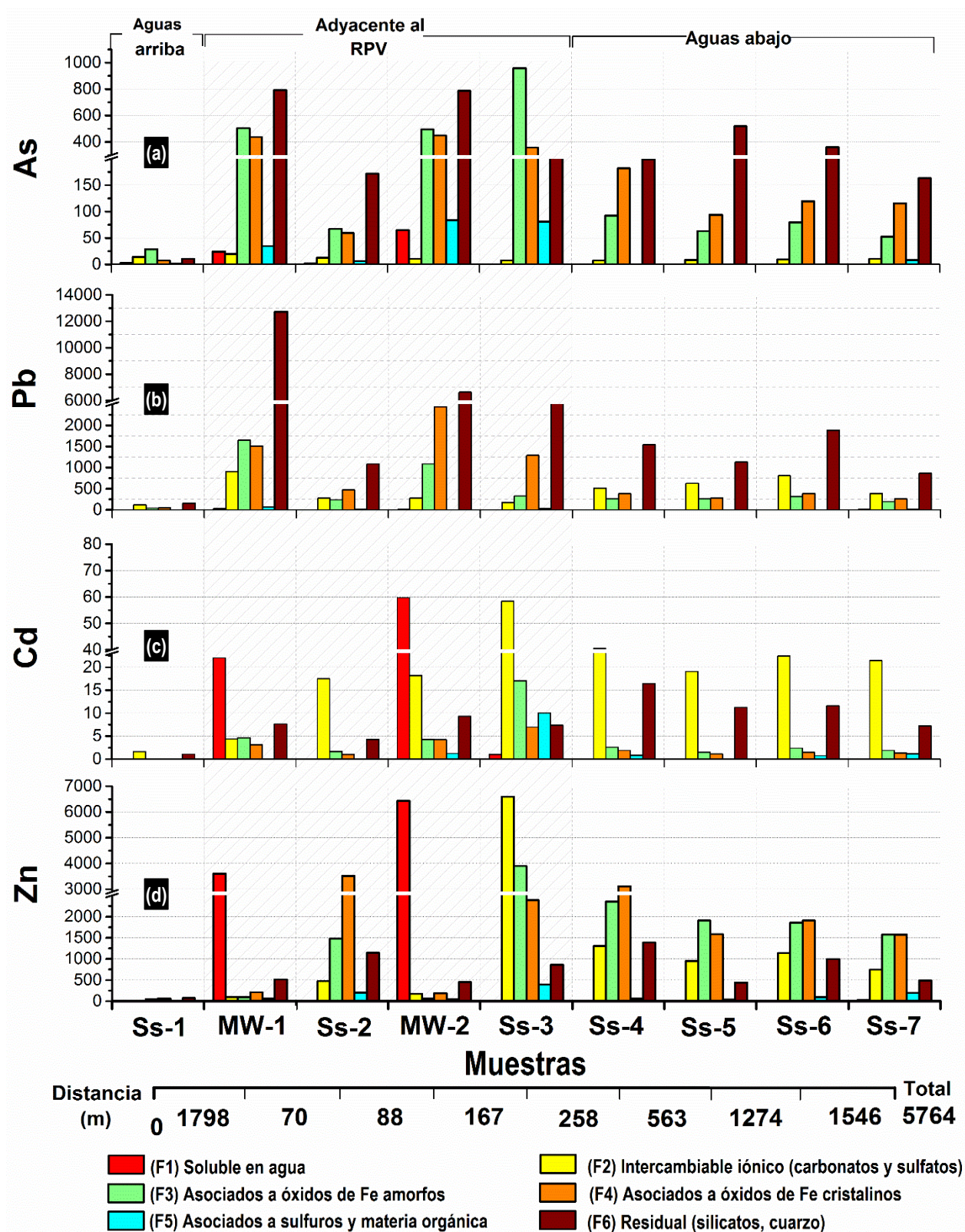
En general, la presencia de minerales de carbonato (calcita, dolomita y siderita) promueve la neutralización natural del DAM en zonas afectadas por los procesos de oxidación de sulfuros, en este caso se observó que la calcita (Ec. 11 y 12; Capítulo 4, sección 4.3.1.) tuvo un papel importante en el proceso de neutralización.

5.4. Movilidad en el arroyo San Pedro.

Los resultados de las pruebas de movilidad para As, Cd, Pb y Zn a partir de sedimentos (Ss1-Ss7) y residuos mineros (MW-1 y MW-2), se ilustran en la Figura 58.

Las concentraciones máximas de As en los sedimentos Ss-3 se observaron para las fracciones denominadas F3 (495 mg/L) y F4 (357 mg/L); este comportamiento indica que hay una asociación de As con hidróxidos/óxidos de hierro como una especie adsorbida, donde las jarositas (Ecs. 21, 24, 26; Capítulo 4, sección 4.3.2) podrían ser una fuente de As adicional vinculada con estas fracciones.

Generalmente, los óxidos de hierro se consideran minerales con mayor estabilidad termodinámica que los oxihidróxidos de hierro poco cristalinos, como es el caso de la ferrihidrita y jarosita (Schwertmann et al., 1999); por lo tanto, los elementos asociados con los óxidos de hierro se retienen con mayor eficacia, principalmente en ambientes oxidantes.



Una comparación entre las concentraciones de hierro obtenidas con las fracciones F3 y F4, muestra que los óxidos de hierro cristalinos (F4) son más predominantes que los oxihidróxidos amorfos de hierro (F3), aunque se tiene una excepción con Ss-1 y Ss-3: el último incluye fases amorfas secundarias formadas a través de la precipitación inducida por la evaporación de DAM (en condiciones de pH circumneutral) (Tabla 43).

Por otro lado, el hierro en la fracción F4 para MW-1 y MW-2 (promedio de 46382 ± 1078 mg/kg) es mayor que en la fracción F3 (media de 13490 ± 8 mg/kg), bajo condiciones climáticas (altas tasas de evaporación y temperaturas) que favorecen la transformación de fases amorfas a óxidos de hierro cristalinos.

La presencia de óxidos de hierro cristalinos en los residuos mineros y los sedimentos influye en la movilidad y retención de los elementos de interés ambiental (As, Cd, Pb y Zn), entre ellos, varios tipos de jarositas (hidroniojarosita, plumbojarosita) que se vuelven relevantes para este sitio, ya que son altamente estables bajo un amplio rango de pH (2-14) y condiciones aeróbico oxidantes que, favorecen la retención de iones como Pb^{2+} y AsO_4^{3-} .

El plomo se observó principalmente como plumbojarosita (Figura 59), esto debido a que el oxalato de amonio puede disolver algunos tipos de jarositas (Dold, 2003), por lo que se registró una mayor concentración de este elemento en F4 para MW-1, MW-2 y Ss-3.

El plomo también estaba presente como anglesita y cerusita, que se observaron como depósitos alrededor de varias otras partículas en minerales reactivos como sulfuros y dada su baja solubilidad, estos precipitados parecen actuar como una barrera contra la oxidación en un fenómeno de atenuación.

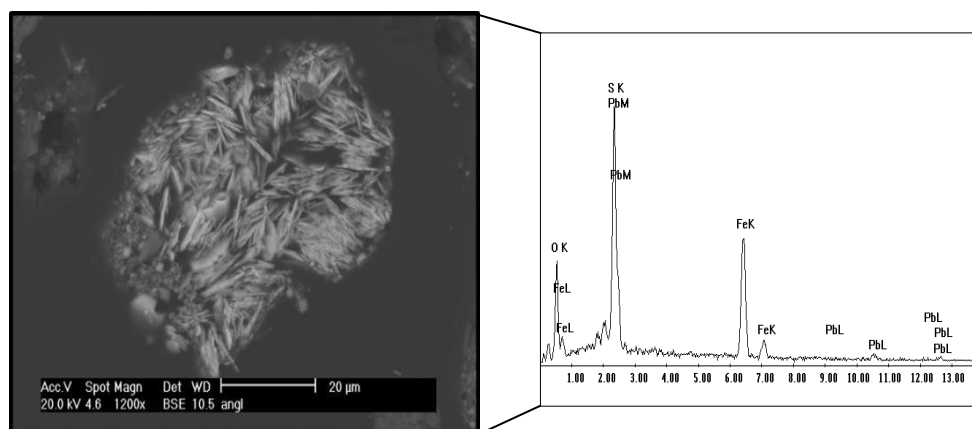


Figura 59. Imagen MEB y el espectro de microanálisis de una partícula de plumbojarosita ($Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$)

Los elementos Cd y Zn presentan una geoquímica muy similar, por lo que tienen una movilidad ambiental comparable. Por lo tanto, el Cd y el Zn de MW-1 y MW-2 se disuelven principalmente en F1 (Figuras 56c y d), lo que podría estar relacionado con la disolución de sales de nitrato y cloruro que se formaron por cristalización durante los procesos de evaporación en condiciones semiáridas.

La mayor disolución de Cd y Zn para los sedimentos se identificó en F2, lo cual atribuye a la disolución de sulfatos (principalmente Ss-3) y carbonatos. En esta fracción, el cadmio se puede liberar por disolución o desorción.

Los procesos de disolución y precipitación de fases minerales en cada compartimento del sistema en la microcuenca CSP, son completamente diferentes; en el extracto acuoso de sedimento de arroyo se disuelve calcita y en menor proporción yeso.

En el extracto acuoso de las pruebas del RPV se disuelven sulfatos, principalmente de calcio y plomo, mientras que en el lixiviado se alcanza un equilibrio de disolución-precipitación de sulfatos de calcio y plomo, disolviéndose sulfatos de hierro y precipitando arseniatos metálicos.

5.5. Correlación geoquímica entre la movilidad y los minerales.

Los resultados de concentraciones totales y movilidad geoquímica, así como de caracterización mineralógica (Capítulo 4, sección 4.3) permitieron realizar un análisis de correlación de Pearson, análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés).

En la Tabla 44, se presentan los valores de los coeficientes de correlación ($p < 0.05$) de elementos objetivos y complementarios de esta investigación que, indican una fuerte asociación resaltadas en colores rojos:

De los elementos objetivos destacan 18 pares. Entre ellos se distingue 2 grupos; la primera por sus valores de correlación alta (r^2 entre 0.83 a 0.7), los siguientes: Cd – Zn > As – Pb > As – Fe > Pb – Fe > As – Cd > Pb – S. La segunda por valores bajos (r^2 entre 0.62 a 0.5), los siguientes As – S > Cd – Fe > Cd – Mg > Cd – S > As – Zn > Zn – Cu > Cd – Pb > As – Cu, y el tercer grupo con una correlación intermedia y valores negativos (r^2 entre -0.61 a -0.5), los siguientes: Pb – Ca > Pb – Mg > Cd – Ca > As – Mg.

En cuanto a los elementos complementarios destacan 8 pares. Aquí solo se distingue 2 grupos: con valores altos (r^2 entre 0.83 a 0.7), S – Fe > S – Mg. El segundo con valores bajos (r^2 entre 0.62 a 0.5), los siguientes Si – Mn > Mn – Mg > Fe – Cu > Mn – Fe y tercer grupo con correlación intermedia y valores negativa (r^2 entre -0.61 a -0.5), Ca – Fe > Ca-S.

Y por último el pH comparado contra los elementos destacan 7 pares distinguiéndose 2 grupos; con valores altos y correlación negativa (r^2 entre -0.84 a -0.7), pH – S > pH – Pb > pH – Fe, y con valores intermedios (r^2 entre 0.70 a 0.5), pH – Mg > pH – Ca > pH – As > pH – Si.

Tabla 44. Valores de coeficiente de correlación de Pearson de pH y elementos químicos analizados para este estudio.

Variable	pH	As	Cd	Pb	Zn	Ca	S	Fe	Al	Si	P	Mn	Cu	Mg
pH	1													
As	-0.56	1												
Cd	-0.38	0.74	1											
Pb	-0.84	0.80	0.52	1										
Zn	-0.04	0.57	0.83	0.32	1									
Ca	0.61	-0.46	-0.53	-0.61	-0.44	1								
S	-0.88	0.62	0.58	0.70	0.12	-0.52	1							
Fe	-0.77	0.80	0.60	0.76	0.28	-0.57	0.82	1						
Al	0.22	-0.08	0.14	-0.08	0.27	-0.36	-0.21	-0.35	1					
Si	0.54	0.03	-0.31	-0.23	-0.14	0.48	-0.50	-0.20	-0.01	1				
P	0.27	-0.31	-0.21	-0.32	-0.22	-0.24	-0.23	-0.28	0.49	-0.09	1			
Mn	0.35	-0.02	-0.28	-0.13	-0.03	0.26	-0.45	0.07	-0.40	0.63	-0.16	1		
Cu	-0.27	0.50	0.38	0.49	0.56	-0.41	0.08	0.53	-0.29	-0.08	-0.32	0.51	1	
Mg	0.70	-0.52	-0.59	-0.60	-0.31	0.30	-0.76	-0.48	0.16	0.47	0.46	0.59	0.00	1

La matriz de 15 muestras por 14 variables (13 elementos químicos y 1 parámetro físico-químico) fueron sometidos al PCA, que dio lugar a un máximo de 4 componentes, los cuales explican el 100 % de la varianza total (Tabla 45).

Tabla 45. Resultados de factores de cada variable, varianza, varianza explicada y acumulada.

Variables		PF1	PF2	PF3	PF4
Elementos objetivo	As	-0.92	0.27	0.22	-0.19
	Cd	-0.91	-0.29	0.13	0.25
	Pb	-0.77	0.60	-0.22	0.08
	Zn	-0.80	-0.55	-0.20	-0.14
Parámetro F-Q	pH	0.53	-0.64	0.11	-0.40
Elementos complementarios	Ca	0.59	-0.11	0.29	-0.24
	S	-0.59	0.43	0.25	0.53
	Fe	-0.72	0.42	0.24	0.12
	Al	-0.07	-0.32	-0.23	0.04
	Si	0.19	0.04	0.29	-0.66
	Mg	0.59	-0.19	-0.03	-0.41
	Mn	0.14	0.02	-0.05	-0.58
	P	0.31	-0.11	0.10	0.09
	Cu	-0.56	0.01	-0.37	-0.33
Eigenvalue	2.91	0.81	0.15	0.12	
% varianza total	72.76	20.35	3.79	3.09	
% Varianza acumulado	72.76	93.12	96.91	100.00	

PF1: Plano factorial 1, PF2: Plano factorial 2, PF3: Plano factorial 3 y
F4: Plano factorial 4. Eigenvalue: Valor propio del vector

Los primeros dos planos factoriales representan el 93.12 % de la varianza total y explican todas las variables, incluyendo un grupo de elementos con un valor bajo de varianza como Si, Al, Mn y P, asociado con el PF1 con los valores 0.19, 0.14, 0.31 respectivamente (Tabla 45).

Gráficos de los resultados de PCA (Figura 60) muestran la posición de 14 coordenadas de las variables seleccionadas, que representan los coeficientes de correlación entre ellas en los diferentes planos factoriales.

En ellos se pueden identificar tres grupos de variables (A, B y C) en los dos planos factoriales más importantes, el primer plano factorial PF1/PF2 contiene el 93.12 % de la información global del conjunto de datos. PF1, explica el 72.76 % de la varianza total asociada a As, Cd, Pb, Fe, S, y Cu (grupo A), también para el pH, Ca y Mg (grupo B).

En el grupo A, se observan valores negativos en PF1 (As, Cd y Zn) y cargas positivas en PF2 (As, Pb, Fe, S y Cu) que parece estar controlado por la mineralización de los sulfuros, ya que todos los elementos resumidos por este factor son característicos de la química de estos minerales en el área, así como la contaminación residual dentro del área de estudio.

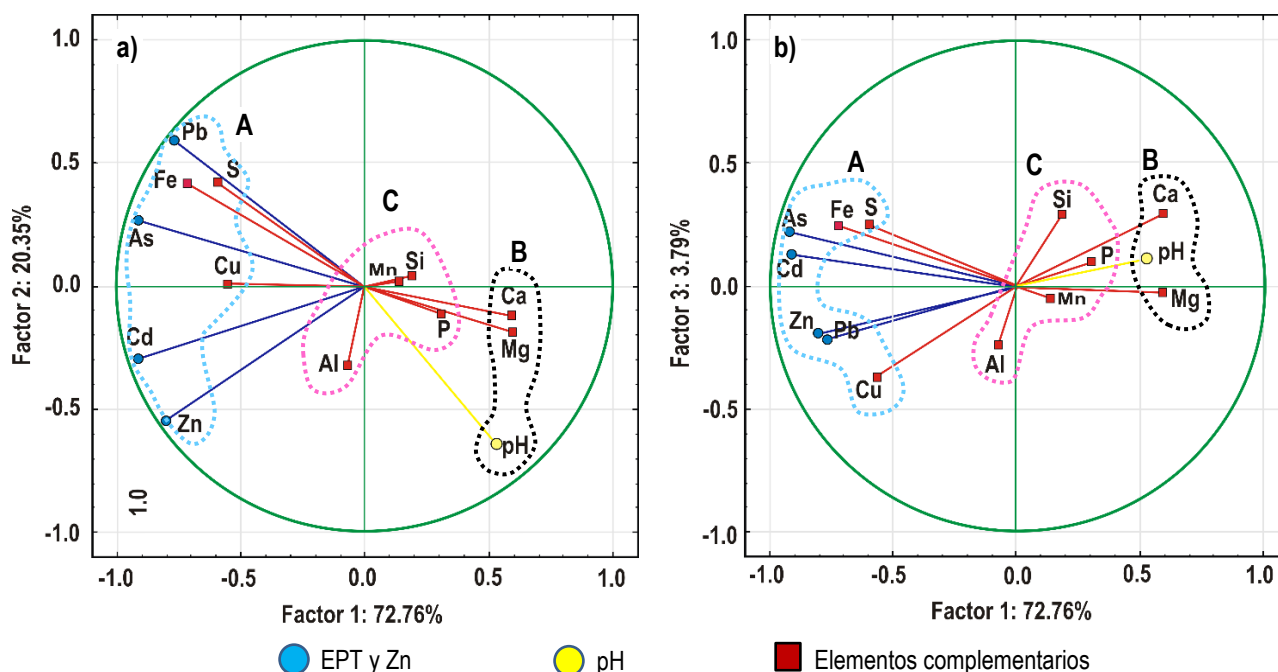


Figura 60. Gráfico de componentes principales de EPT y Zn, pH y elementos complementarios; a). Planos factorial PF1 vs PF2, b). Plano factorial PF1 vs PF3.

El grupo B exhibe valores positivos en PF1 y negativos para PF2 (pH, Ca y Mg) relacionados con las condiciones controladas por los minerales de las rocas aflorantes en el sitio (principalmente calizas) y por último el grupo C presenta valores negativos para PF1 (Al) y positivos (Si, Al, Mn y

P) relacionados a minerales provenientes de rocas ígneas intrusiva (diorita), extrusivas (Ignimbrita), así como, a minerales secundarios provenientes del DAM producido por RPV.

Lo anterior, indica que los elementos representativos de la paragénesis original de los minerales en el yacimiento y posteriormente en el RPV, como; Pirita (FeS_2), pirrotita ($\text{FeS}_{(1-x)}$), arsenopirita (FeAsS), esfalerita (ZnFeS), calcopirita (CuFeS), galena (PbS), mantienen una estrecha relación en el entorno con las fases minerales secundarias presentes.

La asociación del S con elementos como Pb, Fe, As, Cd y Zn (grupo A), representan la formación de minerales secundarios como: sulfatos (Anglesita, PbSO_4 ; melanterita, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; copiapita ($\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) y yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entre otros), oxihidróxidos (Goethita, $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$, ferrihidrita, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; escorodita, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), óxidos (Hematita, Fe_2O_3 ; coronadita, $\text{Pb}(\text{Mn}_6^{4+}\text{Mn}_2^{3+})\text{O}_{16}$, hidrosulfatos de Fe-Al (Jarosita potásica, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$; plumbojarosita, $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}$; natrojarosita, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$).

Mientras que, elementos como Ca y Mg (grupo B) tienen una relación directa con minerales primarios como: carbonatos (calcita CaCO_3 y dolomita MgCO_3) y una fuerte influencia de las condiciones de pH en las inmediaciones del sitio, ya que este parámetro en el RPV y DAM es el principal promotor de la liberación de EPT en el medio.

Por otro lado elementos, como Si, Al, Mn y P (grupo C) explicarían la presencia de minerales primarios como: silicatos (cuarzo, SiO_2 ; albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, caolín, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), feldespatos (ortoclasa, KAlSi_3O_8 , albita, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y secundarios fosfatos (monazita, $(\text{Nd, La, Ce, Pr})\text{PO}_4$; plumbogumita, $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$).

Estas asociaciones reflejan la fuerte influencia de la movilidad química (interacciones geoquímicas) aunado a la dispersión por factores fluviales (arrastre físico de partículas) de los minerales presentes en el RPV, lixiviados, precipitados y sedimentos de arroyo a lo largo del cauce (Ávila et al. 2008).

Por otro lado, el efecto del arroyo San Pedro constituye una fuerza impulsora importante para las migraciones de EPT, debido al transporte hídrico inducido por la variación en la elevación del cauce dentro de la microcuenca. Su trayectoria de 12 km alcanza una altitud máxima en la cota 2224 msnm y una mínima en la 1884 msnm, teniendo un desnivel significativo de 371 m.

Bajo la fuerza del poder hidrodinámico, los EPT, Zn, otros elementos disueltos, así como los que se encuentran en material particulado fluyeron desde las partes más altas hasta el Valle de San Luis Potosí, donde la migración fue inhibida por un suave gradiente.

En esa trayectoria se encuentra la fuente principal de EPT (RPV), expuesto por más de 420 años, el cual ha influido en la dispersión de las fases minerales en los sedimentos de arroyo, esta condición es similar a lo observado en estudios reportados por Müller et al., (2014) y Chen et al., (2015).

Fases minerales como los carbonatos, feldespatos, silicatos predominan mayoritariamente en la zona A, mientras que en la zona B la presencia de los sulfuros tienen una presencia destacada y la zona C constituye el acumulamiento y mezcla de los minerales antes mencionados, por su alto nivel de sedimentación.

Para ejemplificar lo antes descrito, se presenta una correlación del análisis de DRX y MEB (Figura 61), correspondiente a muestras colectadas a partir de sedimentos de arroyo en las diferentes zonas, el cual revela las diferentes fases minerales identificadas con lo cual pudo describirse su dispersión a lo largo del cauce principal.

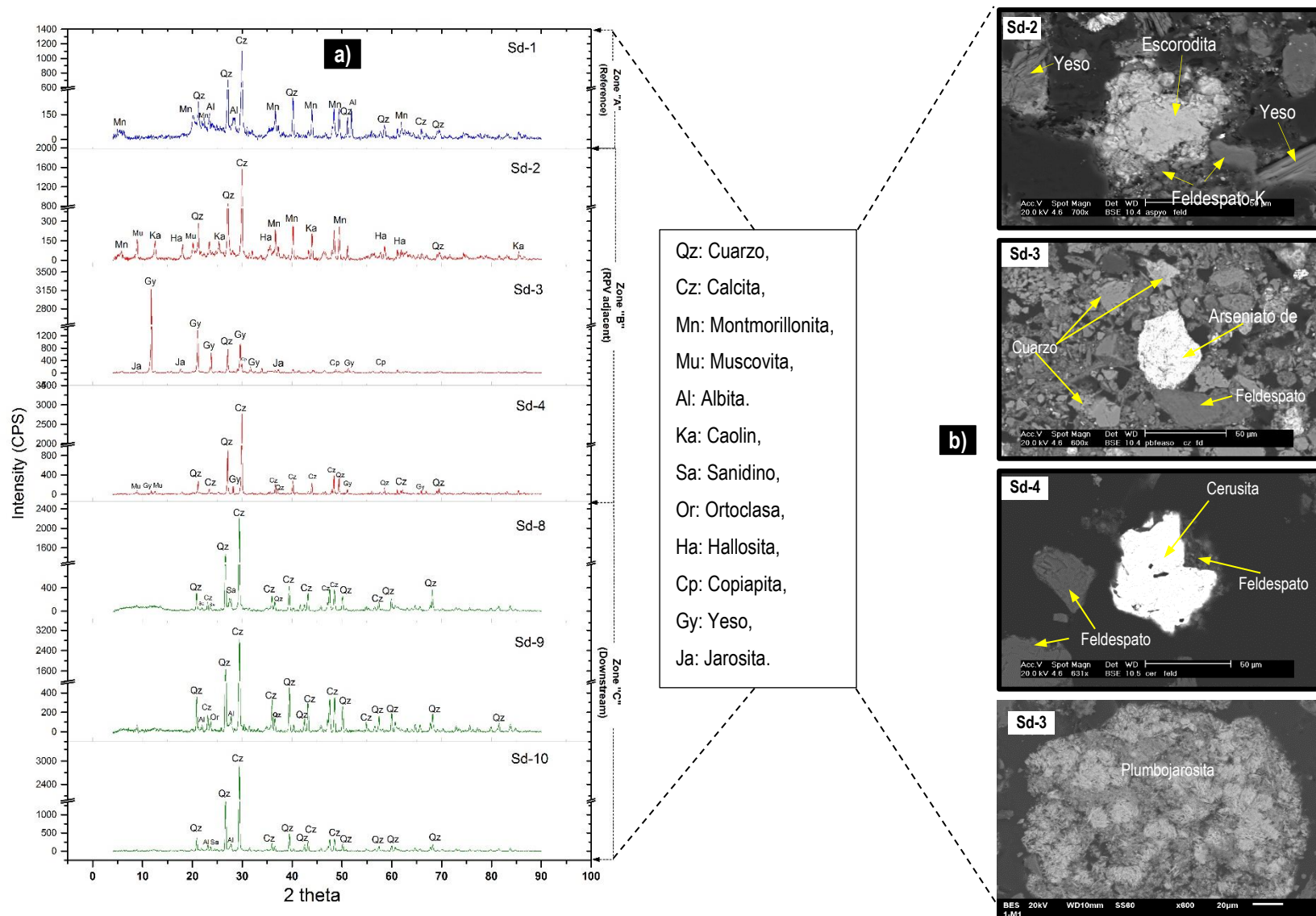


Figura 61. Identificación de las fases minerales (primarios y secundarios) presente a través de los patrones DRX y MEB: (a) Dispersión hídrica de sedimentos de arroyo por zonas, y (b) Imágenes mostrando su asociación entre las diferentes fases de minerales.

En la Figura 62, se presenta la sección geológica y la evolución espacial de las concentraciones totales de As, Cd, Pb y Zn, así como el pH a lo largo del arroyo San Pedro, en donde se observan las siguientes tendencias:

- Zona A: valores bajos en presa “Los Méndez” (Sd-1; 39 mg/kg para As, < 1.7 mg/kg para Cd, 266 mg/kg para Pb y 180 mg/kg para Zn y un pH = 7.46),
- Zona A-1: incremento a valores altos en inmediaciones de poblado ($\pm$ 800 mg/kg para As, 2.1 - 495 mg/kg para Cd, 1516 mg/kg para Pb y 1607 mg/kg para Zn y un pH = 5 - 6)
- Zona B; alcanza los valores más altos en “RPV” (249-328 mg/kg para As, 18-66 mg/kg para Cd, 15716 - 17472 mg/kg para Pb y 1607 - 2910 mg/kg para Zn y un pH = $\pm$ 4)
- Zona C; valores intermedios en aguas abajo “descarga de sedimentos de arroyo en el Valle de San Luis Potosí” (Sd-10; 254 mg/kg para As, 16.8 mg/kg para Cd, 2072 mg/kg para Pb y 1970 mg/kg para Zn y un pH = 6.86)

Además de la dispersión longitudinal de los EPT en el arroyo, se realizaron en dos perfiles, así como la ESS (Anexo 15). Lo anterior se realizó en la fuente de EPT (RPV; de 11.6 m de profundidad con 8 capas) y otro en la parte final del cauce del arroyo San Pedro (Sd-10; 1 m de profundidad con 4 capas).

El objetivo fue observar la variación vertical de los elementos de interés y complementarios, al margen de la heterogeneidad que presentan los residuos y el sedimento en el arroyo (Figura 63).

En el RPV (Sp-16, Figura 63a), tuvieron una variación similar entre As-Pb y Cd-Zn:

a) Elementos de interés:

- El primer par (As-Pb) de elementos alcanzan sus valores mínimos entre 1.5-2.90 m de profundidad (4ta capa y las concentraciones totales de As=447 mg/kg y Pb=1455 mg/kg y un pH 2.58). Sus valores máximos están de 2.5 a 3.9 m de profundidad (6ta capa y concentraciones de As = 2209 mg/kg y Pb= 11543 mg/kg y un pH = 3.49).

Por otra parte, las capas cercanas a la superficie de 0-1.5 m tiene un comportamiento contrapuesto, el As tiende a incrementarse (1166-1392 mg/kg), mientras que el Pb tiende a disminuir (8052-5917 mg/kg) y el resto de las capas a partir de 2.9-11.6 m en el caso del As tiende a incrementar y disminuir hacia la base en cambio el Pb se comporta muy constante (5411-6321 mg/kg).

- El Cd-Zn, tuvieron el siguiente comportamiento de 0-1.90 un incremento (Cd=<2.46- 118 mg/kg y el Zn=7182-9142 mg/kg, pH=2.19-3.74). En el resto de las capas hacia la base del

residuo el máximo valor del Cd = 94 mg/kg a la profundidad de 3.7 - 5.8 m, mientras que el Zn = 11543 mg/kg en la profundidad de 2.5 a 3.9 m

b) Elementos complementarios:

- La variación vertical del en las tres primeras capas de 0-1.9 m tiene una tendencia a disminuir (Ca=55033 - 29875 mg/kg, S=37233-25900 mg/kg y el Fe=112833 - 105433 mg/kg, con un pH=2.79-3.74), aunque tiene un ligero aumento en la 3er capa a 41267 mg/kg.
- El comportamiento en la profundidad 1.9-2.5 m (capa 4) donde el pH=5.6 se tiene el mayor valor para Ca = 93667 mg/kg y caso contrario son los valores más bajos para el S=20798 mg/kg y Fe = 41267 mg/kg. Y para el resto de las capas se mantiene constante Ca = 50267 - 52566 mg/kg, S = 37867 - 34947 mg/kg y Fe = 115333 - 103800 mg/kg).

En el arroyo San Pedro, (Sd-10, el pH se mantiene constante con un valor promedio 6.5) (Figura 63b).

a) Elementos de interés:

- Para el As - Cd y Zn, la variación fue similar en las 3 primeras capas, excepto en la última para el As que tiende a incrementar su concentración (As = 349 mg/kg) y en este caso es similar a la última capa del Pb (6010 mg/kg) son totalmente diferentes esto se puede asociar a la presencia de fases minerales como arseniatos de plomo ($Pb_3(AsO_3)_2$) o mimetita ($Pb_5(AsO_3)_3Cl$). La tendencia es el incremento de 0 - 0.2 m (As = 264 - 349 mg/kg, Cd = 17-20 mg/kg y Zn = 1970 - 2771 mg/kg). El resto de las capas 0.55 – 0.87 m tiene una tendencia a disminuir (As = 264 - 349 mg/kg, Cd = 4 mg/kg y Zn = 710 - 701 mg/kg).
- El caso del plomo su tendencia es muy marcada incrementándose a mayor profundidad 0-0.87 m (Pb=2072 - 6010 mg/kg).

b) Elementos complementarios.

- Para el Ca, S y Fe, su variación es semejante valores en aumento hasta 0 - 0.2 m (Ca = 22831 - 29418 mg/kg, S = 1577 - 4053 mg/kg y Fe = 6410 - 7849 mg/kg), y mayor profundidad a los 0.87 m disminuir (Ca = 21440 - 19893 mg/kg, S = 1888 - 1497 mg/kg y Fe = 5284 - 5695 mg/kg)

La clasificación de movilidad vertical de los EPT y Zn en basados en Fuller, (1977), es la siguiente:

- Cd y Zn en el RPV donde predomina el pH = 3.73, son elementos relativamente móviles. En cuanto al As es moderadamente móvil.

- Cd y Zn en el arroyo donde predomina el pH = 6.5 es moderadamente móvil y el As es relativamente móvil.
- Pb en ambos sitios se clasifica con movilidad baja.

Lo anterior confirma la presencia de fase minerales como sulfatos, óxidos e óxi-hidróxidos en la fuente (RPV) y conforme a la trayectoria del arroyo por transporte de material particulado constituido por especies carbonatadas y óxidos de hierro.

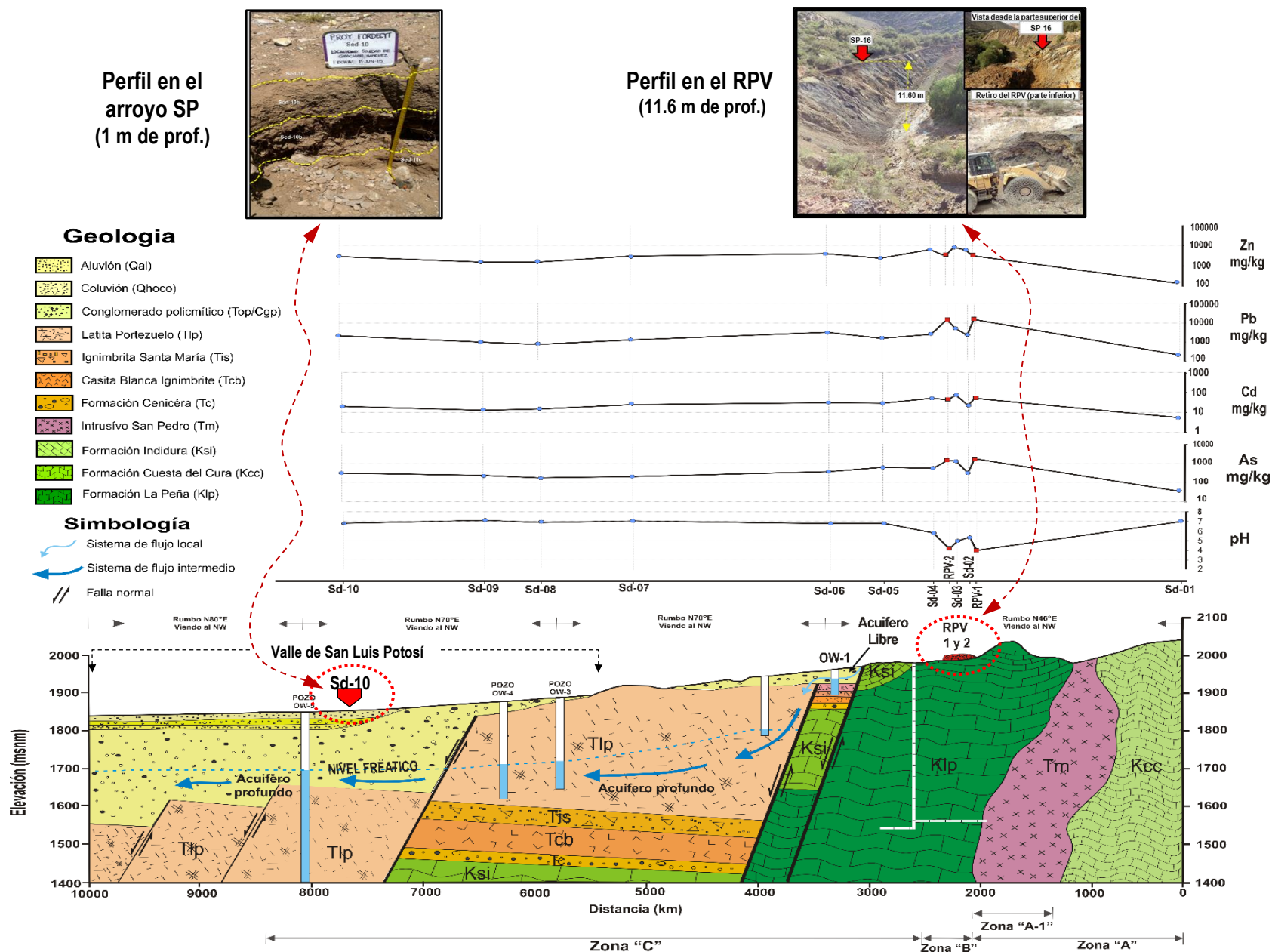


Figura 62. Sección geológica del subsuelo a lo largo del arroyo San Pedro mostrando la distribución de las concentraciones totales de EPT y Zn.

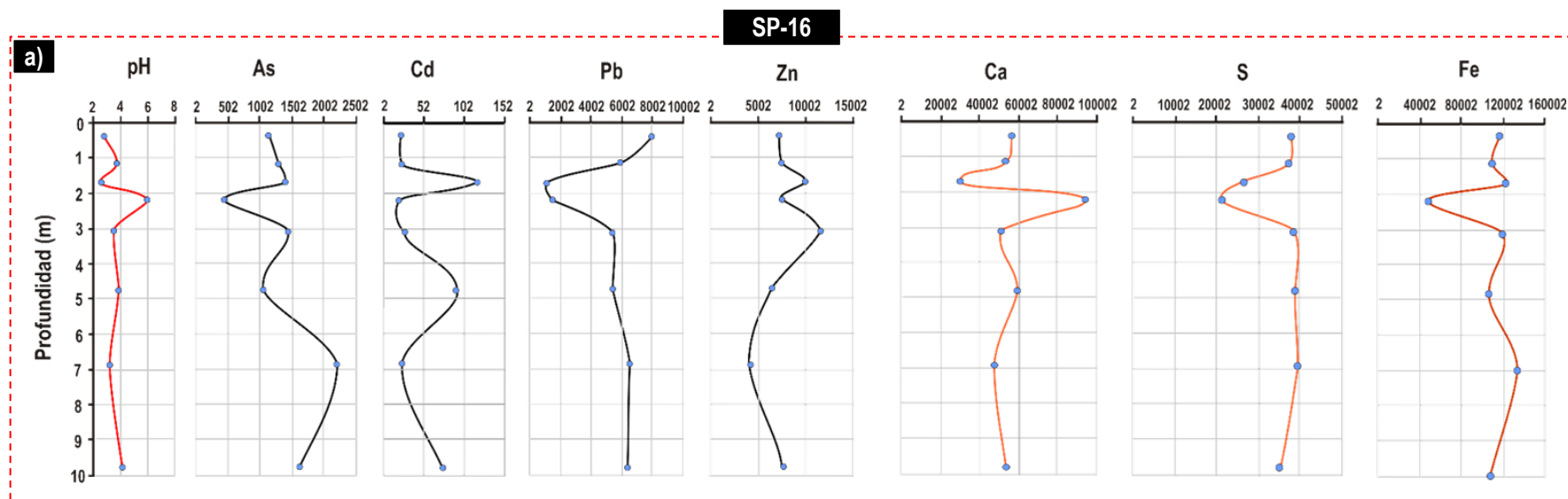


Figura 63 Sección geológica del subsuelo a lo largo del arroyo San Pedro mostrado la distribución de las concentraciones totales de EPT y Zn

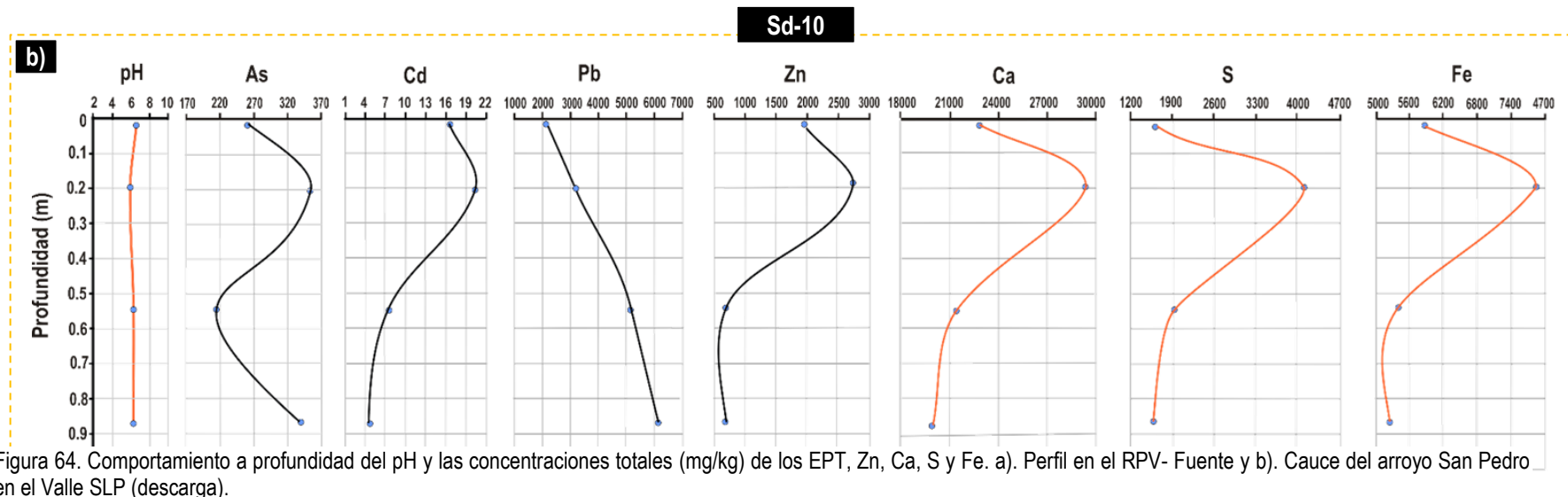


Figura 64. Comportamiento a profundidad del pH y las concentraciones totales (mg/kg) de los EPT, Zn, Ca, S y Fe. a). Perfil en el RPV- Fuente y b). Cauce del arroyo San Pedro en el Valle SLP (descarga).

6. Correlación geoquímica-ambiental de As, Cd, Pb y Zn en el agua subterránea.

Tomando como punto de partida los resultados de los estudios de caracterización química, mineralógica y pruebas de movilidad de los capítulos 4 y 5, se realizaron estudios de modelación de DAM del RPV.

6.1. Etapa de muestreo.

En la Figura 64 se presenta un mapa con la localización de los sitios de muestreo evaluados (agua de lluvia (LL), lixiviados (DAM), pozos de monitoreo de agua subterránea (OW) agua superficial, sedimentos y residuos), así como de sitios que se tienen como referencia (pozos aledaños, Rivera-Armendáriz, 2017) y que se utilizaron para establecer la correlación geoquímica-ambiental.

Para **la colecta de agua y DAM** que tiene interacción con el RPV y sedimentos de arroyo se estableció el siguiente criterio: i) tomar las muestras antes de contacto con el RPV (agua de lluvia) y ii) después de contacto con el RPV (acumulamiento de lixiviado sobre el sedimento de arroyo).

Para las muestras de DAM se identificó en la zona de RPV y en el cauce del arroyo (zona aledaña a la base del RPV) los sitios de acumulamiento posterior al evento de lluvia. Se localizaron tres sitios de acumulamiento de DAM en el cauce del arroyo en dirección aguas abajo, que presentaron una distribución de la siguiente manera en relación a los dos depósitos del RPV: al inicio del semi-confinado (LIX-1), entre semi-confinado y expuesto (LIX-2) y al final del expuesto (LIX-3) (Figura 65).

Dos muestras adicionales, se localizaron en la parte superior del depósito expuesto debido a que se tenía una pequeña obra “cata o cueva” sobre la roca caliza contigua al RPV, propiciando el acumulamiento de lixiviados por escurrimiento hacia su interior (LIX-4) y frente a este sitio se favorecía el acumulamiento del lixiviado por bordos del mismo residuo (LIX-5). Las muestras colectadas de DAM se presentan en la Tabla 46.

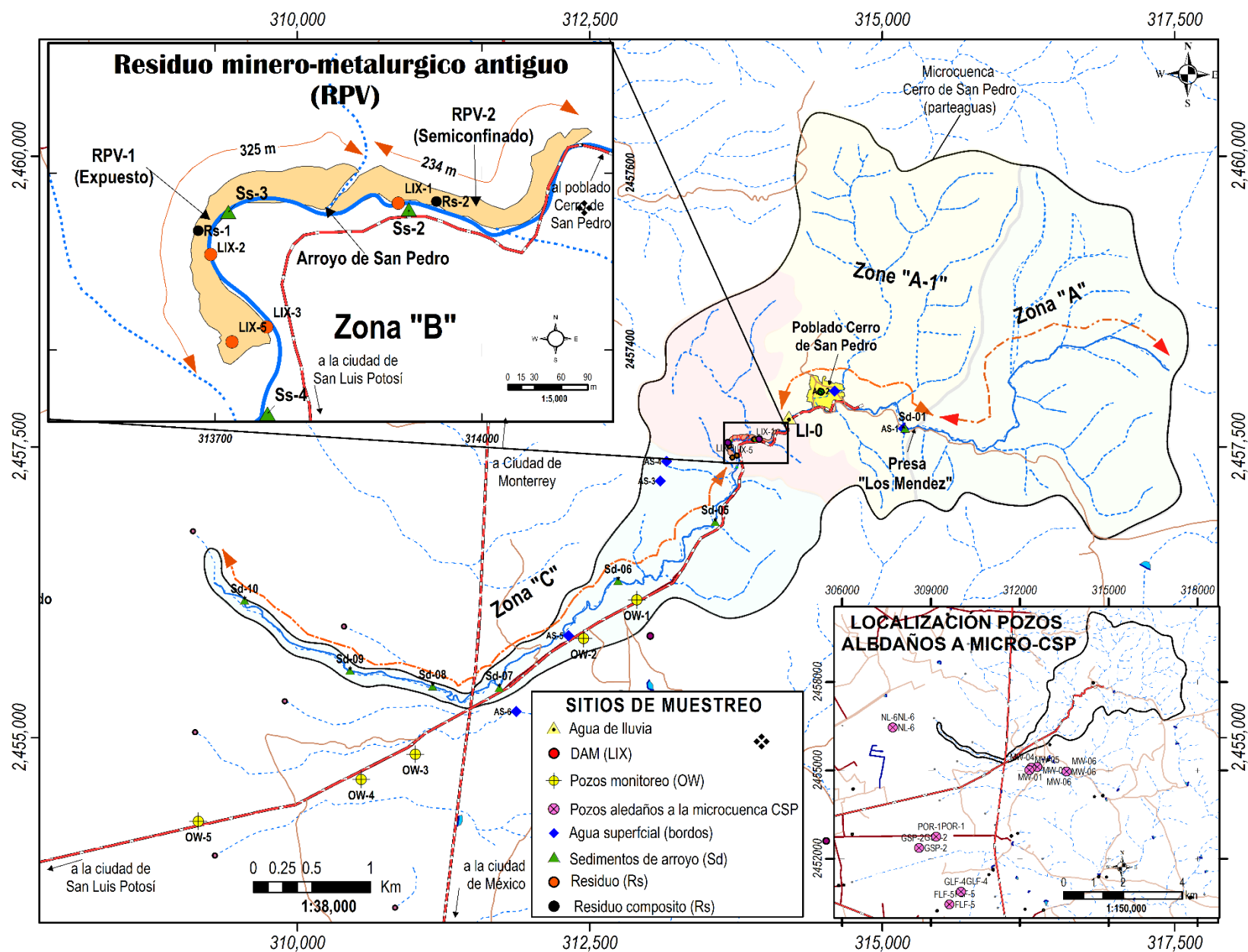


Figura 65. Mapa de localización de los sitios de muestreo de las diferentes matrices utilizadas para la correlación geoquímica-ambiental.

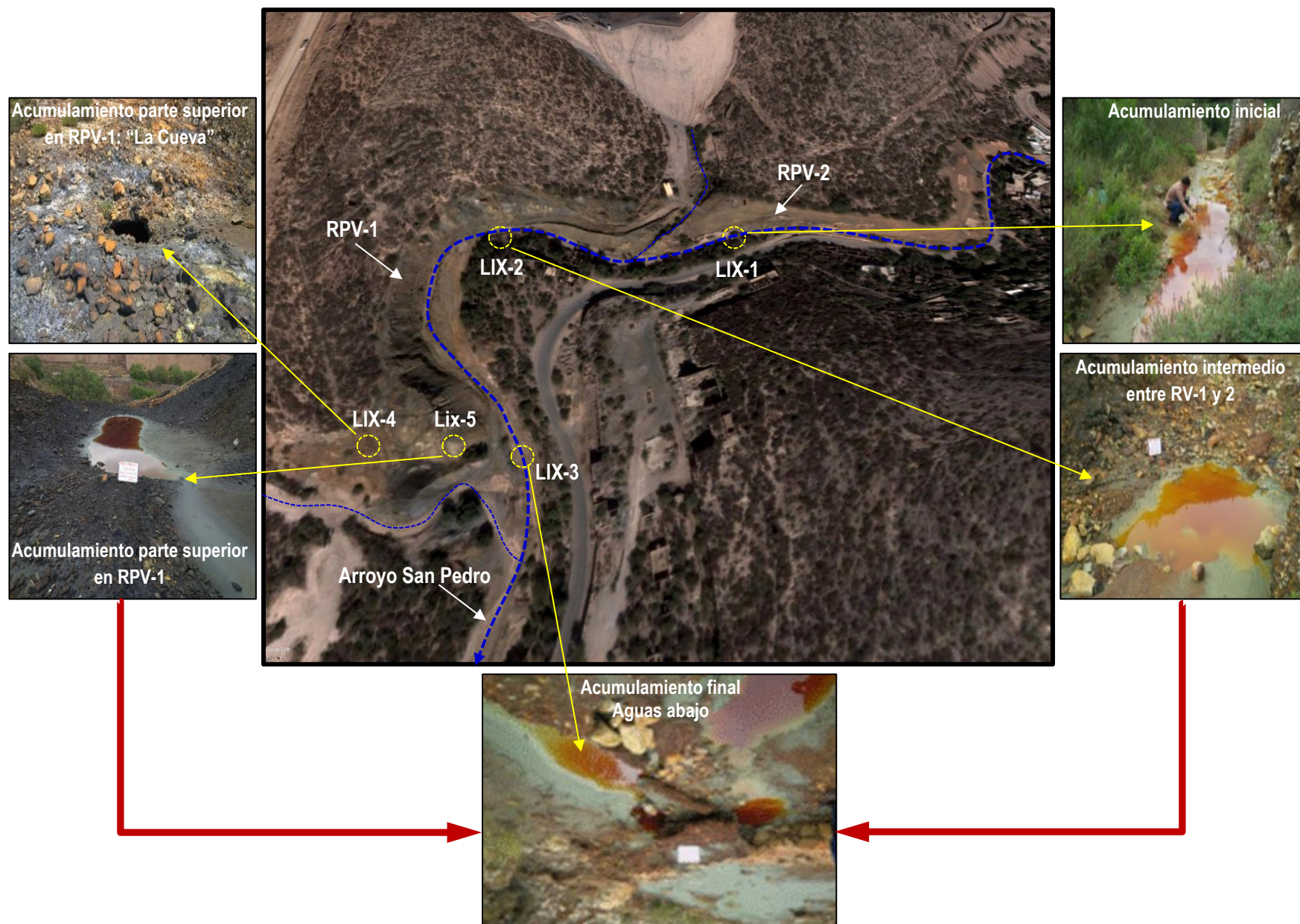


Figura 66. Imagen que presenta los sitios de monitoreo para DAM del RPV (LIX), tomada durante la campaña de septiembre del 2015.

Tabla 46. Inventario de sitios de muestreo de lixiviado del RPV.

Id	Estación	Características del sitio	Coordenadas UTM ^{a,b}		msnm Z
			X	Y	
LIX-1	Cauce arroyo principal	Aportación directa del RPV semiconfinado	313906	2457566	2020
LIX-2	Cauce arroyo principal	Aportación directa parte intermedia del RPV	313695	2457508	2011
LIX-3	Cauce arroyo principal	Aportación directa parte final del RPV expuesto	313758	2457426	2008
LIX-4	"Cueva" parte superior RPV-1 expuesto	Aportación directa parte superior	313701	2457403	2011
LIX-5	"Acumulamiento" parte superior RPV-1 expuesto	Aportación directa parte superior	313719	2457409	2010

^a Unidades transversales mercator, ^b Datum WGS84, Z-14

En el Anexo 9, se presentan los resultados del análisis químico

En campo se midió el pH de la muestra de lluvia y las muestras de DAM. Para las determinaciones de laboratorio se obtuvieron muestras filtradas (0.45 µm), sin acidificar (aniones mayores) y acidificadas (pH=2) (metales mayores, menores, traza, NO₃⁻).

Comparar los constituyentes de las muestras de DAM del RPV y establecer un punto de referencia, es complicado, por los múltiples factores y procesos que determinan la generación y evolución de los drenajes ácidos, además, las interrelaciones entre la mayor parte de ellos son de una gran complejidad.

Para llevar a cabo un análisis comparativo se revisó una serie de trabajos sobre residuos mineros (Nordstrom et al., 2000; Ball y Nordstrom, 1989, Naus et al., 2005; Cravotta, 2008; Meybeck y Gaillard et al., 2003), de los cuales se seleccionaron dos: Leviathan mine (California) y Straight Creek (New México), por sus características de procedencia y de explotación de sulfuros en regiones semiáridas.

En la Tabla 47, se presentan resultados del promedio obtenido por análisis de las muestras colectadas de DAM (LIX-1 a 5) y un comparativo con datos de los sitios seleccionados, el comparativo solo pudo ser realizado con 19 de los 23 parámetros registrados en el RPV. Se observó que, en la mayoría de los casos, los valores registrados para RPV eran más altos; con respecto a la mina Leviathan destaca que el Zn, Pb y Cd son 241, 24.19 y 19.84 veces mayores, respectivamente. Más significativamente, en el caso de Straight Creek el Cd, Pb y Zn fueron 176, 111 y 86 veces mayores, respectivamente.

Indudablemente el factor común entre los tres sitios es la generación de DAM a partir de sulfuros, pero las diferencias observadas pudieran atribuirse al tiempo de exposición al intemperismo, el

origen de los residuos mineros-metalúrgico por el tipo de procesamiento y en cierta medida el entorno geológico.

El DAM de RPV, tiene un antecedente de más de 400 años de origen y exposición. Se han realizado diferentes etapas de procesamiento y reprocesamiento. Razo (2007), reporto el uso procesos de cianuración y en sitio se ha llevado acabo piro-metalurgia. Asimismo, las rocas existentes son del Cretácico (calizas) y Terciario (volcánicas y depósitos aluviales).

En el caso de la mina Levathian en California y Straight Creek, Nuevo México, albergan rocas metamórficas precámbricas, además rocas volcánicas tipo andesíticas, riolíticas y latita de cuarzo así como pórfido riolítico (Ludington et al., 2005). Otro factor de importancia es la temperatura promedio de en la microcuenca de CSP es de 22.8°C mientras que los otros sitios tienen un rango de 10.9 a 14°C.

Tabla 47. Comparativo de valor promedio de parámetros físico-químicos del DAM del RPV con otras minas de regiones semiáridas.

Parámetro	^a Mina Leviathan California	^b Mina Straight Creek, New Mexico	^c DAM del RPV (LIX-1 a 5)	Comparativo	
				Leviathan	Straight Creek
T (°C)	14	10.9	22.86 ± 0.30	> 1.63	> 2.10
pH	1.85	2.98	2.34 ± 0.17	> 1.27	< 0.78
CE (µs/cm)	12,900	2920	7061 ± 2480	< 1.83	> 2.42
Constituyentes en mg/L					
Ca	266	337	557 ± 43.5	> 2.10	> 1.65
Na	24.3	7.93	5.20 ± 5.7	< 4.67	< 1.53
K	23.2	2.5	2.45 ± 1.4	< 0.11	< 0.98
Mg	97	106	86 ± 46.7	> 0.89	< 0.81
SO ₄	11,200	1950	9949 ± 1043	< 1.13	> 5.1
HCO ₃	0	0	0	---	---
Cl	9.2	7.5	1967 ± 283	> 2131	> 262
F	5.1	1.06	30 ± 21	> 5.94	> 28.6
SiO ₂	109	76.2	4.39 ± 2.05	< 24.83	< 17.36
Fe(II)	2150	0.256	nd	---	---
Fe(T)	2510	44.7	2527 ± 375	> 1.01	> 56.53
Al	623	83.1	209 ± 179	< 2.99	> 2.51
Mn	9.32	20	30 ± 13.8	> 3.18	> 1.48
Cd	0.338	0.038	6.71 ± 4.6	> 19.84	> 176
Pb	0.037	<0.008	0.89 ± 0.65	> 24.19	> 111
Zn	2.62	7.3	633 ± 426	> 241	> 86
Cu	9.64	1.55	6.57 ± 5.5	< 0.68	> 4.24
Ni	13	0.706	0.52 ± 0.3	< 25.04	< 1.36
Co	5.07	0.301	0.07 ± 0.04	< 77.36	> 4.59
Cr	3.69	0.038	0.12 ± 0.16	< 31.57	> 3.08

Fuente de datos: ^a: Ball y Nordstrom (1989), ^b: Naus et al. (2005), ^c: Valores promedio

6.1.1. Drenaje ácido de mina como fuente de EPT y Zn

En el diagrama de Ficklin se combina uno de cada cuatro atributos dependientes del pH (casi neutro a ultra-ácido) con uno de cada cuatro atributos dependientes del contenido de metal (bajo a ultra-metal) para formar la categoría respectiva (Ficklin et al. 1992, Plumlee et al. 1992, 1999). Un diagrama de este tipo, se ilustra en la Figura 66, en donde se observa la distribución de las muestras de agua de lluvia y DAM (provenientes del RPV), que representan la potencial aportación de EPT y Zn en los sistemas de sedimentos de arroyo y agua subterránea relacionados con la microcuenca CSP.

A partir de dos muestras de agua de lluvia (LL-1 y 2) y 20 muestras de DAM (sitios LIX-1 a LIX-5), se identificaron dos grupos principales (señalados por los círculos verde y azul) y un subgrupo (señalado por el círculo color magenta):

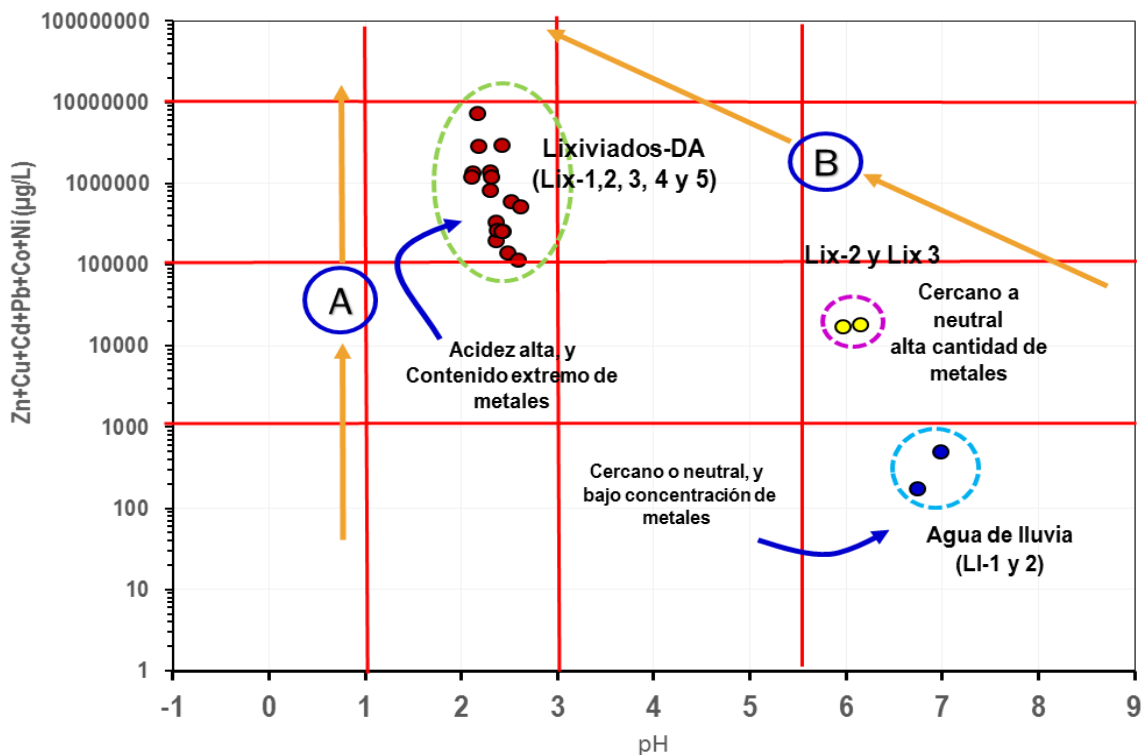


Figura 67. Diagrama de Ficklin agua de lluvia (círculo azul), lixiviados RPV (círculo verde) y lixiviados del RPV diluidos por evento de lluvia. Resultado del dren de minerales sulfurosos .

- El primer grupo (agua de lluvia) se clasifica como cercano a neutral y baja concentración de metales (valores promedio 174 µg/L y pH=6.87),
- El segundo grupo (valores promedio de 5'050,000 µg/L y pH=2.35) se clasifica como acidez alta y contenido extremo de metales, y

- iii) El subgrupo corresponde a las muestras de LIX-2 y LIX-3 (valores promedio de 17,675 µg/L y pH=6.06) se clasifican como cercano a neutral con alta concentración de metales.

Este último caso es debido a la toma de muestra después de cuatro días de lluvia continua, lo cual evidencia una atenuación asociada a los escurrimientos sobre el arroyo principal al diluir el acumulamiento de DAM.

La tendencia del drenaje ácido a través de los lixiviados de RPV, principal aportador de EPT y Zn, indica tendencias etiquetadas como A y B (Figura 66):

- “A” muestra el aumento en el contenido de minerales secundarios (yeso, copiapita, melanterita, jarosita, goethita y especies químicas como sulfatos y óxidos e hidróxidos de Fe) relacionados con metales de sulfuros primarios (pirita, pirrotita, esfalerita, arsenopirita, galena), además se incrementa la exposición de sulfatos en la superficie de los sedimentos de arroyo.
- “B” refleja la disminución en el contenido de carbonatos provenientes de minerales primarios (calcita, dolomita) o de la roca huésped (calizas) y las concentraciones bajas o significativas en los lixiviados producidos por residuos.

Las características del DAM aquí estudiado y que proviene de un yacimiento de origen epitermal y sistema de vetas polimetálicas, son específicas a este tipo de depósito, es decir, por contacto con rocas de alteración propílica (clorita-ilita) en pórfidos y es el caso de pórfido diorítico de Cerro de San Pedro.

Lo anterior, se ejemplifica con los resultados de DRX de muestras de fases minerales secundarias provenientes de precipitados de DAM (Figura 67), donde se colectaron muestras derivadas de dos tipos de procesos:

El primero, la precipitación o sedimentación de partículas formadas en el DAM del RPV (Pr-7, Pr-8 y Pr-9), donde el material es tomado posterior al proceso de la pérdida éste y la exposición del sedimento, predominando fases minerales como yeso (Gy) y jarosita (Ja).

El segundo, la evaporación y/o eflorescencia del material, donde se observan nuevas fases minerales que se forman por intercrecimiento vertical a partir de la superficie del terreno (Pr-9, Pr-10 y Pr-4), predominando fases minerales como; yeso (Gy), jarosita (Ja), sterkeyita (St), copiapita (Co), melanterita (Ma) y en menor proporción cuarzo (Qz).

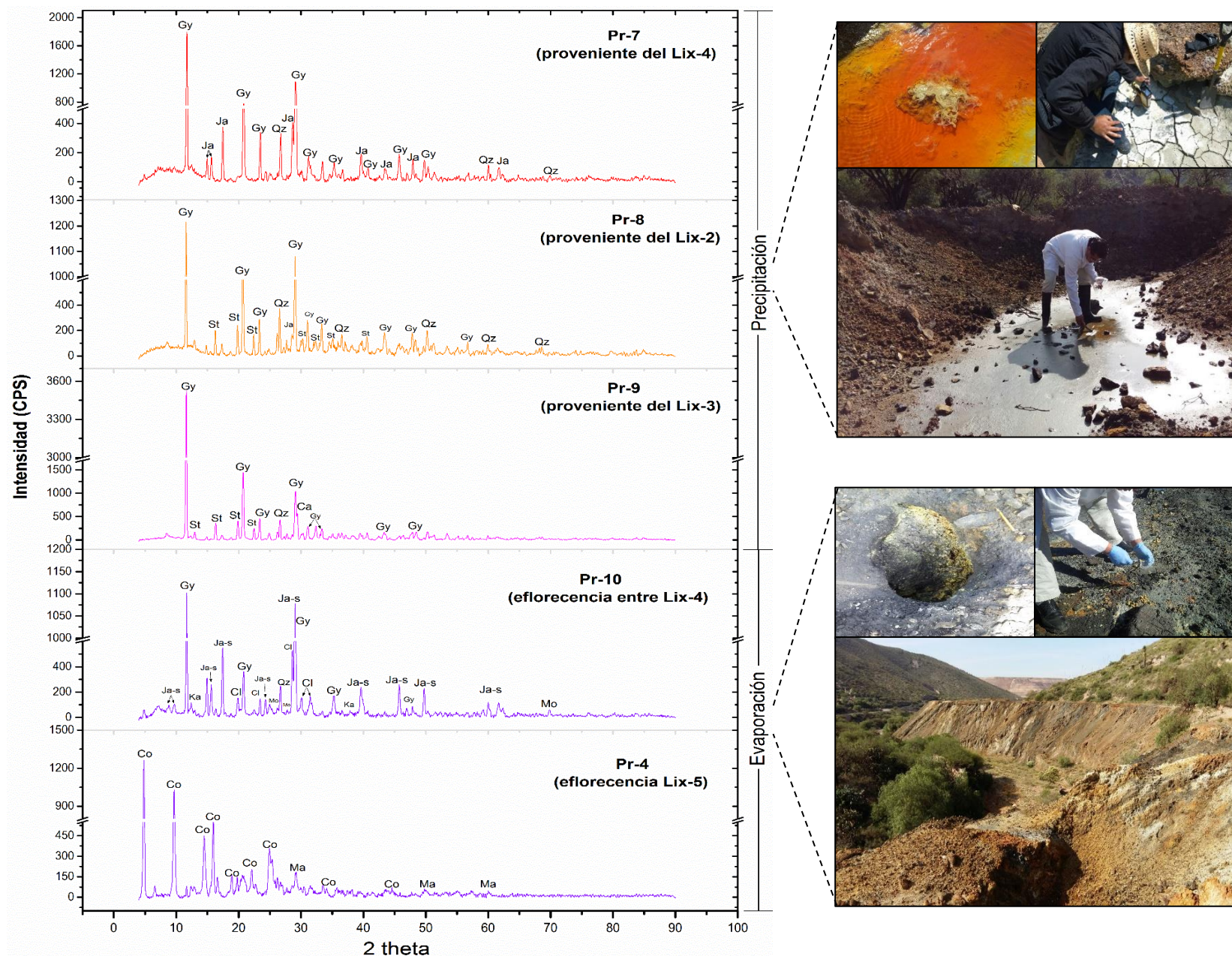


Figura 68. Identificación de minerales por DRX relacionando los procesos de precipitación, evaporación de DAM e imágenes de sitios muestreados.

6.1.2 Receptor de EPT y Zn- agua subterránea.

Para monitorear la relación entre el RPV y el agua subterránea se seleccionaron cinco pozos, considerando las proximidades entre la fuente RPV y DAM, así como su cercanía al arroyo principal "Cerro de San Pedro" en línea recta.

En la Figura 68, se presentan los resultados de evolución hidrogeoquímica de las diferentes fases líquidas (agua de lluvia, drenaje ácido y agua subterránea), lo cual se ilustra mediante gráficos de Stiff y Piper. A partir de estos se clasificaron (facies) y se obtuvieron las diferentes familias de agua a través del diagrama de Stiff (Figura 68a):

- Agua de lluvia es bicarbonatada cálcica (LL-1, n=8),
- Drenaje ácido del RPV va de sulfatada férrica (Lix-1, n=3) a clorurada cálcica (LIX-2, n=3) y/o sulfatada cálcica (LIX-3, LIX-4 y LIX-5; n=4, 6 y 2 respectivamente), predominando esta última.
- Agua subterránea es sulfatada cálcica (OW-1, n=5), bicarbonatada sódica (OW-2, n=6) y bicarbonatada cálcica (OW-3, OW-4, OW-5; n=3, 8 y 10 respectivamente)

Lo anterior tienen una marcada evolución hidrogeoquímica en las facies a partir del agua de lluvia (HCO_3^-/Ca)-drenaje ácido ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}$)-agua subterránea ($\text{HCO}_3^-/\text{Ca}/\text{Na}$), excepto para el pozo OW-1 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}$).

Por otro lado, el diagrama de Piper (Figura 68b), pone en contexto la relación existente entre los diferentes sitios muestreados, al ser analizado se distinguieron tres características relacionadas:

i) Las muestras de DAM (identificadas como LIX) y provenientes del RPV (fuente de EPT, Zn, óxido e hidróxidos de Fe y sulfatos).

ii) Muestras de mezclas de flujos somero a intermedio, que corresponden a pozos de monitoreo (identificados como; OW-1, OW-2 y OW-3). Aquí es importante mencionar la subdivisión de dos subgrupos:

- Resultados del pozo OW-1, clasificadas como $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}$ (igual al DAM). El pozo se encuentra a 81 m de profundidad, 49 m de nivel estático y en el acuífero somero.
- Resultados de los pozos OW-2 y OW-3. Clasificadas como $\text{HCO}_3^-/\text{Na}-\text{Ca}$ (mezclas). Pozos de 165 y 231 m de profundidad, 153 y 157 m de niveles estáticos respectivamente y ambos ubicados en el acuífero intermedio.

En el caso del OW-1 indica el impacto potencial de la aportación del DAM del RPV.

iii) Muestras relacionadas a un sistema de flujo regional del acuífero profundo, que corresponde a los pozos en el Valle de San Luis Potosí (identificados como; OW-4 y OW-5), clasificadas como HCO_3^-/Ca . El pozo OW-4 tiene 185 m de nivel estático y 500 m de profundidad, mientras que el OW-5 tiene 180 m de nivel estático y 450 m de profundidad.

Como se podrá observar en el diagrama de Piper, se presentan claramente los tres grupos (I, II y III), incluyendo los subgrupos (IIa y IIb). De tal manera que sintetiza el comportamiento hidrogeoquímico, ya que ahí se aprecia la evolución entre las facies extremas y la zona de mezcla (Figura 68b).

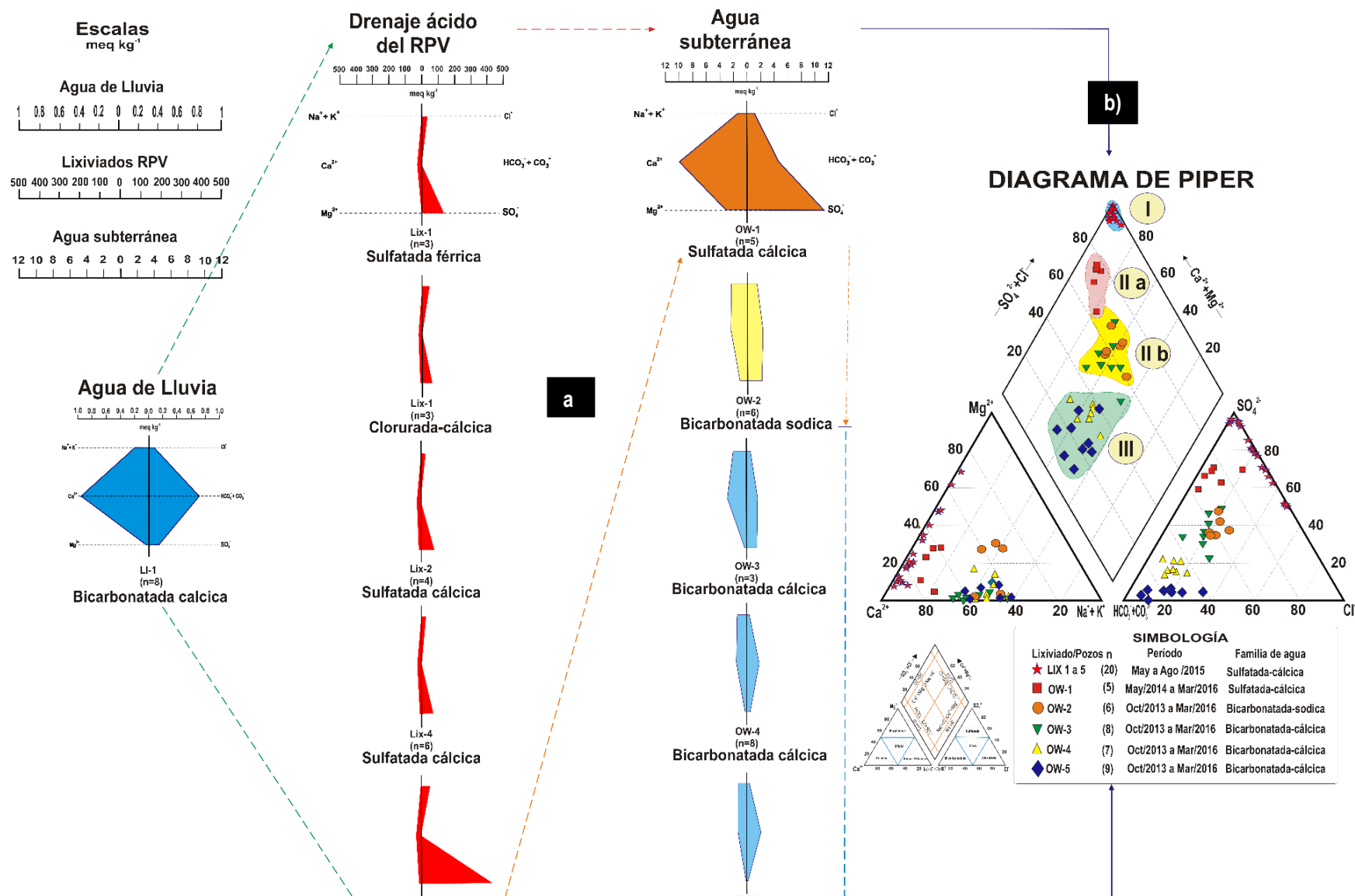


Figura 69. Secuencia de las familias de agua a través de diagramas de Stiff (a) y Piper (b) construidos con datos de agua de lluvia, drenaje ácido y agua subterránea.

6.1.3 Caracterización fisicoquímica de muestras de agua.

Para conocer las interacciones agua-residuo en el sistema de estudio, se realizó una caracterización química del agua de lluvia. Se llevaron a cabo dos campañas de muestreo (julio y septiembre del 2015, ver en el Anexo 13) en cuatro sitios identificados como: LL-0, LL-1, LL-2 y LL-3. La Tabla 48 presenta los resultados promedio de análisis obtenidos.

Los resultados del agua de lluvia tienen la finalidad de ser una referencia, en cuanto a calidad de la precipitación en la región y zona de estudio (por su contacto directo con los RPV).

Por otro lado, se analizaron muestras de agua subterránea de pozos localizados en el área de estudio según se indica en el mapa de la Figura 69. Los pozos y su distancia son; OW-1 a 1450 m, OW-2 a 1998 m, OW-3 a 4710 m, OW-4 a 4197 m y OW-5 a 5513 m.

Los resultados de la caracterización físico-química de las muestras tomadas de estos pozos se presentaron en la Tabla 49, en donde además se compararon con los LMP de la NOM-127-SSA1-1994, USEPA (2009) y WHO (2011).

Se observa que los valores medidos solo son sobrepasados en tres parámetros: los NO_3^- presentan valores de 10.97 a 34.47 mg/L contra el LMP de 10 mg/L y esto sucede en los 5 pozos. Mientras que, solo para el pozo OW-1 se observa que el valor de SO_4^{2-} es mayor en un 34.07% y la dureza total sobrepasa el LMP en un 30.06%.

El agua subterránea de los pozos OW-1 a OW-5, registran valores por encima de los resultados obtenidos con agua de lluvia (excepto la temperatura, pH, O_2). Sin embargo, destaca el comportamiento del pozo OW-1 que en cuatro parámetros resultó con valores más altos: CE= 1302 vs 18 $\mu\text{S}/\text{cm}$, SDT=754 vs 59 mg/L, alcalinidad= 220 vs 0 mg/L y dureza 650 vs 0 mg/L.

El promedio de los datos analizados para el agua de lluvia (LL) fue comparado con datos de agua subterránea (OW) de los diferentes aprovechamientos hídricos en el sitio (Figura 69).

Los datos de campo registrados muestran que los pozos de agua subterránea más alejados del área de estudio (Valle de San Luis Potosí, OW-3, OW-4 y OW-5), tienden a aproximarse a las características del agua de lluvia a diferencia de los pozos de la microcuenca (microcuenca CSP, OW-1 y OW-2) que tal y como se esperaba son los más impactados. Lo anterior, revelado por parámetros como la CE, SDT, alcalinidad y dureza.

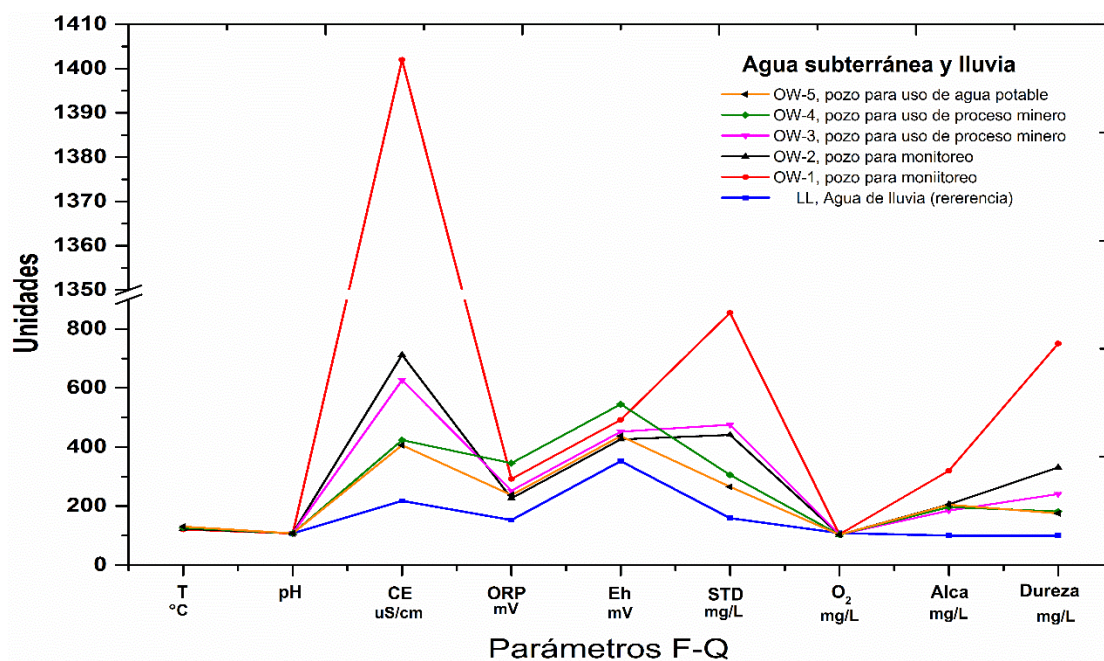


Figura 70. Comparativo de los parámetros físico-químicos de campo del agua de lluvia y los diferentes aprovechamientos hídricos en el área de estudio.

En la sección 6.1.3., se lleva a cabo un análisis comparativo del agua de lluvia con respecto al DAM y el agua subterránea a través de un diagrama de Stiff.

Tabla 48. Resultados de los parámetros físico-químicos del agua de lluvia por los diferentes sitios de muestreo.

Id.	Parámetros	Unidades	LL-0	LL-1	LL-2	LL-3	Promedio
Sitio	---	---	Hospital, CSP	Agronomía, SDG	Ingeniería, SLP	Microondas, V de Z.	--
Coordenadas UTM	X	m	314166	308121	292110	330046	--
	Y	m	2457660	2459928	2450178	2441276	--
Altitud	Z	msnm	2031	1837	1907	2644	--
n	---	---	2	2	2	2	--
Parámetros de campo	T	°C	23.70	24.65	26.05	19.2	23.4
	pH	---	6.87	7.85	7.52	7.65	7.47
	ORP	mV	58.20	50.00	60.5	41	52.42
	Eh	mV	258.20	250	260.5	241	252.42
	CE	µS/cm	125.90	131.21	145.7	68	117.7
	O ₂	%	78.87	79.50	85	76.5	79.96
		mg/L	8.01	8.45	9.25	8	8.42
	Alcalinidad	mg/L de CaCO ₃	---	---	---	---	--
	STD	mg/L	61.0	58.1	72.6	45.1	59
	Dureza total	mg/L de CaCO ₃	---	---	---	---	---
Cationes mayores	Ca ²⁺	mg/L	19.6	24.2	26.6	11.8	20.55
	Na ²⁺	mg/L	3.6	< 5.85	< 5.85	< 5.85	3.6
	K ⁺	mg/L	1.4	1.2	1.3	0.3	1.05
	Mg ²⁺	mg/L	0.5	< 1.35	< 1.35	< 1.35	0.5
Aniones mayores	SO ₄ ²⁻	mg/L	9.0	8.0	13.5	0.5	7.75
	CO ₃ ²⁻	mg/L	0.0	0.0	0.0	0.0	0
	HCO ₃ ⁻	mg/L	44.2	50.8	65.8	33.2	48.5
	NO ₃ ⁻	mg/L	1.9	1.6	1.5	1.2	1.55
	N de NO ₃	mg/L	---	---	---	---	---
	Cl ⁻	mg/L	5.3	10.5	11.8	9.2	9.2
	F ⁻	mg/L	---	0.7	0.8	0.5	0.875
EPT: objetivo de esta investigación	As	mg/L	< 0.021	< 0.021	< 0.021	< 0.021	< 0.021
	Cd	mg/L	< 0.024	< 0.024	< 0.024	< 0.024	< 0.024
	Pb	mg/L	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003
	Zn	mg/L	0.54	1.26	< 0.778	0.85	0.857
Otros elementos de interés por su asociación con los elementos objetivo	Fe	µg/L	< 0.016	< 0.034	< 0.034	0.035	0.035
	Al	µg/L	< 0.089	< 0.265	< 0.26	< 0.265	0.26
	Si	µg/L	2.29	0.51	2.95	< 0.504	1.5
	S	µg/L	7.30	6.07	6.75	< 5.595	6.4
	Mn	µg/L	< 0.004	0.06	0.01	0.01	0.026
	Cu	µg/L	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023

Tabla 49. Resultados promedio de la caracterización físico-química e isotópica del agua subterránea.

Datos	Parámetro	U.	OW-1	OW-2	OW-3	OW-4	OW-5 ^a	LMP ^{b,c,d}
---	Período	años	2014-2016	2013-2016	2013-2016	2013-2016	2013-2016	---
Datos de campo	X-UTM	m	312903	312448	310547	311010	309154	---
	Y-UTM	m	2456186	2455853	2454641	2454858	2454281	---
	Altitud	msnm	1965	1941	1864	1902	1856	---
	Distancia	m	1450	1998	4710	4197	5513	---
	Prof. del pozo	m	81	165	300	500	450	---
	Nivel Estático	m	49	153	171	185	180	---
	n	---	5	6	8	7	10	---
	pH	---	7.16	8.00	7.63	7.57	7.69	6.5-8 ^b
	Temp	°C	20.48	22.92	27.93	27.19	30.84	---
	CE	µS/cm	1302.00	612.00	526.50	323.43	306.17	---
	SDT	mg/L	754.20	340.83	375.75	205.57	165.35	1000 ^b
	ORP	mV	191.88	126.08	152.09	245.31	137.17	---
	Eh	mV	391.88	326.08	352.09	445.31	337.17	---
	O ₂	mg/L	4.01	2.89	3.59	3.17	3.33	---
	Alcalinidad total	mg/L de	219.70	105.48	84.53	96.50	104.80	---
	Dureza total	CaCO ₃	650.29	230.82	140.75	81.59	75.34	500 ^b
Isótopos	δ ³⁴ S	‰	-2.25	9.84	11.07	11.01	10.96	---
	δ ¹⁸ O	‰	-4.27	---	---	---	---	---
Cationes	Ca ²⁺	mg/L	210.74	53.34	55.40	29.15	26.95	--
	Na ²⁺	mg/L	38.56	55.65	36.76	27.80	25.77	200 ^a
	K ⁺	mg/L	3.29	5.50	9.82	5.24	7.09	---
	Mg ²⁺	mg/L	41.12	16.39	1.71	2.72	1.90	---
Aniones	SO ₄ ²⁻	mg/L	536.30	94.58	78.38	24.86	7.67	400 ^b
	CO ₃ ²⁻	mg/L	0.000	0.94	0.00	4.02	0.00	---
	HCO ₃ ⁻	mg/L	228.44	183.74	140.01	127.10	136.27	---
	NO ₃ ⁻	mg/L	5.08	7.78	7.39	3.86	2.48	44.2 ^c
	Cl ⁻	mg/L	26.75	42.38	23.77	13.90	15.32	250 ^b
	F ⁻	mg/L	0.37	0.68	0.48	0.48	0.58	2 ^b
Elementos objetivo	As	µg/L	2.45	4.94	15.85	12.22	10.17	25 ^b
	Cd	µg/L	<0.014	0.05	0.06	0.03	0.06	5 ^b
	Pb	µg/L	2.66	0.22	0.56	0.22	0.46	10 ^b
	Zn	µg/L	65.33	7.30	3.70	1.82	4.36	5000 ^b
Otros elementos	Si	mg/L	25.07	21.92	24.74	29.73	32.48	---
	Fe	µg/L	17.64	30.46	19.11	23.01	32.97	300 ^b
	Cu	µg/L	1.86	0.43	4.13	0.48	0.44	2000 ^b
	Li	µg/L	4.74	20.05	45.65	36.16	34.86	---
	B	mg/L	0.09	0.19	0.09	0.06	0.05	0.5 ^d
	Mn	µg/L	19.13	0.60	6.71	0.46	0.62	150 ^b
	Sr	mg/L	1402.08	595.99	433.42	100.25	108.55	---

U: unidades, LMP: Límite máximo permisible. ^a Pozo de referencia ^b NOM-127-SSA1-1994, ^c : USEPA, ^d WHO. Organización mundial de la salud.

6.2. Especiación geoquímica.

El modelado geoquímico es una herramienta muy útil para establecer las condiciones físico-químicas a las que deben estar sometidos los depósitos de residuos mineros, para prevenir la movilidad de metales pesados.

Un modelo geoquímico es un sistema altamente simplificado de las reacciones químicas que tienen lugar por la interacción de los diferentes compartimentos del medio ambiente, bajo diferentes condiciones redox y ácido-base (Bethke, 1996). La información obtenida facilita evaluar el comportamiento de los metales en el ambiente.

En este trabajo, el modelado geoquímico se realizó utilizando el software Geochemist's WorkBench®. La base de datos incluida en este software se denomina "thermo.data", la cual esta soportada por coeficientes de actividad calculados a partir de la forma extendida de la ecuación de Debye-Hückel ("B-dot").

El módulo Act2 se utilizó para construir diagramas de Eh-pH para diferentes sistemas. Asimismo, el programa Act2 calcula y grafica diagramas de actividad-actividad, utilizando un enfoque general de disolución, equilibrio, especiación y/o reacciones de precipitación.

Los diagramas de Eh-pH indican las condiciones de estabilidad para los diversos sulfuros (pirita, arsenopirita, galena, esfalerita entre otros) contenidos en el DAM proveniente de los residuos minero-metalúrgicos del Patio Victoria y correspondientes a dos campañas de muestreo (campaña 1 en el mes de mayo y campaña 2 en el mes de agosto ambas en el 2015).

El estado que guarda el RPV está constituido por una serie de reacciones químicas originadas en condiciones de valores de pH en el intervalo de 1.7 a 2.5 (indicado con la línea verde en cada diagrama) y valores de Eh en el intervalo de 610 a 720 mV, en donde dichos residuos están expuestos al agua bajo condiciones atmosféricas en un clima semiárido.

6.2.1. Interacción de elementos objetivo: As, Cd, Pb y Zn.

En este estudio se construyeron diagramas para los sistemas; As-S-Fe-H₂O (Figura 70), Cd-S-H₂O (Figura 71), Pb-S-Fe-H₂O (Figura 72), Zn-S-Ca-H₂O (Figura 73). Además, de otros diagramas presentados para complementar el análisis de las interacciones existentes entre las fases minerales y especies en solución; Fe-S-Ca-H₂O (Figura 74), S- Ca- Zn - H₂O (Figura 75), S-Fe-Al-K-H₂O (Figura 76), Fe²⁺, K⁺/(FeOH²⁺), Al³⁺/FeSO₄²⁺, Ca²⁺/SO₄²⁻, SO₄²⁻/CaOH⁺ (Figura 77).

La Figura 70, se presenta el diagrama de Eh-pH para el sistema As-S-Fe-H₂O, en donde se observa que para las condiciones redox (610-720 mV) y de pH (2.5) del DAM, solo la escorodita (FeAsO₄) sería estable. Por lo que otros sulfuros serían fuentes aportadoras de arsénico soluble.

La Figura 71, presenta un diagrama de Eh-pH para el sistema Cd-S-H₂O, en donde se observa que para las condiciones de estudio, se favorece fuertemente la solubilización de minerales de cadmio (greenokita, CdS). Bajo condiciones de saturación (fuerte evaporación) se pueden formar precipitados como Cd₄(OH)₆SO_{4(s)} y Cd(OH)_{2(s)}, pero ello requiere un aumento importante del pH (7.6 a 14).

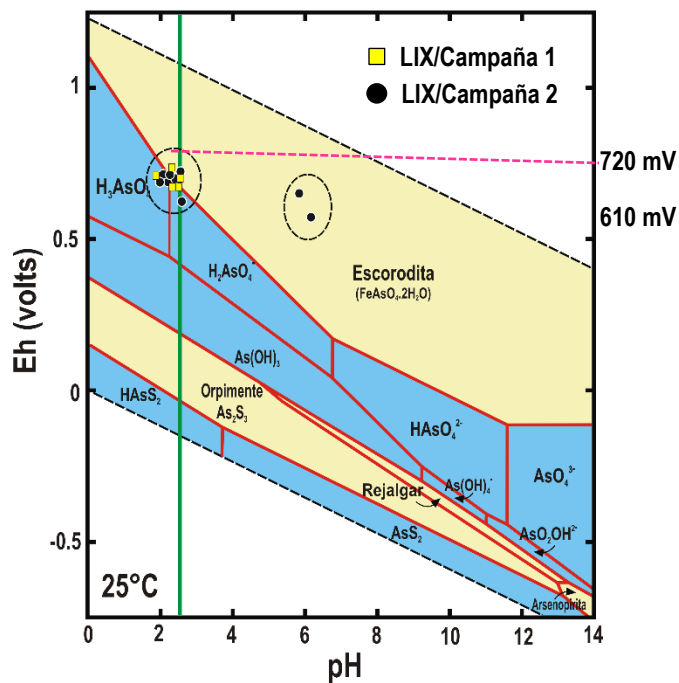


Figura 71. Diagrama Eh vs pH para el sistema As-S-H₂O (p=1.013 bar, actividades As=10^{-3.383}, S=10^{-1.390}, Fe²⁺=10^{-1.913}).

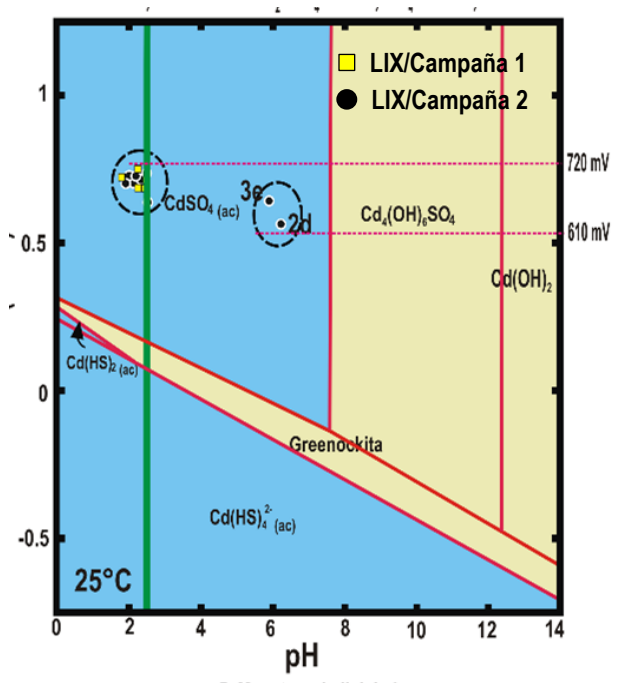


Figura 71. Diagrama de Eh-pH para el sistema Cd-S-H₂O (p=1.013 bar, actividades Cd=10^{-4.952}, S=10^{-1.390}).

En la Figura 73, se presenta un diagrama de Eh-pH para el sistema Pb-S-H₂O, en donde se observa que la condición de sulfatos presentes en el DAM, favorecería la formación y estabilidad de especies como la anglesita (PbSO₄). Lo cual fue puesto de manifiesto en el estudio de caracterización presentado en la sección 4.3 (apartado 4.3.2.).

La Figura 73, muestra un diagrama de Eh-pH para el sistema Zn-S-Fe-CO₂-H₂O, en donde es manifiesta el amplio margen de solubilidad del Zn y que para las condiciones de exposición de los residuos minerales al DAM, explica las altas concentraciones registradas para este elemento.

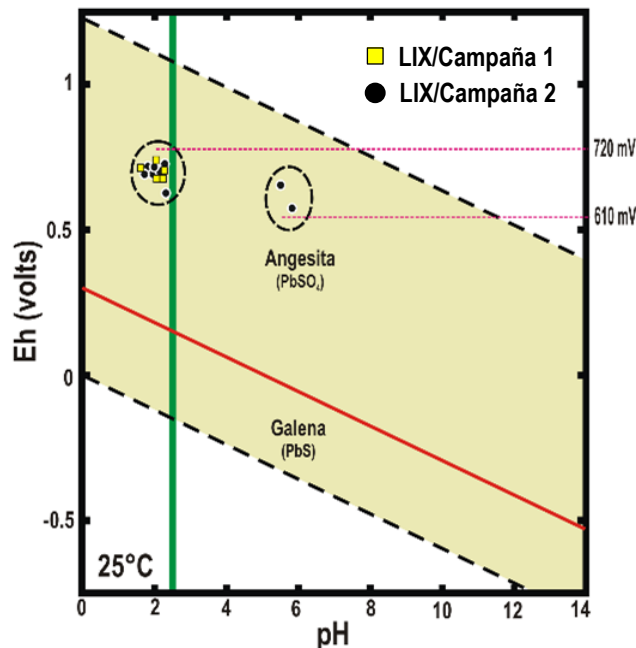


Figura 72. El diagrama de pH-Eh para el sistema Pb-S-Fe-H₂O ($p=1.013$ bar, actividades $Pb^{2+}=10^{-3.383}$, $S=10^{-1.390}$).

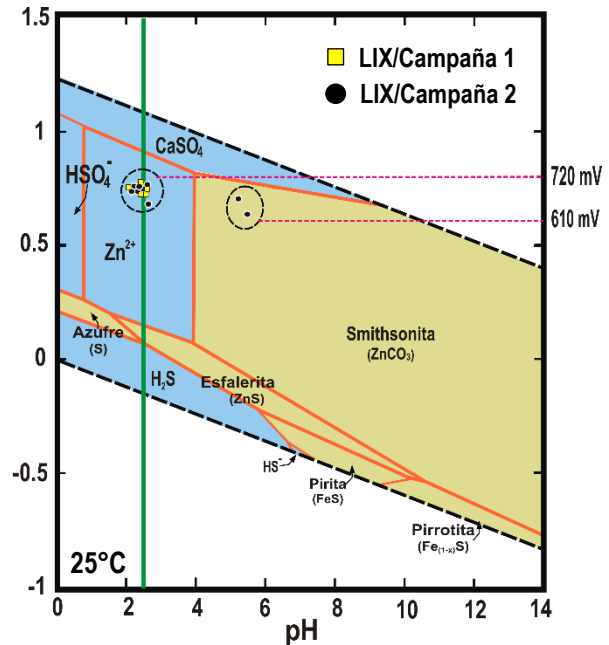


Figura 73. El diagrama de pH-Eh para el sistema Zn-S-Fe-CO₂-H₂O ($p=1.013$ bar, actividades $Zn=10^{-2.298}$, $S=10^{-1.390}$, $Fe^{2+}=10^{-1.913}$, $CO_2=10^{-1.211}$).

6.2.2. Interacción con elementos asociados.

En la Figura 74, se presenta un diagrama para el sistema Fe-S-H₂O. De acuerdo con el diagrama para las condiciones del DAM, se favorecería la precipitación de Fe en forma de hematita (Fe₂O₃), aunque se sabe que cinéticamente la formación de este precipitado requiere de altas temperaturas (Cornell y Schwertmann, 2003), por lo que, la formación de un óxido como goethita está más favorecida (Figura 75).

Sin embargo, dada la condición de alta concentración de sulfatos, el diagrama de la Figura 76 (Fe-S-K-H₂O), muestra que en la misma zona de predominancia de los dos óxidos de hierro mencionados se tendría predominancia de potasiojarosita (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆), una especie identificada al caracterizar los residuos y sedimentos (Figura 44b; Capítulo 4, sección 4.3.2).

Asimismo, se muestra que el aluminio que pudiera disolverse producto de reacciones de los residuos con el DAM, generaría precipitados tipo gibbsita (Al(OH)₃) estables bajo las condiciones del sitio.

Finalmente, en la Figura 77 se muestra un diagrama de Eh-pH para el sistema Ca-S-Fe-H₂O que muestra la amplia zona de estabilidad para el yeso formado producto de reacciones de atenuación del DAM.

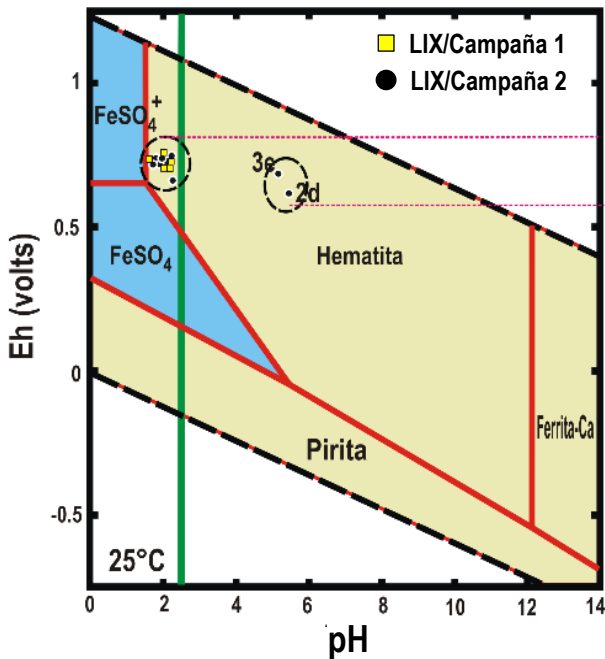


Figura 74. Diagrama de Eh-pH para el sistema Fe-S-Ca-H₂O ($p=1.013$ bar, actividades $\text{Fe}=10^{-3.383}$, $\text{SO}_4^{2-}=10^{-1.390}$, $\text{Ca}^{2+}=10^{-1.913}$),

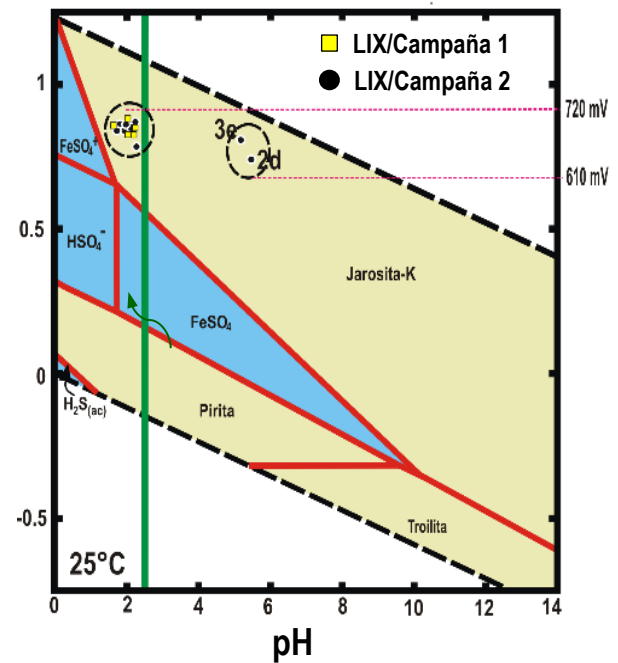


Figura 75. El diagrama de Eh-pH para el sistema Al-K-SO₄-Fe-H₂O ($p=1.013$ bar, actividades $\text{SO}_4^{2-}=10^{-3.383}$, $\text{Ca}^{2+}=10^{-1.390}$, $\text{Zn}^{2+}=10^{-1.913}$)

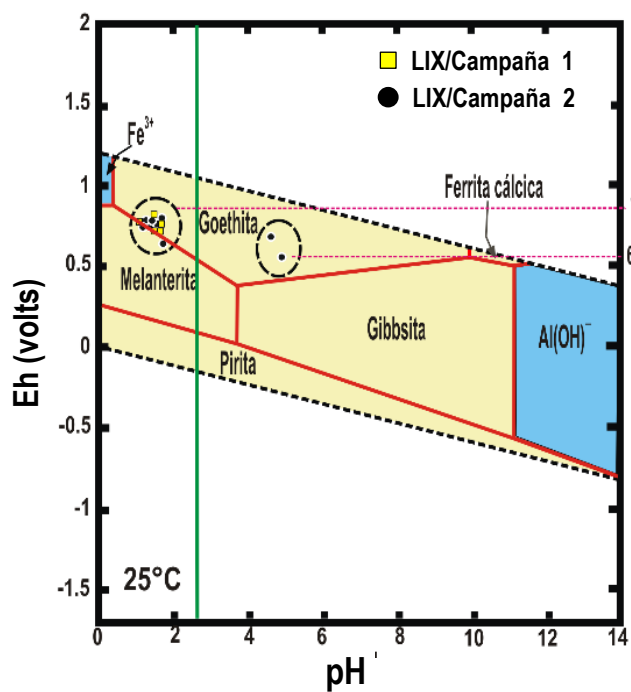


Figura 76. El diagrama de Eh-pH para el sistema Fe-S-Ca-Al-H₂O ($p=1.013$ bar, actividades $\text{Fe}^{2+}=10^{-2.084}$, $\text{K}^{+}/(\text{FeOH}^{2+})^{2-}=10^{-4.493}$, $\text{Al}^{3+}/\text{FeSO}_4^{2+}=10^{1.819}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}=10^{-1.01}$, $(\text{SO}_4^{2-})^{3-}/\text{CaOH}^{+}=10^{-2.306}$)

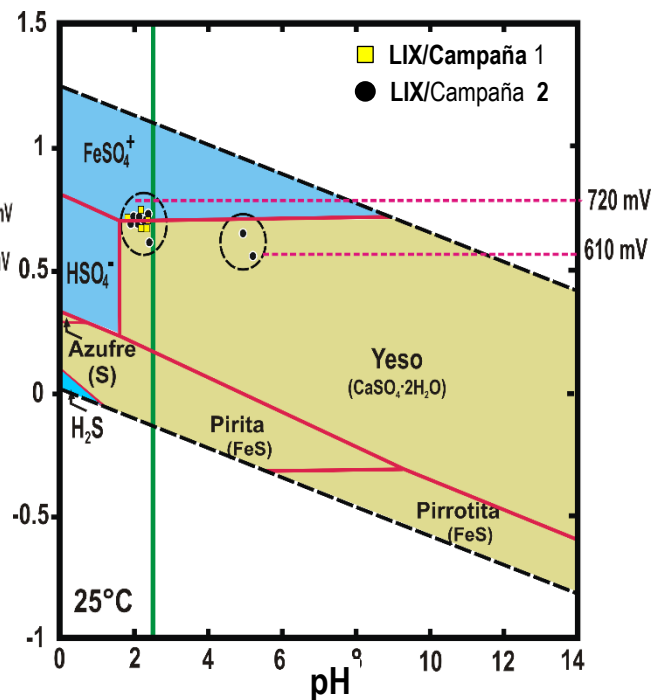


Figura 77. El diagrama de Eh-pH para el sistema S-Ca-Fe-H₂O ($p=1.013$ bar, actividades $\text{SO}_4^{2-}=10^{-3.383}$, $\text{Ca}^{2+}=10^{-1.390}$, $\text{Zn}^{2+}=10^{-1.913}$)

6.3. Índice de saturación (IS) en muestras líquidas de CSP.

En la Figura 78 y para las condiciones de cada una de las muestras de agua de lluvia (LL-1), DAM del RPV (LIX-1 a LIX-5) y agua subterránea (OW-1 a OW-5), se realizó una modelación para establecer el índice de saturación ($\log Q/K$), de cada una de las fases minerales de interés. Para estos tres grupos de muestras líquidas destacan las siguientes fases minerales basados en el índice de saturación (IS, $\log Q/K$), datos en el anexo 15; relacionando aquellas que están precipitadas cuando $IS > 1$, las que están en equilibrio $IS = 1$ y las que son solubles (no precipitan) $IS < 1$.

En el agua subterránea, se observa el siguiente comportamiento:

- Los óxidos constituyen el principal grupo de fases minerales que tienden a precipitar ($IS > 1$).
- Los carbonatos son las fases minerales que tienden al equilibrio ($IS \pm 1$).
- En OW-1 y OW-2, se tiene el siguiente patrón con un IS (de mayor a menor); hematita (Id.13, Fe_2O_3) > Ferrita de Zinc (Id. 11, $ZnFe_2O_4$) > goethita (Id.12, $FeOOH$) > ferrita cálcica (Id. 10, $CaFe_2O_4$).
- En los pozos OW-3 OW-4 y OW-5 se observa además que; calcita (Id 1, $CaCO_3$) > dolomita (Id. 2, $CaMgCO_3$)

Mientras que en el DAM del RPV para un pH promedio de 2.3, se favorece la precipitación ($IS > 1$) de la hematita (Id 13, Fe_2O_3) > goethita (Id. 12, $FeOOH$) > potasiojarosita (Id. 15, $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) tal y como se predice en los diagramas de Eh-pH (Figura 75).

La presencia de otros minerales que son importantes los procesos de solubilidad y precipitación asociados al RPV, DAM y el entorno geológico (unidades litológicas). Son aquellos, que por su condición metaestable tienden al equilibrio ($IS \pm 1$) como la anglesita (Id. 7, $PbSO_4$), ausente en agua de lluvia (LL), cercano a precipitar $IS = 0.06$ en el DAM (LIX-1 a LIX-5) y en agua subterránea (OW-3, OW-4 Y OW-5) $IS > 1$. Los arseniatos metálicos $M^+(AsO_4)_{2(c)}$: $IS > 10$ en los tres compartimentos analizados. Un mineral por su importancia en la interacción en el sistema del DAM es el yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), presentado valores de IS desde 0.0039, 0.08 y 1 (en equilibrio) tal y como se predice en los diagramas de Eh-pH (Figura 77).

Los resultados anteriores indican que el yeso en los lixiviados está sobresaturado y se confirma con la presencia de yeso detectada por DRX de los residuos que provienen del mismo sitio; la saturación de yeso controla la concentración de sulfatos en el agua tal y como lo han observado otros autores (Romero et al., 2007; Huisamen y Wolkersdorfer, 2016).

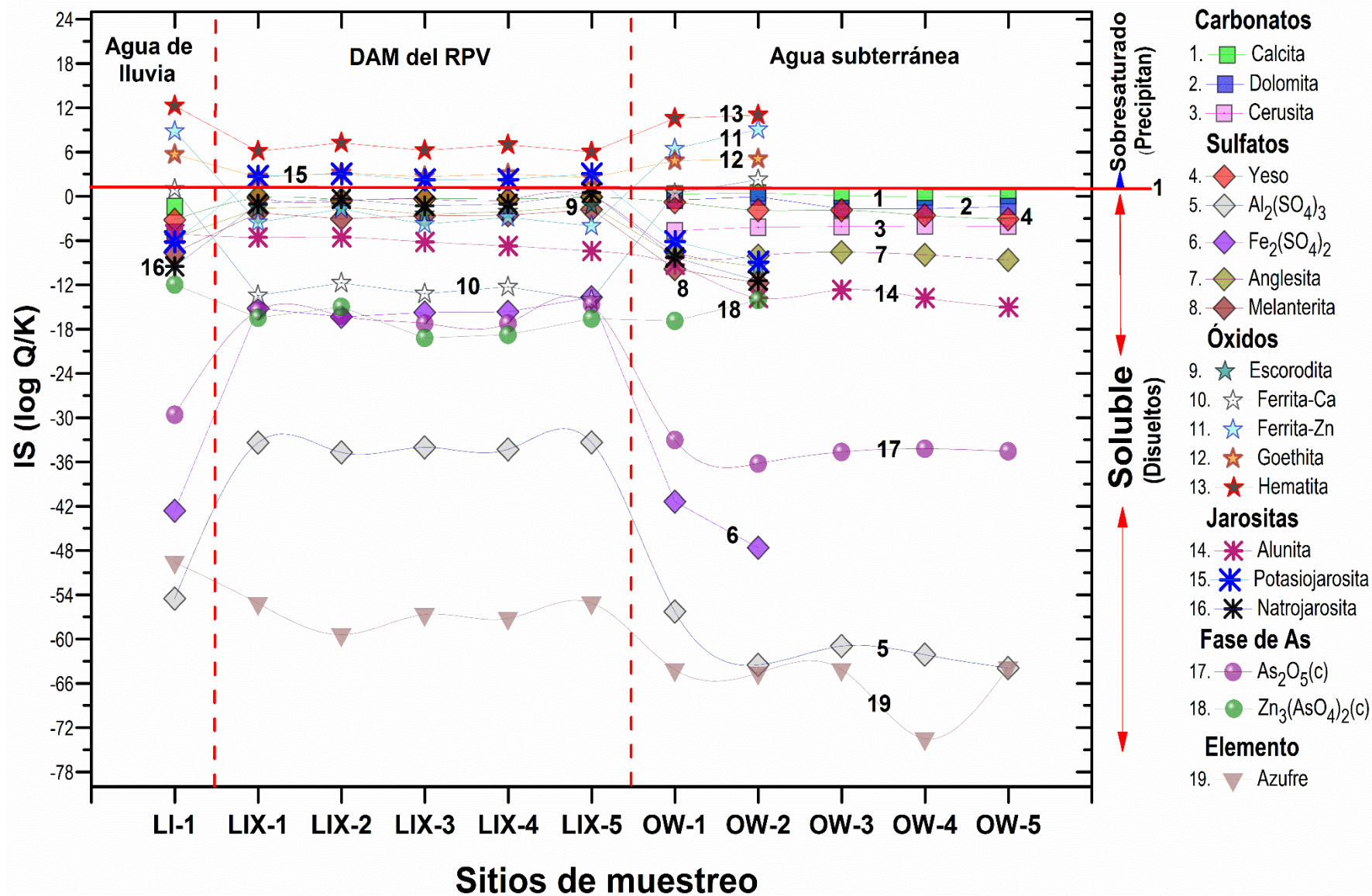


Figura 78. Índice de saturación de fases minerales en agua de lluvia, DAM del RPV y agua subterránea.

6.4. Procesos de atenuación.

Para entender la evolución geoquímica en el sistema que interviene en la movilidad de los EPT, se llevó a cabo una simulación en el GWB-11, en la que se modelaron factores que influyen en la disolución-precipitación a través de procesos de atenuación por: i) Agua de lluvia, ii) Calcita y iii) Evaporación.

6.4.1. Atenuación por agua de lluvia.

Para el modelo de atenuación, fue necesario realizar pruebas de disolución del RPV con agua de lluvia (LL/SP1) y pruebas de disolución con muestra de DAM diluido (LL/LIX-5). Asimismo, se evaluó el efecto de la relación S/L para lo cual se realizaron pruebas para diferentes relaciones en las cuales la masa de sólido se mantuvo en 1 g y el volumen de líquido varió de 1 a 1000 mL (Figura 79); El pH inicial de ambos sistemas acuosos fue de 2.5 y alcanzó un valor de 6 y 4.9, respectivamente, para una relación en volumen de 1:1000.

Este comportamiento demuestra el efecto de dilución con agua de lluvia. De manera similar se puede producir un efecto de atenuación natural de un lixiviado con agua de río (Berger et al., 2000).

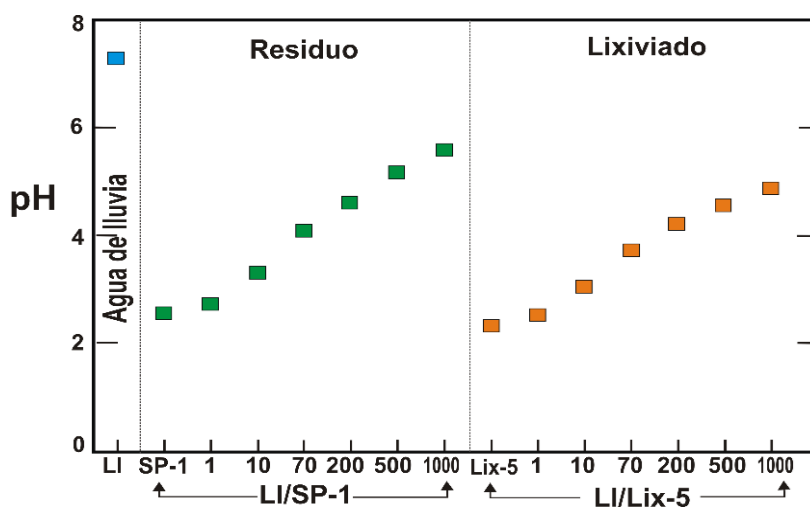


Figura 79. Aumento en el pH al cambiar la relación de la mezcla agua de lluvia-lixiviado (LL/2S) o lluvia-DAM (LL/4R).

En el Anexo 13 se reportan los resultados de análisis químico de los procesos de atenuación descritos en esta sección.

6.4.2. Atenuación por calcita.

Tanto el lixiviado del residuo (SP-1) como el DAM (LIX-5), ambos cercanos espacialmente entre sí, reaccionaron con 4 g de calcita, cantidad propuesta en el patrón de reacción, lo que derivó en un incremento del pH del sistema acuoso, como se observa en la Figura 80. Para la muestra SP-1 (Figuras 80a) el incremento fue de 2.5 a 8.7 y para la muestra LIX-5 (Figura 80c) de 2.3 a 6.2.

Los cambios de pH coinciden con la precipitación de las fases minerales secundarias, principalmente hidróxidos metálicos, que se muestran en los gráficos de índice de saturación mineral, Log Q/K, (Figuras 80b y d), en donde se observa que las fases minerales sobresaturadas ($Q/K > 1$) que precipitarían en el agua, serían gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y alunita ($\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$), smithsonita (ZnCO_3) y arseniato de zinc ($\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$). De acuerdo con la caracterización realizada únicamente se observó formación de gibbsita, anglesita, smithsonita y alunita

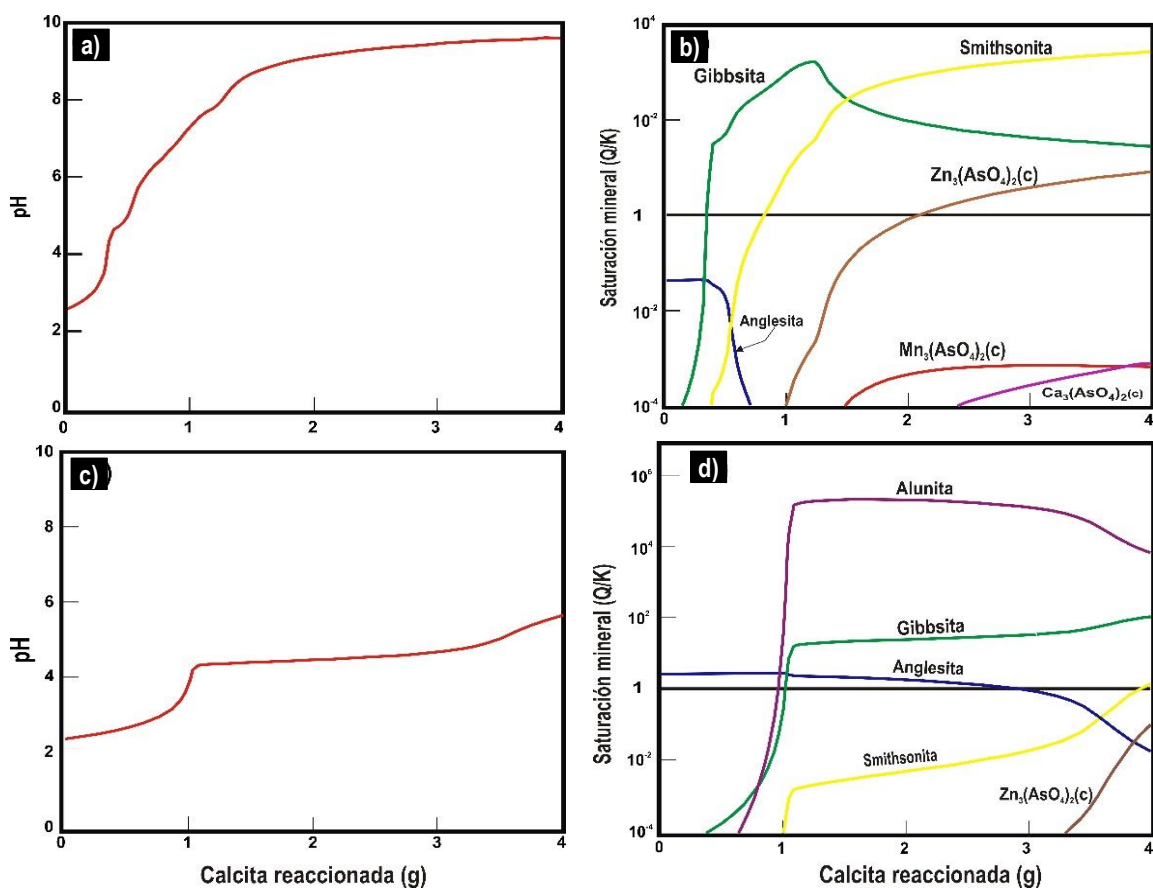


Figura 80. Relación del pH y saturación mineral en función de la cantidad de calcita. (a) y (b) Para lixiviado del RPV (SP-1) y (c), (d) para el DAM (LIX-5),

En el DAM se precipitan a la vez carbonatos, arseniatos, sulfatos e hidróxidos metálicos. La precipitación de alunita en el agua es consecuencia de la presencia por SO_4^{2-} , Al^{3+} , K^+ principalmente provenientes de la disolución de los sulfuros y feldespatos del RPV bajo

condiciones de pH ácido (2.5), caso similar a la potasiojarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), plumbojarosita ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$) e hidroniojarosita ($(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) que son mineral estables capaces de inmovilizar algunos de los metales liberados en el DAM. Sin embargo en condiciones de pH >2.5 , las jarositas se vuelven inestable y liberar metales al agua en forma de arseniatos de Ca, Zn y Mn (Lottermoser, 2007).

6.4.3. Atenuación por evaporación (dsecación).

Las muestras; SP-1 (Lixiviado del RPV) y LIX-5 (DAM) siguiendo un patrón de evaporación, se redujo su volumen de agua de 1000 mL a 1 mL, forzando la precipitación de fases minerales secundarias (Figura 81).

En el proceso de evaporación se precipitan diversas fases minerales, para el extracto (SP-1) los minerales fueron yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anglesita (PbSO_4) y cuarzo (SiO_2), mientras que para el DAM se obtuvo melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cuarzo (SiO_2), mercalita (KHSO_4) y anglesita (PbSO_4).

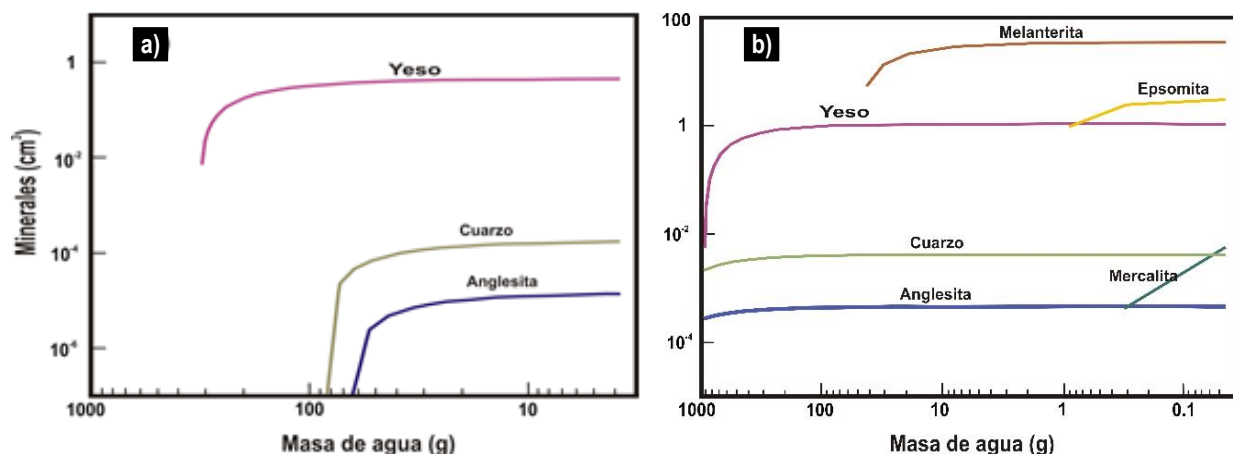


Figura 81. Precipitación de fases minerales al evaporarse agua con una reducción de volumen de 1000 veces. a) En el lixiviado del RPV (SP-1) y b) En el DAM (LIX-5)

La variedad y cantidad de fases minerales precipitadas es dos veces mayor en el DAM que en el lixiviado del residuo. Debido a las altas concentraciones de los constituyentes en el DAM (LIX-5; 14457 mg/L de SO_4^{2-} , 3009 mg/L de Fe, 1.89 mg/L de Pb y 552.76 mg/L de Ca).

Mientras que, en la muestra sólida de la prueba de extracción, los valores son más bajos (SP-1; 3900 mg/L de SO_4^{2-} , 145 mg/L de Fe, 0.06 mg/L de Pb y 238.9 mg/L de Ca).

Cuando la oxidación de sulfuros se combina con evaporación puede generar un drenaje excesivamente ácido con altas concentraciones de sustancias disueltas, que precipitan cuando la

muestra acuosa pierde agua. La precipitación de fases secundarias como la anglesita alrededor de la galena formado una “costra” es una evidencia de que se favorece la atenuación de Pb, en ambientes de DAM.

La formación de fases minerales secundarias constituidas de Fe y/o SO_4^{2-} como el yeso, melanterita, epsomita y mercurita, son potenciales fijadores de EPT y Zn por su capacidad de adsorción (Huisamen y Wolkersdorfer, 2016).

En los recorridos de campo se observaron en el área de estudio, posterior a eventos de lluvia la presencia de acumulación de lixiviados “charcos” de coloración ocre característica de DAM, así como también, en los mismos sitios especialmente en épocas de intenso calor, costras de residuos (*hardpans*) y en puntos específicos la formación de intercrecimiento de nuevas fases minerales (*eflorecencia*) que se forman por procesos de evaporación como también lo han reportado Meima et al., 2007.

Por último, se observa que los procesos de disolución y precipitación de fases minerales en cada sistema acuoso son completamente diferentes; en el extracto acuoso de sedimento de arroyo se disuelve calcita y en menor proporción yeso, en el extracto acuoso de las pruebas del RPV se disuelven sulfatos, principalmente de calcio y plomo, mientras que en el lixiviado se alcanza un equilibrio de disolución-precipitación de sulfatos de calcio y plomo, se disuelven sulfatos de hierro y se precipitan arseniatos metálicos

6.5. Relación isotópica ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}}$) entre el RPV–DAM–agua subterránea.

La evaluación ambiental a través del análisis isotópico de un sitio expuesto a actividad minera es una herramienta que aporta al entendimiento de los procesos que controlan la introducción de EPT a cuerpos de agua superficial y subterránea (Dótor et al., 2014).

Específicamente, analizar isotopos estables como $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}}$ ayuda a identificar la relación del efecto entre el RPV compuestos por sulfuros (generadores de DAM) y los diferentes receptores en sitios de actividad minera (ejemplo; sedimentos en el arroyo, agua superficial y agua subterránea).

La procedencia del azufre puede ser identificada determinando las relaciones ^{34}S de sulfuros y ^{18}O en sulfatos, además ayuda a exhibir procesos de oxidación o reducción en los minerales de los cuales se deriva el azufre (Dótor et al., 2014; Ryu et al., 2006; Hubbard et al., 2009) y así conocer los mecanismos de transporte de los EPT (As, Cd y Pb) y Zn en la microcuenca de CSP.

Para lo anterior, se utilizó como referencia la información de diferentes investigadores que han reportado distintos intervalos isotópicos, en la Tabla 50, se presenta un resumen de esta información.

Tabla 50. Valores de $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$, reportados por diferentes investigadores.

Azufre en:		$\delta^{34}\text{S}\text{‰}$	Observaciones	Referencia
Pirita (FeS_2)		+12 a +16,	Fase mineral de origen clástico y reporta tres intervalos.	Rollinson, (1993)
		+3 a -3		
Sulfuros		-10 a -17		
		-20 a 0	---	Internacional
Pirita sedimentaria		-0 a ± 16	Valores en un amplio rango	Clark y Fritz (1997)
Oxidación en sulfuros		-6.7 a +1.7	Fase minerales primarias	Seal, (2006)
Esfalerita (Fe,ZnS)	Vetas	0 a 3.2	Sulfuros primarios, de origen en yacimientos hidrotermales. Municipio de Taxco, Gro.	Camprubí et al., 2006
	Mantos	-4.3 a -0.7		
Pirita (FeS_2)	Vetas	-4 a 0.9		
	Mantos	-1.4 a 5.5		
Galena (PbS)	Mantos	-1.4 a 5.5		
Anhidrita (CaSO_4)		15 a 15.3	Mineral colectado de la Formación geológica "Morelos", Municipio de Taxco, Gro.	Nacional
Sulfatos (SO_4^{2+})	Lluvia	-5.4 a -0.6	Muestras de agua provenientes de ríos (Taxco y Cacalotenango, Municipio de Taxco, Gro.	Dótor et al, 2014
	Sequia	-6.8 a 2.2		

De los resultados anteriores, y al margen de la variabilidad que presentan en el $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$, se pueden clasificar en tres grupos:

- El primero; todos los valores son obtenidos por estudios en otros países. Estos representan a una variedad de muestras y orígenes distintos: pirita, pirita sedimentaria, sulfuros y oxidación de sulfuros. Los valores van en un rango de -20 a +16, estos valores corresponde a un rango amplio por lo tanto son un inconveniente al tomarlos como referencia.
- El segundo; es un estudio en el ámbito nacional (localidad de Taxco, Guerrero). Tiene un propósito específico, ya que representa la génesis de ocurrencia de los minerales asociados a un yacimiento hidrotermal y minerales específicos (sulfuros). Los valores van en un rango de -4.3 a +5 - 5. Además, aportó datos de la anhidrita (sulfato), mineral primario con valores entre 15 a 15.3.
- El tercero; involucra un intervalo de valores dirigido a sulfatos. Aunque su propósito, es la investigación isotópica en sulfatos en la fase líquida (lluvia y agua de río). Esto representa la

liberación de sulfatos de la actividad minera a un cuerpo de agua. Los valores van en un rango de -6.8 a +2.2.

Derivado de lo anterior, los estudios realizados en el ámbito nacional tienen una mayor referencia para establecer una comparación con los resultados de la investigación isotópica en la actividad minera de CSP.

Los valores isotópicos son convenientes como una forma de verificación de que la fuente de azufre proviene de la oxidación de los sulfuros primarios (pirita, esfalerita, galena), siempre y cuando, los valores isotópicos sean de muestras provenientes del mismo yacimiento mineral que dio origen a los residuos objeto de la investigación. Siendo este un valioso instrumento de referencia que permite asociar los diferentes procesos de intemperismo y erosión de material particulado (entre los residuos y la cuenca), que evidencia los procesos de movilidad (química) y dispersión (física) en sitios sometidos a actividad minera y de esta manera validar el posible impacto ambiental.

En el Anexo 17, se detallan los resultados que son analizados en esta sección; i) Inventario de muestras, ii) Muestras principales por su relación a la fuente de EPT (RPV) y pozos cercanos, iii) Muestras de agua superficial en la microcuenca CSP y iv) Muestras de pozos de agua subterránea en el Valle de San Luis Potosí.

Es importante mencionar los valores de $\delta^{34}\text{S}$ (-2.25 ‰) y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}}$ (-4.27 ‰) correspondientes al pozo de monitoreo OW-1, estos datos destacan en relación a los obtenidos en los otros pozos que van desde 9.84 a 11.07 ‰, ya que estos datos se relacionaran con los obtenidos en fases minerales, precipitados del DAM y soluciones de lixiviados con el objetivo de establecer su relación inherente al efecto entre las reacciones geoquímicas del RPV y el agua subterránea.

Los resultados del isótopo de azufre ($\delta^{34}\text{S}$ ‰) correspondientes a dos muestras de DAM (LIX-4 y LIX-5) y agua subterránea (OW-1) cuyos valores van de -1.08 a -2.55, indican la factibilidad de que el SO_4^{2-} constituyente del DAM, provenga de la oxidación de sulfuros primarios del RPV. Lo anterior, de acuerdo a los valores obtenidos por Dótor et al., 2014 (Tabla 50).

La Figura 82, presenta la relación de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ con respecto a los sitios muestreados, que se identifican en tres conjuntos de datos denominados G-1, G-2 y G-3. La agrupación bien definida de cada conjunto, confirma el origen de cada uno de ellos.

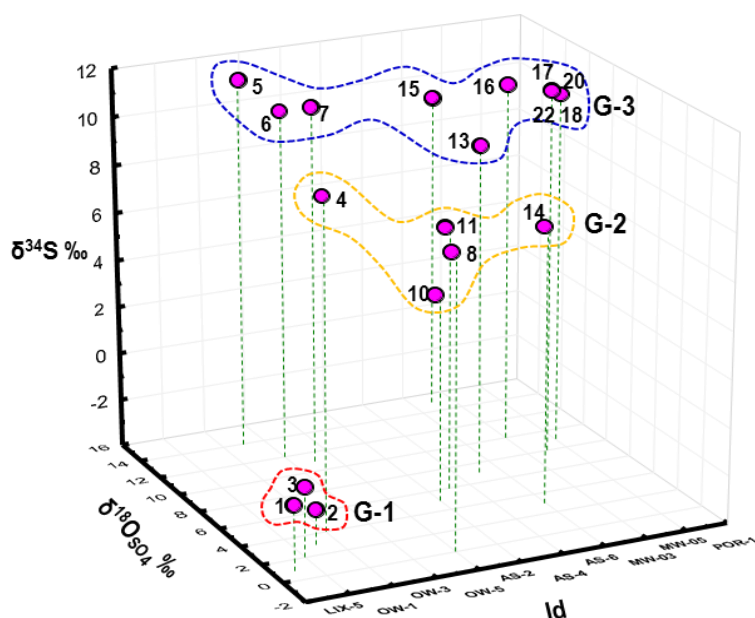
Las muestras del G-1 (1, 2 y 3) se componen de muestras del DAM del RPV (Lix-5 y Lix-3) con valores $\delta^{34}\text{S}$ de -1.29 ‰ y -1.08 ‰ respectivamente, así como también una muestra del pozo de

monitoreo más cercano (OW-1, valores de -2.55‰) y para el caso del $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ en los tres sitios los valores van de 1 a 3‰ .

Los resultados anteriores fueron isotópicamente ligeros (δ negativos) reforzando la relación directa entre el lixiviado del RPV (concentraciones elevadas de sulfatos disueltos) y el pozo del agua subterránea del acuífero libre (colgado) aledaño al arroyo principal.

Las muestras del G-2 (4, 8, 10, 11 y 14) corresponden principalmente al agua superficial acumulada dentro de la microcuenca a través de presas y/o bordos. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ van desde 4.75 a 9.76‰ (AS-1, AS-3 y AS-4) y para el caso del $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ los valores van de 0 a 6‰ , en estos grupos se encuentran dos pozos de observación (OW-2 y MW-1) localizados en el acuífero libre. Los resultados se pueden considerar valores isotópicos intermedios, que tienen un origen reciente ya que se asocia al agua de lluvia y su acumulación por escurrimientos en la superficie de terreno en la microcuenca CSP. En el Anexo 14 se presentan los resultados fisicoquímicos del agua superficial.

Las muestras del G-3 (5, 6, 7, 13, 15, 16, 17, 18, 20 y 22) corresponden principalmente al agua subterránea de pozos profundos fuera de la microcuenca. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ van desde 9.32 a 11.34‰ (OW-3, OW-4, OW-5, AS-6, MW-3, MW-4, MW-5, MW-6, GSP-2 Y GSF-4), y para el caso del $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ los valores van de 7 a 15‰ . Los resultados se pueden considerar valores isotópicos altos se asocian a condiciones de flujos regionales (agua con larga trayectoria y alto tiempo de residencia en contacto con el subsuelo).



Gpos.	Características
G-1	Fuente de EPT lixiviados o DAM en el RPV (1) y arroyo SP (2). Pozo de observación (3), aprovechamiento más cercano al DAM ± 1.2 km).
G-2	Agua superficial acumulamiento de lluvia y escurrimientos en la MCSP (4, 8, 10, 11).
G-3	Aprovechamiento de agua subterránea (pozos de observación y monitoreo) acuífero libre (5, 6 y 7 a una distancia de 1.3 a 4.0 km y profundo (15, 16, 17, 18, 20 y 22 a una distancia >4.0 km y < 12 km).

Figura 82. Relación de $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ y puntos de muestreo; Lixiviados, agua superficial y agua subterránea (acuífero libre y profundo) en el área de estudio.

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos forman un conjunto relativamente homogéneo para cada uno de los grupos identificados, con un valor medio total situado en $+8.3\text{‰} \pm 0.66\text{‰}$. No obstante, a esta información obtenida, se realizó un muestreo con un mayor alcance que permitiera tener un panorama local y regional del comportamiento isotópico del azufre 34 en sus diferentes sitios (fuentes y receptoras) (Tabla 51).

El objetivo fue obtener valores que representaran el $\delta^{34}\text{S}$ a partir de: un mineral primario (pirita), mineral secundario (copiapita), precipitado del drenaje ácido (sedimento), pozos de agua subterránea (acuífero superficial y profundo), sulfato de calcio de origen antrópico (subproducto de un proceso industrial) muestras minerales de rocas (azufre, yeso y anhidrita de la Formación Guaxcamá), fueron analizados, comparados y representados de acuerdo con la metodología propuesta por Krouse (1980).

Tabla 51. Resultados de $\delta^{34}\text{S}$ en diferentes fuentes antrópicas y naturales.

Ocurrencia en el sistema	No	Id	Matriz	n	Fuente	Isótopo		Sitio de muestreo
						$\delta^{34}\text{S}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}}$	
Aportadores EPT	1	RPV-1	Pirita	1	Mineral primario	0.65	-	Residuo RPV-1
	2	RPV-2	Copiapita	1	Mineral secundario	-0.37	1.65	Residuo RPV-2
Receptores intermedios	3	Lix-1 a Lix-5	DAM		Lixiviado	-1.27	-1.80	Cauce arroyo San Pedro
	4	Pr-7 y Pr-9	Sedimentos DA	2	Precipitado Lix.	-1.15	-0.24	Precipitado "Lodo" del LIX-3 y LIX-4a
	5	Pr-10	Eflorescencia	1	Precipitado Lixiviados por evaporación.	-1.07	2.13	Eflorescencia próxima al punto LIX-4 y 5
Receptores finales	6	OW-1	agua subterránea	5	acuífero libre "Colgado"	-2.24	-4.22	Pozo de monitoreo, microcuenca CSP.
	7	OW-2	agua subterránea	3	acuífero libre "Colgado"	9.84	-	Pozo de monitoreo
	8	OW-3	agua subterránea	2	Acuífero profundo	11.01	14.00	Pozo de servicios
	9	OW-4	agua subterránea	2	Acuífero profundo	11.07	12.00	Pozo de servicios (abanico aluvial), descarga de la microcuenca CSP y Cuesta de Campa.
	10	OW-5	agua subterránea	1	Acuífero profundo	10.96	11.00	Pozo agua consumo comunidad Valle de SLP
Referencia antropogénica	11	IQM-2	CaSO ₄	1	Antrópico (subproducto)	5.78	11.62	Residuos de proceso, zona urbana de SLP
Referencias naturales	12	G-1 y G-5	Yeso	1	Formación Guaxcamá	17.43	-	Formación Guaxcamá, Municipio de Villa Juárez, SLP
	13	G-3 y G-4	Azufre	2	Mina Guaxcamá	5.07	-	Mina Guaxcamá
	14	B1 y B2	Yeso	1	Mina la Borrega	15.78	13.26	Mina La Borrega
	15	G-2 y G-7	Agua ácida	2	Agua de mina Guaxcama	12.48	6.65	Drenaje de mina (efluente natural)

La Figura 83 ilustra la distribución de los resultados del isótopo $\delta^{34}\text{S}$ y su comparación con dos trabajos, que fueron realizados en el municipio de Taxco, Guerrero. El primero por Camprubi et al., (2006), quien reportó sulfuros primarios (pirita, esfalerita y galena) de origen en yacimiento hidrotermales. Los rangos de valores van de -5.5 a 5.9 ‰, así como una muestra de anhidrita de 15 a 15.3 ‰.

El segundo por Dótor et al., (2014), en muestras de agua provenientes de los ríos Taxco y Cacalotenango, asociados a actividad minera. Sus valores están relacionados al factor de temporalidad; en sequías van de -6.8 a 2.2 ‰ y en lluvias de -5.4 a -0.6 ‰.

Estos valores son comparados con los resultados obtenidos en esta investigación y se observa que hay similitud con las investigaciones de Camprubi y Dotor.

Es importante mencionar que los valores del $\delta^{34}\text{S}$ muestran una tendencia que refleja las interacciones consecutivas del RPV con los diferentes receptores de EPT, Zn y otros elementos (ej. Fe, Ca, Mn), es decir, va en incremento. Lo anterior, establece una relación directa del efecto del DAM al agua subterránea. Una descripción de los valores del $\delta^{34}\text{S}$ se muestra a continuación:

- RPV; matrices sólidas de pirita=0.65‰ y copiapita= -0.37 ‰.
- Receptores intermedios (DAM; LIX-1 a 5 y sedimentos en el arroyo; Pr 7-9-10 = -1.07 a -1.27 ‰), y.
- Receptores finales; agua subterránea en la microcuenca; OW-1= -2.44 ‰

Dentro de los receptores finales existen grupos adicionales de pozos, uno de ellos localizado dentro de la misma microcuenca (OW-2=9.84 ‰) y otros cercanos a la microcuenca (MW-1 a MW-6 en un rango de 7.54-11.28 ‰), así como grupos cercanos al arroyo CSP que está en el valle de SLP; (OW-3, OW-4 y OW-5; con un rango de 10.65 a 11.34‰). Por último, grupos que se encuentran en el valle de SLP alejados de la microcuenca CSP (POR-1, OPS-2, LE-3, GLF-4, FLF-5 y NL-6, con un rango de 8.75 a 10.75 ‰).

Por otro lado, las muestras de agua superficial identificadas como AS-1 a AS-5, tienen valores en el rango de 4.9 a 9.8 ‰, muy próximas a los valores del agua subterránea (pozo profundo en la microcuenca y aledaños) que está en el rango de 7.11 a 11.28 ‰.

Los valores del $\delta^{34}\text{S}$ ‰ indican la evolución geoquímica de flujo subterráneo de tal manera que, lo anterior es congruente con los resultados obtenidos por los datos de hidrogeoquímica (diagramas de Stiff y Piper, sección 6.1.3).

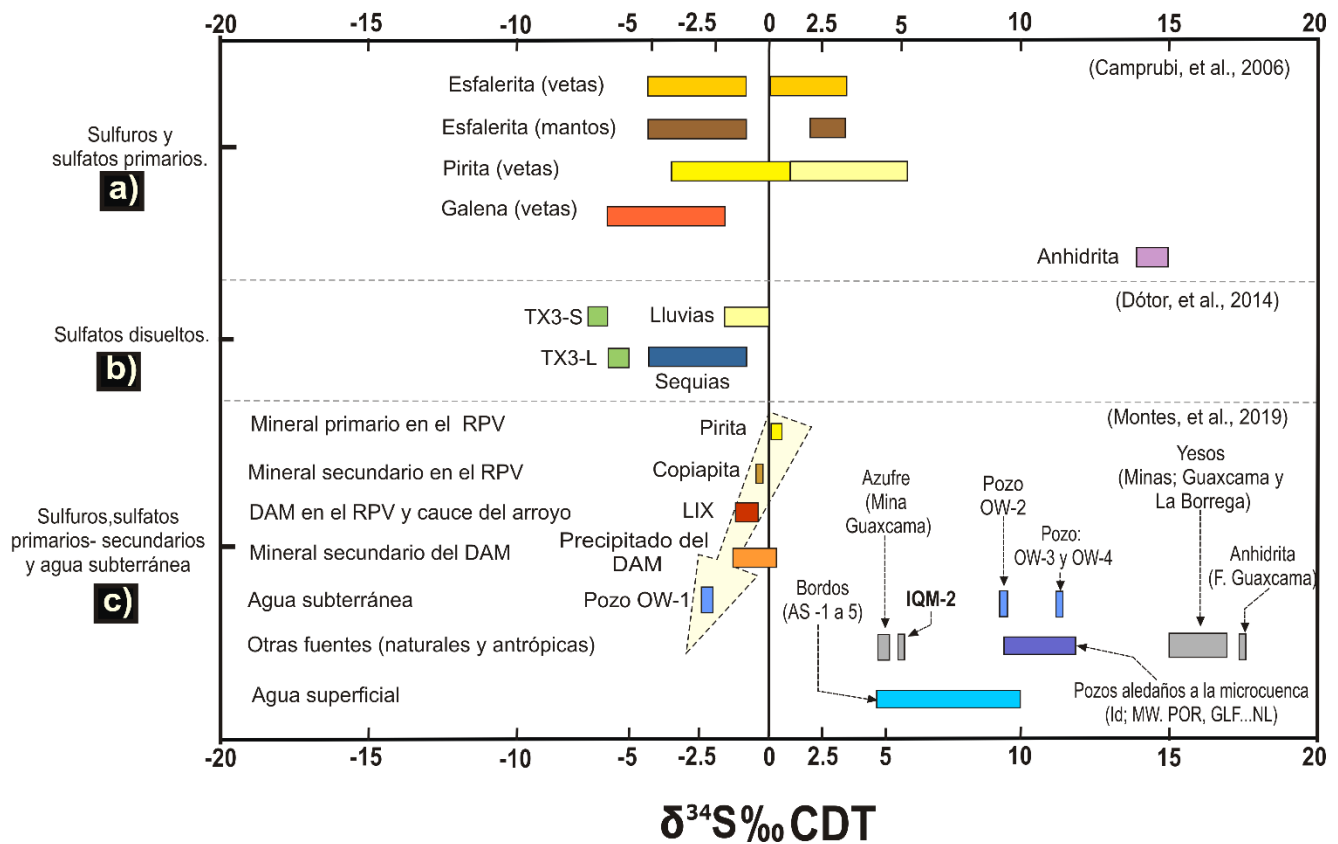


Figura 83. Comparativo de los resultados de isotopos del azufre 34 (‰) con diferentes estudios. (a) Sulfuros y sulfatos primarios en el distrito minero de Taxco, Gro. (b) Sulfatos disueltos distrito minero de Taxco, Gro., y (c) Diferentes fases minerales (primario y secundario), naturales y antrópicas, así como, agua subterránea (resultados de esta investigación).

Los resultados de las diferentes matrices analizadas a partir de la pirita confirman la oxidación supergénica de los sulfuros que produce un fraccionamiento nulo o despreciable.

Por otra parte, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ obtenidos para los sulfatos, entre +0.64 y 2.5‰, señalan la existencia de una vinculación directa entre la composición isotópica de los iones SO_4^{2-} y el área de muestreo, evidenciando una relación entre la composición isotópica de los minerales, las aguas locales, así como los mecanismos y ambientes de oxidación de la pirita (Dótor, 2014; Toran y Harris, 1989; Taylor y Wheeler, 1994).

No obstante, los sucesivos procesos de disolución y re-precipitación a los que se ven sometidos estos minerales, junto con las variaciones estacionales en las aguas meteóricas.

Las variaciones de isótopos de azufre en los sedimentos reflejan un registro de los procesos primarios (singenético) y secundarios (diagenéticos) (Jorgenson et al. 2004). Para un rango dado de los valores de los isótopos de azufre, el valor de $\delta^{34}\text{S}$ de 0.68 para pirita, refleja un estado inicial que representa la condición del RPV, mientras valores de $\delta^{34}\text{S}$ negativos reflejan el impacto y consecuente formación de fases secundarias que están en línea con el ciclo oxidativo del azufre.

6.6. Modelo hidrogeoquímico conceptual.

A partir de los trabajos realizados en el área de estudio por diferentes empresas como GEOTEM INGENIERIA (2016) y MSX (2015) que involucran: Geología superficial, descripciones de barrenos exploratorios, secciones geofísicas (Técnica transitoria electromagnéticas “TEM”) y secciones geológicas, se estableció un perfil geológico del subsuelo (Rivera-Armendáriz, 2016).

Con la información hidrogeológica, química e isotópica de los diferentes aprovechamientos hídricos, se realizó modelado geoquímico e hidrogeoquímico en los cuales se representaron los diferentes sistemas de flujo del agua subterránea entre la microcuenca de CSP y la porción oriente (abanico aluvial circunscrito a la descarga del arroyo SP) en el valle de San Luis Potosí.

Se elaboró un modelo hidrogeoquímico basado en la correlación del RPV (EPT y Zn) y el agua subterránea considerando los flujos locales que se mueven a través del cauce principal del arroyo y material granular.

6.6.1. Correlación entre los EPT, Zn y el agua subterránea.

El impacto del contenido total de EPT (As, Cd, Pb y Zn) y otros elementos importantes (Ca, Fe, Mn y Sr) en el acuífero encaramado (cationes y aniones) está directamente relacionado con la mineralogía del RPV y de los sedimentos de arroyo (ver, sección 4.3), lo cual se comprobó con resultados de pruebas de movilidad (ESS, ver sección 5.4).

Las precipitaciones en el sitio generan DAM y los procesos de infiltración a lo largo de las vías preferenciales (zonas de alta conductividad hidráulica en los sedimentos y fracturas del arroyo) promueven la disolución de las fases minerales (copiapita, goethita, coronadita y arsenolita).

Estas reacciones permiten la neutralización de DAM y los procesos de atenuación debido a la formación de jarositas (Figura 57, sección 5.4.) y otros óxidos (Tabla 43, sección 5.2.); estos precipitados producen sitios de adsorción adecuados para el arsénico y parte del plomo.

Las condiciones alcalinas promueven la adsorción de cadmio en partículas y, por lo tanto, disminuyen su movilidad. Todas estas interpretaciones son confirmadas por las concentraciones medidas de EPT en los sedimentos y los resultados de las fracciones F2, F3 y F4 en pruebas de ESS (63 %, 23 % y 24 % de Cd en F2, F3 y F4, respectivamente; 18 %, 10 % y 17 % de Pb en F2, F3 y F4, respectivamente).

El impacto de las infiltraciones en el acuífero zona saturada fue monitoreado por medio de un pozo de observación (OW-1, Tabla 49 en sección 6.1.3). Los sistemas de flujo de aguas

subterráneas locales e intermedias a lo largo de la corriente de San Pedro fueron monitoreados por los pozos en la microcuenca CSP y el Valle de San Luis Potosí (OW-2, OW-3, OW-4 y OW-5). Lo anterior, se representa en la Figura 84, en donde también se muestra la relación entre los acuíferos de la zona saturada somera y el profundo.

La dirección del flujo del agua subterránea en el plano horizontal concuerda con la pendiente topográfica del arroyo San Pedro; resultado de las mediciones de la cabeza hidráulica tomadas en varios pozos de observación (no se muestran) en el área.

Las concentraciones de sulfato y calcio, así como los valores de CE e índice de saturación (Log Q/K calculado usando el software Geochemical Workbench con la base de datos termo LLNL) para calcita (+0.315) y dolomita (+1.052), son indicadores efectivos de la atenuación del DAM por recarga de agua natural.

En acuíferos de carbonatos, especies de Mg^{+2} , Sr^{2+} y HCO_3^- disueltos en aguas subterráneas se pueden usar como indicadores relativos del tiempo de residencia (Edmunds et al., 1987); las concentraciones medidas para el pozo OW-1 son más altas que las de los pozos OW-2 a 5, lo que sugiere un mayor tiempo de residencia, sin embargo en este caso están representando la disolución incongruente de carbonatos con DAM y representan una recarga moderna. Este resultado también se ve respaldado por la baja concentración de Li (Tabla 51, sección 6.1.3.) y los valores de tritio (1 ± 0.16 TU) compatibles con la recarga moderna previamente reportados por Rivera-Armendariz (2016).

Los resultados muestran que a pesar de que Sr^{2+} , Mn^{2+} y B^{3+} muestran valores superiores a los valores de fondo, el impacto producido por la infiltración de DAM en la movilización de EPT está limitado por los procesos de atenuación, las concentraciones observadas para EPT están por debajo de los estándares internacionales de agua potable (EPA, 2009; WHO, 2011).

Los procesos de adsorción en la zona vadosa parecen ser eficientes para la atenuación de As y Cd; las condiciones aeróbicas ($D \approx 3 - 4$ mg/L) y oxidantes ($Eh \approx 350$ mV) favorecen la estabilidad de goethita (índice de saturación de 5.05, baja concentración de Fe disuelta), que son factores adicionales que contribuyen a la estabilización de As.

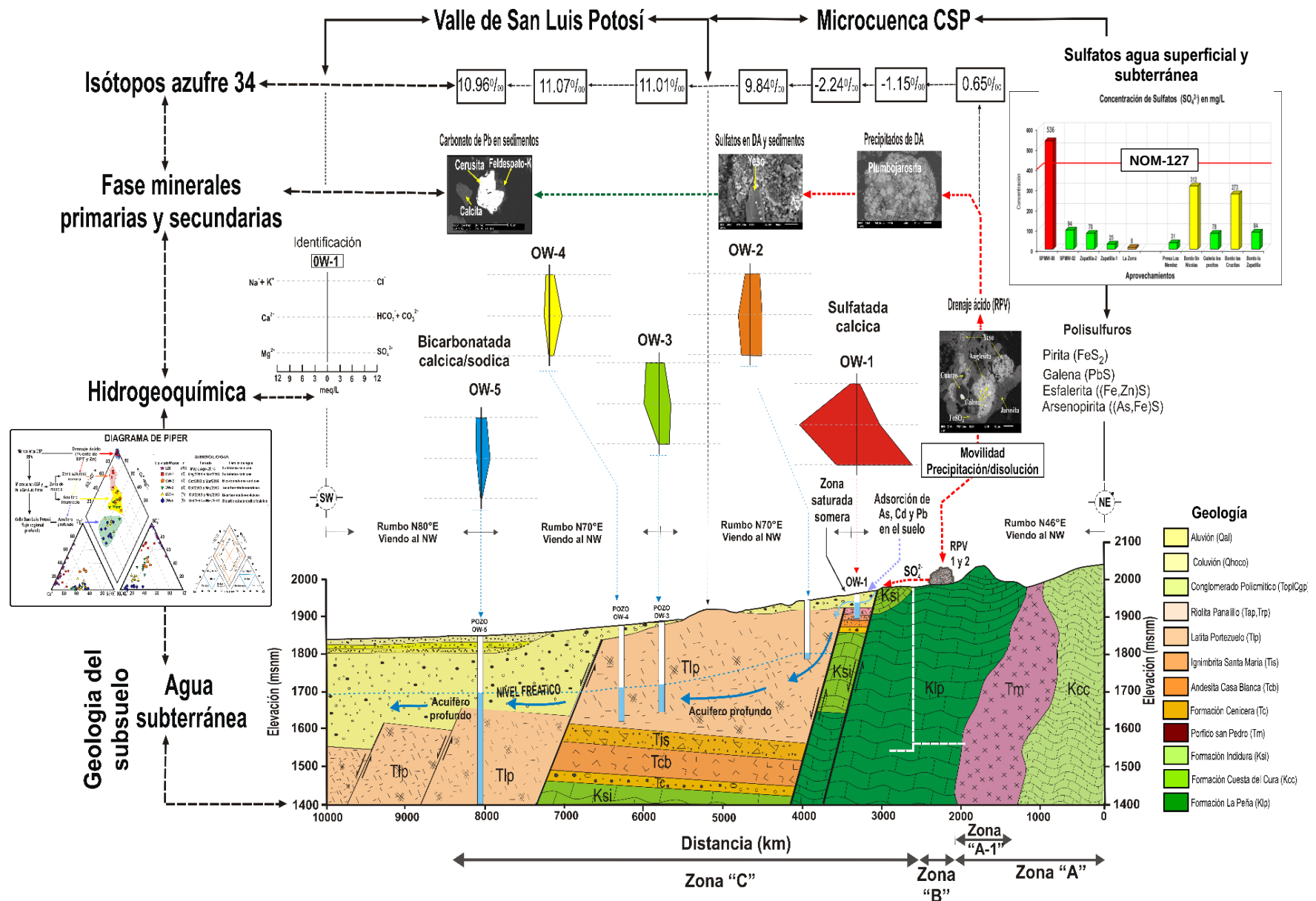


Figura 84. Modelo hidrogeoquímico conceptual de la microcuenca CSP y el valle de San Luis Potosí

La mayor concentración de As para OW-5 está vinculada a la interacción con las fuentes primarias geogénicas en las rocas volcánicas fracturadas (principalmente la matriz vítrea), además del tiempo de residencia y la profundidad de circulación de Banning, (2012), como lo demuestra la temperatura del agua y el tipo de agua.

Las concentraciones de Pb y Zn están por debajo de los estándares del agua potable, pero los valores muestran evidencia del impacto del DAM en el acuífero colgado (somero); no obstante, sobre la base del índice de saturación de cerusita (-4.28) y smithsonita (-2.15) las concentraciones de estos elementos podrían ser más altas.

Debido a las condiciones semiáridas, con pocos eventos de lluvia se puede producir una recarga natural y, por lo tanto, posibles condiciones para el impacto del agua subterránea debido a la infiltración de DAM. Esto explica, además, por qué se observa un mayor impacto en los sedimentos que en las aguas subterráneas.

Conclusiones y recomendaciones.

A partir de un estudio sistemático que involucró diferentes técnicas de análisis y caracterización, se evaluó el impacto ambiental producido por residuos mineros metalúrgicos antiguos, en sedimentos de arroyo y agua subterránea. La disolución de los minerales primarios (sulfuros, calcita y cuarzo) y secundarios (sulfatos, óxidos e hidróxidos) de interés geoquímico-ambiental, identificados en los antiguos residuos mineros y en sedimentos de arroyo generan DAM en condiciones de intemperismo. Encontrándose que, la recarga natural impactada por DAM, se identificó en la zona saturada somera (pozo, OW-1), indicado por la alta concentración de dureza total (650 mg/L CaCO_3) y de sulfato (536 mg/L), las cuales se encuentran por encima de los estándares del agua potable (NOM-127-SSA1-1994); 500 mg/L CaCO_3 y 400 mg/L , respectivamente.

La infiltración del DAM en la zona saturada somera (OW-1), en cuanto a las concentraciones de EPT relevantes, como As ($2.45 \text{ } \mu\text{g/L}$) y Cd ($<0.014 \text{ } \mu\text{g/L}$), estuvieron por debajo de los valores de fondo del pozo de referencia (pozo OW-5; As= $10.17 \text{ } \mu\text{g/L}$ y Pb= $0.06 \text{ } \mu\text{g/L}$), lo que indica que existen procesos de atenuación en la zona vadosa (mecanismos de adsorción, precipitación y/o co-precipitación) producidos por las reacciones de óxido-reducción de los sulfuros: ejem.; de pirita-esfalerita-galena a jarosita-yeso-anglesita o óxi-hidróxidos de Fe, entre otras.

Por otro parte, las concentraciones de Pb ($2.66 \text{ } \mu\text{g/L}$) y Zn ($65.33 \text{ } \mu\text{g/L}$) estuvieron por debajo de los estándares internacionales (WHO) de agua potable ($10 \text{ } \mu\text{g/L}$ y $5000 \text{ } \mu\text{g/L}$, respectivamente); sin embargo, sus concentraciones fueron más altas que las concentraciones de fondo (OW-5; $0.22 \text{ } \mu\text{g/L}$ y $1.82 \text{ } \mu\text{g/L}$, respectivamente), lo que indica que los procesos de atenuación no son tan efectivos como los observados con As y Cd.

Una caracterización mineralógica mostró que los carbonatos, sulfatos y sulfuros eran las principales fases minerales en los sedimentos, y también se identificaron cantidades menores de silicatos y óxidos. Lo cual es una evidencia en la evolución mineralógica por impacto del DAM.

La distribución espacial de As, Cd, Pb y Zn en la cuenca del Cerro de San Pedro es claramente el resultado de la interacción de las rocas y la hidrología con el RPV a lo largo del arroyo San Pedro. Las concentraciones totales de As, Cd, Pb y Zn se usaron como indicadores del impacto de la dispersión del RPV en los sedimentos. Elementos como Zn y Pb (6750 mg/kg y 7590 mg/kg , respectivamente) presentaron las concentraciones más altas, lo cual se correlacionó

con el contenido de partículas de sulfuro y fases secundarias (carbonatos y sulfatos) producidas por reacciones de DAM en los sedimentos de la corriente.

Las concentraciones de EPT en sedimentos a lo largo de la corriente principal del arroyo San Pedro, permitieron identificar tres zonas. La zona A, con los valores más bajos de As (110 mg/kg), Pb (679 mg/kg), Cd (0.50 mg/kg) y Zn (0.50 mg/kg). Mientras que la Zona B y A-1 con las mayores concentraciones (As 476 mg/kg, Pb 3606 mg/kg), Cd (9.53 mg/kg) y Zn (1397 mg/kg).

Debido a la dispersión de los contaminantes, aguas abajo a partir de la fuente, la zona C es la que exhibe valores altos; As (271 mg/kg), Pb (1903 mg/kg), Cd (6.51 mg/kg) y Zn (1498 mg/kg). Asimismo, dada la mineralogía del sitio que incluye minerales primarios como arsenopirita, galena y esfalerita, así como minerales secundarios como potasiojarosita, anglesita, cerusita y óxidos de hierro, se observó en los sedimentos una correlación significativa entre las concentraciones de As-Pb ($r^2=0.90$) y Cd-Zn ($r^2=0.86$)

Las pruebas de ESS mostraron que Cd y Zn tienen las movilidades más altas, particularmente por disolución de carbonatos y sulfatos, por reacciones de intercambio iónico y por disolución de óxidos. Aunque las pruebas ESS son útiles para determinar la posible movilización de elementos, particularmente EPT, en este caso, se demostró que estas pruebas no fueron definitivas para establecer los impactos ambientales en el agua.

Por lo que, el estudio se complementó con un análisis isotópico de las diferentes muestras sólidas y líquidas (pirita, copiapita, drenaje ácido, precipitado de drenaje ácido, agua superficial y agua subterránea) que permitieron evidenciar la evolución geoquímica del azufre proveniente de la oxidación de los sulfuros primarios del RPV. La relación entre ^{34}S , $^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ y los sitios de muestreo confirmaron movilidad química de los EPT debido a los factores de intemperismo y erosión de los residuos mineros antiguos (RPV).

Los isótopos de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, se revelaron como un instrumento valioso en la identificación de los procesos relacionados con el aporte y distribución de los EPT (ejem., el isótopo en los minerales; pirita=0.65‰, copiapita=-0.37‰ y otros como DAM=-1.5‰), hacia los cuerpos de agua (ejem., el $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ en el acuífero somero, OW-1=-2.24‰). De esta manera la relación de isótopos $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ constituye un fuerte elemento en la identificación de procesos ambientales en zonas contaminadas por residuos mineros, siempre y cuando se tenga un conocimiento de otras potenciales fuentes (naturales y/o antropogénicas) en el sitio. Así entonces, el isótopo $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, se convierte en un excelente marcador de la contaminación de sulfuros provenientes de la actividad minera.

Debido a las condiciones semiáridas, solo unos pocos eventos de lluvia producen una recarga natural y, por lo tanto, las posibles condiciones para el impacto del agua subterránea debido a la infiltración de DAM. Esta situación explica por qué se observa un mayor impacto en los sedimentos que en las aguas subterráneas.

Por lo tanto, las interacciones de RPV-DAM-sedimentos de arroyo, así como su contribución a la recarga natural de agua subterránea, son un ejemplo importante del impacto de los antiguos residuos mineros en la dispersión de contaminantes en un ambiente semiárido, como lo demuestran las concentraciones de EPT.

Teniendo en cuenta que sitios similares con operaciones de extracción de sulfuros en condiciones semiáridas con presencia de calizas se encuentran a lo largo de la Sierra Madre Oriental, los resultados de este estudio pueden ser útiles para comprender la movilidad de los EPT en sedimentos y agua.

Aunque se realizó una caracterización mineralógica basada en las técnicas convencionales más utilizadas (DRX y MEB) y menos costosas, para identificar los minerales primarios y secundarios en las diferentes matrices sólidas (RPV, precipitados del DAM y sedimentos de arroyo). Sin embargo, existen una serie de incógnitas respecto a la complejidad de los problemas mineralógicos y sus interacciones. Las cuales podrían ser resueltas con el uso de técnicas más avanzada (ej., emisión rayos X por partículas inducidas "Micro-PIXE", Espectrometría de masas de ion secundario "SIMS", Laser-Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry "LAICP-MS"), que permitirían profundizar con mayor detalle por ejemplo en el análisis de especies amorfas.

Se considera interesante investigar sobre aspectos relacionados con los mecanismos de movilidad de EPT, que ocurren a nivel micro y macro poro en la zona vadosa (ej. precipitación, co-precipitación, difusión), de tal forma que se integren otras variables a este tipo de estudio y permitan establecer modelos de transporte reactivo.

Solo con estas múltiples herramientas y una comprensión de sus interacciones se pueden hacer determinaciones confiables de la contaminación de los residuos mineros metalúrgicos a los sedimentos de arroyo y consecuencias a largo plazo en un ecosistema. Debido a que los cauces de los arroyos constituyen verdaderas vías de transporte de contaminantes (EPT) de una cuenca a otra. Los datos generados reflejan el comportamiento geoquímico ambiental de los EPT en una región semiárida, aportando información valiosa del impacto de los contaminantes, sin embargo, para establecer el alcance del nivel de impacto de la industria minera ante eventos de derrames de residuos mineros a los cauces de arroyo y/o ríos, no se

cuenta con criterios de referencia objetivos y aplicables por las instituciones reguladoras, por lo que esto constituye un área oportunidad para establecer normas o complementar las existentes.

Una de las aportaciones derivadas de esta investigación, es la información generada el potencial impacto del RPV al ecosistema inmediato (propio residuo, sedimentos de arroyo y al agua subterránea). De lo anterior, se recomienda el tratamiento de RPV in situ (a través del uso de barreras que garanticen la contención de los contaminantes) o ex situ (colocarlo en celda de confinamiento), así como, establecer programas de vigilancia ambiental para evaluar el efecto de la atenuación natural que incluya al sedimento de arroyo y el agua subterránea

Por otro lado, la interacción entre los diferentes sectores; investigadores, empresa minera, instituciones reguladoras y el entorno social, enfocados en el beneficio del medio ambiente, generará los resultados más útiles. A partir de estas colaboraciones la información se puede compartir y publicar abiertamente.

REFERENCIAS

- Aguillón-Robles, A., Tristán-González, M., de Jesús Aguirre-Díaz, G., López-Doncel, R. A., Bellon, H., and Martínez-Esparza, G., (2014). Eocene to Quaternary mafic-intermediate volcanism in San Luis Potosí, central Mexico: The transition from Farallon plate subduction to intra-plate continental magmatism. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 276, 152-172.
- Al TA, Martin CJ, Blowes DW., (2000) Carbonate-mineral/water interactions interaction in sulphide-rich mine tailings. *Geochem et Cosmochim Acta* 64: 3933
- Alakangas, L., and Öhlander, B., (2006). Pilot-scale studies of different covers on unoxidised sulphide-rich tailings in northern Sweden: the geochemistry of leachate waters. *Mine Water and the Environment*, 25(3), 171-183.
- Alloway, B., and Ayres, D. C. (1997). *Chemical principles of environmental pollution*. CRC press.
- Alpers, C. N., and Nordstrom, D. K. (1999). Geochemical modeling of water-rock interactions in mining environments. *Reviews in economic geology*, 6, 289-324.
- Amos, R. T., Blowes, D. W., Bailey, B. L., Sego, D. C., Smith, L., and Ritchie, A. I. M. (2015). Waste-rock hydrogeology and geochemistry. *Applied Geochemistry*, 57, 140-156.
- Anderson M. P., Woessner W. W. (1992). The role of the postaudit in model validation. *Advances in Water Resources*, 15(3), 167-173.
- Appelo, C. A. J., Postma D., (1993). *Groundwater, geochemistry and pollution*. Balkema, Rotterdam.
- Appelo, C. A. J., and Postma, D., (2004). *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press
- Arada-Gomez, J. J., Luhr, J.F.; and Pier, J. G., (1993). Geología de los volcanes cuaternarios portadores de xenolitos del manto y de la base de la corteza en el Estado de San Luis Potosí; Universidad Nacional Autonoma de México, Instituto de Geología, Boletín 106, parte 1, 1-22.
- Aranda-Gómez, J. J., Henry, C. D., and Luhr, J. F., (2000). Evolución tectonomagmática post-paleocénica de la Sierra Madre Occidental y de la porción meridional de la provincia tectónica de Cuencas y Sierras. México: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 53(1), 59-71.
- Armienta, M. A., Talavera, O., Morton, O., and Barrera, M., (2003). Geochemistry of metals from mine tailings in Taxco, Mexico. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 71(2), 0387-0393.
- Armienta, M. A., and Segovia, N., (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(4), 345-353.
- Asta Andrés, M. P., Acero Salazar, P., Auqué Sanz, L. F., Gimeno Serrano, M. J., and Gómez Jiménez, J. B., (2011). Procesos geoquímicos en aguas ácidas por meteorización de sulfuros. *Boletín geológico y Minero*, 122(2), 259-272.
- Ayora, C., Chinchón, S., Aguado, A., and Guirado, F., (1998). Weathering of iron sulfides and concrete alteration: thermodynamic model and observation in dams from Central Pyrenees, Spain. *Cement and concrete research*, 28(9), 1223-1235.
- Azaroff, L. V., and Buerger, M. J., (1958). *The powder method*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Back W. (1961). *Techniques for Mapping Hydrochemical Facies*. U.S.Geol. Survey Prof. Paper, 424-D: 380-382
- Back W., (1966). *Hydrochemical Facies and Ground Water Flow Patterns in Northern Atlantic Coastal Plain*. U.S.Geol. Survey Prof. Paper, 498-A, 1-42
- Ball, J. W., and Nordstrom, D. K., (1989). Final revised analyses of major and trace elements from acid mine waters in the Leviathan mine drainage basin, California and Nevada-October 1981 to October 1982. *Water-Resour. Invest. Report*, 89-4138.
- Ball, J. W., and Nordstrom, D. K., (1991). *User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters*
- Banning, A., Cardona, A., and Rude, T. R., (2012). Uranium and arsenic dynamics in volcano-sedimentary basins—An exemplary study in North-Central Mexico. *Applied geochemistry*, 27(11), 2160-2172.
- Barboza-Gudiño, J. R., Hoppe, M., Gómez-Anguiano, M., and Martínez-Macías, P. R., (2004). Aportaciones para la interpretación estratigráfica y estructural de la porción noroccidental de la Sierra de Catorce, San Luis Potosí, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21(3), 299-319.

- Beauchemin, S., Fiset, J.-F., Poirier, G., Ablett, J., (2010). Arsenic in an alkaline AMD treatment sludge: characterization and stability under prolonged anoxic conditions. *Appl. Geochem.* 25, 1487–1499
- Berger, A. C., Bethke, C. M., and Krumhansl, J. L., (2000). A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district. *Applied geochemistry*, 15(5), 655-666.
- Berner, R. A., (1978). Sulfate reduction and the rate of deposition of marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 37(3), 492-498.
- Bethke, C. M., and Johnson, T. M., (2008). Groundwater age and groundwater age dating. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 36, 121-152.
- Bethke, C., (1996). *Geochemical reaction modeling: Concepts and applications*. Oxford University Press on Demand.
- Bethke C. M., (2011). *Geochemical and biogeochemical reaction modeling*. Cambridge University Press
- Bibi, M. H., Ahmed, F., and Ishiga, H., (2007). Assessment of metal concentrations in lake sediments of southwest Japan based on sediment quality guidelines. *Environmental Geology*, 52(4), 625-639.
- Bigham, J. M., and Nordstrom, D. K., (2000). Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 40(1), 351-403.
- Blanquet, V. J.P. Bonnomet, M. Coquery, A. Gaudillot, F. Gondelle, N. Houeix, F.L.E. Goff, H. Magaud, L. Meunier, W. Sanchez, (2004). *Devenir et comportement des métaux dans l'eau: biodisponibilité et modèles BLM*, Rapport technique INERIS, Paris, France. 85 pp
- Bliss, J. D., (1992). Grade-tonnage and other models for diamond kimberlite pipes. *Nonrenewable Resources*, 1(3), 214-230.
- Blowes, D. W., Jambor, J. L., Hanton-Fong, C. J., Lortie, L., and Gould, W. D., (1998). Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec. *Applied Geochemistry*, 13(6), 687-705.
- Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L., Weisener, C. G., (2003). The geochemistry of acid mine drainage. *Treatise on geochemistry*, 9, 612.
- Blowes, D. W., Reardon, E. J., Jambor, J. L., and Cherry, J. A., (1991). The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et cosmochimica acta*, 55(4), 965-978.
- Bounessah, M., and Atkin, B. P., (2003). An application of exploratory data analysis (EDA) as a robust non-parametric technique for geochemical mapping in a semi-arid climate. *Applied Geochemistry*, 18(8), 1185-1195.
- Bowell R. J. (2002). *The hydrogeochemical dynamics of mine pit lakes*. Geological Society, London, Special Publications, 198(1), 159-185.
- Brough, C. P., Warrender, R., Bowell, R. J., Barnes, A., and Parbhakar-Fox, A., (2013). The process mineralogy of mine wastes. *Minerals Engineering*, 52, 125-135.
- Brown Jr G.E, Parks G.A., (2001) Sorption of trace elements on mineral surfaces: Modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment. *International Geology Review* 43: 963-1073
- Brown, J. G., Bassett, R. L., and Glynn, P. D., (1998). Analysis and simulation of reactive transport of metal contaminants in ground water in Pinal Creek Basin, Arizona. *Journal of Hydrology*, 209(1-4), 225-250.
- Bruno, J., and Duro, L., (1994). Aplicación de la modelización geoquímica predictiva a un sistema natural: El Berrocal. *Estudios Geológicos*, 50(5-6), 411-418.
- Burdon, D. J., (1998). Semiarid regions. In *Encyclopedia of Hydrology and Lakes* (pp. 601-607). Springer, Dordrecht.
- Byerly, D. W., (1996). Handling acid-producing material during construction. *Environmental and Engineering Geoscience*, 2(1), 49-57.
- Camprubí, A., and Albinson, T., (2006). Depósitos epitermales en México: actualización de su conocimiento y reclasificación empírica. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 58(1), 27-81.
- Cannon, H.L., Connally, G.G., Epstein, J.B., Parker, J.G., Thornton, I., Wixson, G., (1978). Rocks: Geological sources of most trace elements. In report to the workshop at South Seas Plantation Captiva Island, FL, US. *Geochem. Environ.* 3, 17–31.

- Cardona, A., Banning, A., Carrillo-Rivera, J. J., Aguillón-Robles, A., Rűde, T. R., and de Alba, J. A., (2018). Natural controls validation for handling elevated fluoride concentrations in extraction activated Tóthian groundwater flow systems: San Luis Potosí, Mexico. *Environmental earth sciences*, 77(4), 121.
- Cardona-Benavides, A., (2007). Hidrogeoquímica de sistemas de flujo regional, intermedios y local resultado del marco geológico en la mesa central: reacciones, procesos y contaminación. Tesis de doctorado. Instituto de Geofísica-U.N.A.M.
- Carrillo-Chavez, A., Gonzalez-Partida, E., Morton-Bermea, O., Hernandez, E., Levresse, G., Soto, P., ... and Camprubi, A., (2006). Heavy metal distribution in rocks, sediments, mine tailings, leaching experiments, and groundwater from the Mineral de Pozos historical mining site, north-central Mexico. *International Geology Review*, 48(5), 466-478.
- Carrillo-Chavez, A., Salas-Megchun, E., Levresse, G., Munoz-Torres, C., Perez-Arvizu, O., and Gerke, T., (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*, 144, 28-
- Carrillo-Bravo, J., (1971). La Plataforma de Valles-San Luis Potosí: Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, 23, 1-110. Links.
- Bravo, J. C., (1972). Segundo Simposio Sobre la Estratigrafía y Nomenclatura del Jurásico Superior de la Cuenca Tampico-Misantla. IN SPANISH. Second Symposium About The Stratigraphy And Nomenclature Of The Upper Jurassic Of Tampico-Misantla Basin.
- Carrillo-Bravo J., (1982). Exploración Petrolera de la Cuenca Mesozoica del Centro de México: Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros.
- Carrillo-Chávez, A., Morton-Bermea, O., González-Partida, E., Rivas-Solorzano, H., Oesler, G., García-Meza, V., ... and Cienfuegos, E., (2003). Environmental geochemistry of the Guanajuato mining district, Mexico. *Ore Geology Reviews*, 23(3-4), 277-297.
- Carrillo-Rivera, J. J., Cardona, A., and Edmunds, W. M., (2002). Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. *Journal of hydrology*, 261(1), 24-47.
- Carroll, S. A., O'day, P. A., and Piechowski, M., (1998). Rock– Water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, US Tri-state Mining District. 2. Geochemical interpretation. *Environmental science and technology*, 32(7), 956-965.
- Castillo-Cruz, A., (2003). Modelo hidrogeológico conceptual de la zona de San Luis Potosí-Villa de Reyes y su relación con la química del agua subterránea. Trabajo de Tesis de Licenciatura, Ingeniero Geólogo, Facultad de Ingeniería UASLP.
- Castro-Larragoitia, J., Kramar, U., and Puchelt, H., (1997). 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosí/Mexico—consequences for environment and geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 58(1), 81-91.
- Castro-Larragoitia, J., Kramar, U., Monroy-Fernández, M. G., Viera-Décida, F., and García-González, E. G., (2013). Heavy metal and arsenic dispersion in a copper-skarn mining district in a Mexican semi-arid environment: sources, pathways and fate. *Environmental earth sciences*, 69(6), 1915-1929.
- CEM, (2015a). Application note for acid digestion. SW846-3052 - soil and sediment total digestion. Consulted in: <http://www.cem.com/download156.html>.
- CEM, (2015b). Application note for acid digestion. Boric acid neutralization. Consulted in: <http://www.cem.com/download156.html>.
- Chaudhuri, S., Furlan, S., and Clauer, N., (1992). The signature of water–rock interactions in formation waters of sedimentary basins: Some new evidence. Paper presented at the 7th International Symposium on Water–Rock Interaction, Park City, Utah, USA.
- Chebotarev I. I., (1955). Metamorphism of natural waters in the crust of weathering—1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 8(1), 22-48.
- Chen, J. L., Hsu, T. J., Shi, F., Raubenheimer, B., and Elgar, S., (2015). Hydrodynamic and sediment transport modeling of New River Inlet (NC) under the interaction of tides and waves. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(6), 4028-4047.

- Chiprés, J. A., Castro-Larragoitia, J., and Monroy, M. G., (2009). Exploratory and spatial data analysis (EDA–SDA) for determining regional background levels and anomalies of potentially toxic elements in soils from Catorce–Matehuala, Mexico. *Applied Geochemistry*, 24(8), 1579-1589.
- Chiprés, J. A., Salinas, J. C., Castro-Larragoitia, J., and Monroy, M. G., (2008). Geochemical mapping of major and trace elements in soils from the Altiplano Potosino, México: a multi-scale comparison. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8(3-4), 279-290.
- Clark, I. D. and Fritz, P., (1997). *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC press.
- Clark I.D., (2015). *Groundwater Geochemistry and Isotopes*; CRS Prees, Taylor y Francis Group; Boca Raton.
- Clemons, R. E. and McLeroy, D. F., 1962, *Geology of Torreon and Pedricenos Quadrangles, Coahuila and Durango, México*. Unpublished Master's Thesis, Univ. of New Mexico
- CONAGUA, (2015). Normales climatológicas por estación. Ciudad de México: Servicio Meteorológico Nacional (S.M.N), CONAGUA.(accesado 11 marzo, 2017).
- COREMI, (1996). *Monografía Geológica-Minera del estado de San Luis Potosí*. 2nd ed. Consejo de Recursos Minerales. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Pachuca, Hidalgo, México. pp. 62-66.
- Cornell, R. M., and Schwertmann, U., (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley and Sons.
- Cornu, S., Saada, A., Breeze, D., Gauthier, S., and Baranger, P. (1999). The influence of organic complexes on arsenic adsorption onto kaolinites. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Series IIA Earth and Planetary Science*, 10(328), 649-654.
- Coskren, T. D., and Lauf, R. J., (1996). Secondary sulfates of Alum Cave Bluff, Great Smoky Mountains, Tennessee. *Rocks Miner*, 71, 192-193.
- Cox, D. P., and Singer, D. A., (1986). *Mineral deposit models* (Vol. 1693). Bulletin: US Government Printing Office.
- Cravotta III, C. A. (1994). Secondary iron-sulfate minerals as sources of sulfate and acidity: Geochemical evolution of acidic ground water at a reclaimed surface coal mine in Pennsylvania.
- Cravotta III, C. A., (2008). Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 1: Constituent quantities and correlations. *Applied Geochemistry*, 23(2), 166-202.
- CRM, (2002). Consejo de Recursos Minerales. *Anuario estadístico de la minería mexicana 2001*. Consejo de Recursos Minerales, México.
- Dagenhart, T.V. Jr., (1980). The acid mine drainage of Contrary Creek, Louisa County, and Virginia—factors causing variations in stream water chemistry. MS Thesis, Univ. Virginia, Charlottesville.
- Darnley, A. G., Bjorklund, A., Bolviken, B., Gustavsson, N., Koval, P. V., UK, J. P., ... and Xuejing, X., (1995). A Global geochemical database. Recommendations for international geochemical mapping. Final report of IGCP project, 259.
- Dávalos-Álvarez, O.G., (2003). *Evolución de las Fallas Mayores del Neógeno–Cuaternario, en la Región de Huimilpan, Querétaro: México, San Luis Potosí, S.L.P., Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ingeniería, Área Ciencias de la Tierra, tesis de licenciatura*, 93.
- Davies, C. W., (1962). *Ion Association*, Butterworths and Co. Ltd. (publishers), Londres.
- Davies, B. E., (1980). Trace element pollution. *Trace element pollution*. 287-351.
- Giudici, G. D., Voltolini, M., and Moret, M., (2002). Microscopic surface processes observed during the oxidative dissolution of sphalerite. *European Journal of Mineralogy*, 14(4), 757-762.
- Mok, W. M., Riley, J. A., and Wai, C. M., (1988). Arsenic speciation and quality of groundwater in a lead-zinc mine, Idaho. *Water Research*, 22(6), 769-774.
- Deditius, A. P., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S. E., Ewing R. C., Hough R., Walshe J., (2011). Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews*, 42(1), 32-46.
- Demirci, A., and Karaburun, A., (2012). Estimation of soil erosion using RUSLE in a GIS framework: a case study in the Buyukcekmece Lake watershed, northwest Turkey. *Environmental Earth Sciences*, 66(3), 903-913.
- Dixit, S., and Hering, J. G., (2003). Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental science and technology*, 37(18), 4182-4189.

- Dold, B.; Wade, Ch., Fontboté, Ll., (2009). Water management for acid mine drainage control at the polymetallic Zn-Pb-(Ag-Bi-Cu) deposit Cerro de Pasco, Peru. *Journal of Geochemical Exploration*. No. 100. 133-141.
- Dold, B., and Fontboté, L., (2002). A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, 189(3-4), 135-163.
- Dold B., Fontboté L., (2002). A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, 189(3), 135-163.
- Dold, B., and Fontboté, L., (2001). Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, 74(1-3), 3-55.
- Dold B., (2003). Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, 80(1), 55-68.
- Dold, B., González-Toril, E., Aguilera, A., Lopez-Pamo, E., Cisternas, M. E., Bucchi, F., and Amils, R., (2013). Acid rock drainage and rock weathering in Antarctica: Important sources for iron cycling in the Southern Ocean. *Environmental science and technology*, 47(12), 6129-6136.
- Dótor Almazán, A., Armienta Hernández, M. A., Árcega Cabrera, F., and Talavera Mendoza, O. (2014). Procesos de transporte de arsénico y metales en aguas superficiales del distrito minero de Taxco, México: Aplicación de isótopos estables. *Hidrobiológica*, 24(3), 245-256.
- Drahota, P., and Filippi, M., (2009). Secondary arsenic minerals in the environment: a review. *Environment international*, 35(8), 1243-1255.
- Eary, L. E., (1992). The solubility of amorphous As_2S_3 from 25 to 90 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(6), 2267-2280.
- Echanove, O. E., (1986). *Geología Petrolera De La Cuenca De Burgos. Parte II.* IN SPANISH. *Petroleum Geology Of The Burgos Basin. Part II.*
- W.M Edmunds, J.M Cook, W.G Darling, D.G Kinniburgh, D.L Miles, A.H Bath, M Morgan-Jones, J.N Andrews. Baseline geochemical conditions in the chalk aquifer, Berkshire, UK: a basis for groundwater quality management *Appl. Geochem.*, 2 (1987), 251-274.
- El Azhari, A., Rhoujjati, A., and Hachimi, M. L. E. (2016). Assessment of heavy metals and arsenic contamination in the sediments of the Moulouya River and the Hassan II Dam downstream of the abandoned mine Zeïda (High Moulouya, Morocco). *Journal of African Earth Sciences*, 119, 279-288.
- Espejo, L., Kretschmer, N., Oyarzún, J., Meza, F., Núñez, J., Maturana, H., ... and Amezaga, J., (2012). Application of water quality indices and analysis of the surface water quality monitoring network in semiarid North-Central Chile. *Environmental monitoring and assessment*, 184(9), 5571-5588.
- Espinosa, E., Armienta, M. A., Cruz, O., Aguayo, A., and Cenicerros, N., (2009). Geochemical distribution of arsenic, cadmium, lead and zinc in river sediments affected by tailings in Zimapán, a historical polymetalic mining zone of México. *Environmental geology*, 58(7), 1467.
- Espinosa, E.; Armienta, M. A., (2007). Mobility and fractionation of Fe, Pb and Zn in river sediments from a silver and base-metals mining area: Taxco, México. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. No. 42. 1391-1401.
- Essilfie-Dughan, J., Hendry, M. J., Warner, J., and Kotzer, T., (2012). Microscale mineralogical characterization of As, Fe, and Ni in uranium mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96, 336-352.
- Eugster, H. P and Jones B. F., (1979). Behavior of major solutes during closed-basin brine evolution. *American journal of science*, 279(6), 609-631.
- Fawcett, S. E., and Jamieson, H. E., (2011). The distinction between ore processing and post-depositional transformation on the speciation of arsenic and antimony in mine waste and sediment. *Chemical Geology*, 283(3-4), 109-118
- Felmy A. R., Girvin D. C., Jenne E. A., (1984). MINTEQA--a Computer Program for Calculating Aqueous Geochemical Equilibria: February 1984. National Technical Information Service.
- Ferguson, J. F., and Gavis, J. (1972). A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water research*, 6(11), 1259-1274
- Ficklin, W. H., Plumlee, G. S., Smith, K. S., and McHugh, J. B., (1992). Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. *Water-rock interaction*, 1, 381-384.

- Fleischer, M., Sarofim, A. F., Fassett, D. W., Hammond, P., Shacklette, H. T., Nisbet, I. C., and Epstein, S., (1974). Environmental impact of cadmium: a review by the Panel on Hazardous Trace Substances. *Environmental health perspectives*, 7, 253-323.
- Flohr M.J.K.; R.G. Dillenber; G.S. Plumlee, (1995). Characterization of secondary minerals formed as the result of weathering of the Anakeesta Formation, Great Smoky Mountains National Park, Tennessee U.S. Geol. Survey Open-File, 95-477.
- FORDECYT, (2015). Fomento Regional para el desarrollo de la Ciencia y tecnología. PROYECTO 190966: "Análisis, Diagnóstico y Desarrollo de Estrategias para el Aprovechamiento Sostenible de Agua y Energía en la Industria Minera, con un Enfoque Multidisciplinario y Formación de Recursos Humanos en Ciencias de la Tierra"
- Foster, A. L., Brown, G. E., Tingle, T. N., and Parks, G. A., (1998). Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 83(5-6), 553-568.
- Frau, F., P. Marescotti, (2011). Mineralogical and geochemical techniques to investigate the relationships between minerals and contaminants in supergenic environments: an update review *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 188 (1), 1-9.
- Fuller, W. H., (1977). Movement of selected metals, asbestos, and cyanide in soil: applications to waste disposal problems. Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.
- García-Lorenzo, M. L., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., and Molina-Ruiz, J., (2012). Trace elements contamination in an abandoned mining site in a semiarid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 113, 23-35.
- García, E., (1990). Clasificación climática según Köppen modificada por Enriqueta García. "Climas", 1: 4000 000. IV.4.10 (A). Atlas Nacional de México. Vol. II. Instituto de Geografía, UNAM. México
- García, E., (2004). Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen. Quinta edición. ISBN 970-32-1010-4. Accesado en: <http://www.librosoa.unam.mx/handle/123456789/1372>. 21 de octubre, 2016.
- Cabrejo, O. J. G., and Sánchez, G. M., (2006). Herramientas de Análisis Estadístico y Espacial aplicadas en la separación Línea Base-Anomalía Geoquímica. Implicaciones en Exploración de Recursos Naturales. Parte 1: Revisión metodológica. *Geología Colombiana*, 31, 27-38.
- García-Meza, J. V., Ramos, E., Carrillo-Chávez, A., and Duran-de-Bazúa, C., (2004). Mineralogical and chemical characterization of historical mine tailings from the Valenciana mine, Guanajuato, Mexico: Environmental implications. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 72(1), 170-177.
- GARD, (2014). Global Acid Rock Drainage Guide. The International Network for Acid Prevention (INAP). Accesada en: http://www.gardguide.com/index.php?title=Main_Page.
- Garrels R. M., Thompson M. E., (1962). A chemical model for sea water at 25 degrees C and one atmosphere total pressure. *American Journal of Science*, 260(1), 57-66.
- Garrels R. M., Thompson M. E., (1960). Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. *Am. J. Sci*, 258, 57-67.
- Gimeno, M. J., and Peña, J., (1994). Principios básicos de la modelización geoquímica directa e inversa. *Estudios Geológicos*, 50(5-6), 359-367.
- Giudici, G., Voltolini, M., Moret, M., (2002). Microscopic surface processes observed during the oxidative dissolution of sphalerite. *Eur. J. Mineral.* 14, 757-762
- Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, J. L., Meza-Figueroa, D., de la O-Villanueva, M., Ramírez-Hernández, J., Almendáriz-Tapia, J., and Pérez-Segura, E., (2011). Impact of mining activities on sediments in a semi-arid environment: San Pedro River, Sonora, Mexico. *Applied geochemistry*, 26(12), 2101-2112.
- González-Naranjo, G. A., Molina-Garza, R. S., Aranda-Gómez, J. J., Tristán-González, M., Aguillón-Róbles, A., Iriondo, A., y Bellón, H. (2012). Paleomagnetismo y edad de la Ignimbrita Panalillo Superior, Campo Volcánico de San Luis Potosí, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 64(3), 387-409.
- Guilbert, J. M., and Park, C. F., (1986). *The Geology of Ore Deposits*. W. H.
- Gunsinger, M. R., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., and Jambor, J. L., (2006). Evaluation of long-term sulfide oxidation processes within pyrrhotite-rich tailings, Lynn Lake, Manitoba. *Journal of Contaminant Hydrology*, 83(3-4), 149-170.

- Gunsinger, M. R., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., Jambor, J. L., and Moncur, M. C., (2006). Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment. *Applied Geochemistry*, 21(8), 1301-1321
- Gutiérrez-Ruiz, M., Romero, F. M., and 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), 170-184.
- Hammarstrom, J. M., Seal Jr, R. R., Meier, A. L., and Kornfeld, J. M. (2005). Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215(1-4), 407-431.
- Hardie L. A., and Eugster H. P., (1970). The evolution of closed-basin brines. *Mineralogical Society of America Special Paper*, 3, 273-290.
- Hayes, S. M.; Webb, S. M.; Bargar, J. R.; O'Day, P. A.; Maier, R. M.; Chorover, J., (2012). Geochemical weathering increases lead bioaccessibility in semi-arid mine tailings. *Environmental Science and Technology*. No. 46. pp. 5834-5841.
- Hernández-Ruiz S., (2017). Study of water transport of lead and arsenic in micro-basins of the Cerro de San Pedro mining district, San Luis Potosí, Mexico. Thesis. Autonomous University of San Luis Potosí: 173 (in Spanish)
- Hubbard, C. G., Cheng, Y., Englebrekston, A., Druhan, J. L., Li, L., Ajo-Franklin, J. B., ... and Conrad, M. E. (2014). Isotopic insights into microbial sulfur cycling in oil reservoirs. *Frontiers in microbiology*, 5, 480.
- Hudson-Edwards, K. A.; Jamieson, H. E.; Charnock, J. M.; Mackling, M. G. (2005). Arsenic speciation in waters and sediment of ephemeral floodplain pools, Ríos Agrio-Guadimar, Aznalcóllar, Spain. *Chemical Geology*. Vol. 219. 175-192.
- Huisamen, A., and Wolkersdorfer, C., (2016). Modelling the hydrogeochemical evolution of mine water in a decommissioned opencast coal mine. *International Journal of Coal Geology*, 164, 3-12.
- Imlay R. W., (1936). Part IV. Geology of the western part of the Sierra de Parras. *Geological Society of America Bulletin*, 47(7), 1091-1152.
- INAP, (2009). The International Network for Acid Prevention. Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide). <<http://www.gardguide.com/>>.
- INEGI, (2015a). Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Guía para la interpretación de cartografía : uso del suelo y vegetación : escala 1:250, 000 : serie V / Instituto Nacional de Estadística y Geografía.-- México : INEGI, c2014.195 p.. Fecha de consulta: octubre del 2018
- INEGI, (2015b). Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Guía para la interpretación de cartografía: uso del suelo y vegetación: escala 1:250,000: serie V/Instituto Nacional de Estadística y Geografía. México: INEGI, 2014.195. Fecha de consulta: octubre del 2018.
- INEGI, (2017). Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Censos y Conteos de Población y Vivienda. Fecha de consulta: octubre del 2018
- Jambor JL, Blowes DW (1998). Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide bearing mine wastes. *Modern approaches to ore and environmental mineralogy*, 27:367-401
- Jambor, J.L., (1994). Tailings mineralogy. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes*. Mineral. Assoc. Can. Short Course vol. 22, 59-102.
- Jamieson, H. E., Walker, S. R., and Parsons, M. B. (2015). Mineralogical characterization of mine waste. *Applied Geochemistry*, 57, 85-105.
- Jamieson, H.E., Walker, S.R., Parsons, M.B., DeSisto, S., Wrye, L.A., Kavalench, J., (2011). Risk associated with the weathering of arsenopyrite from gold deposits. *Environ mine 2011, Proc. 2nd Internatl. Sem. Env. Issues Mining Industry*, Santiago, Chile.
- Jamieson, HE (2011) Geochemistry and mineralogy of solid mine waste: essential knowledge for predicting environmental impact. *Elements* 7(6): 381-386
- Jorgensen, B.B., Bottcher, M.E., Luschen, H., Nere-tin, L.N., and Volkov, I.I., 2004, Anaerobic methane oxidation and a deep H₂S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, 2095-2118, doi: 10.1016/j.gca.2003.07.017.

- Juillot, F., Ildefonse, P., Morin, G., Calas, G., De Kersabiec, A. M., and Benedetti, M. (1999). Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control. *Applied Geochemistry*, 14(8), 1031-1048.
- Jung, Hun-Bok, et al., (2005). "Transport and sediment–water partitioning of trace metals in acid mine drainage: an example from the abandoned Kwangyang Au–Ag mine area, South Korea." *Environmental Geology* 48.4-5: 437-449.
- Kauppila, T., Kauppila, P. M., Räisänen, M. L., Makkonen, H., Jantunen, J., Komulainen, H., ... Hietala, J. (2015). Good practices for environmental impact assessment of mining projects. (Research Report; Vol. 222). Espoo: Geologian Research Center.
- Keith, (2004). *Geology of the Cerro San Pedro, Precious and Base Metals Mining District San Luis Potosí, Mexico*. Society of Economic Geologists, 220.
- Keon, N. E., Swartz, C. H., Brabander, D. J., Harvey, C., and Hemond, H. F. (2001). Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science and Technology*, 35(13), 2778-2784.
- Kharaka, Y. K., Law, L. M., Carothers, W. W., and Goerlitz, D. F. (1986). Role of organic species dissolved in formation waters from sedimentary basins in mineral diagenesis.
- Klug, H. P., and Alexander, L. E., (1974). X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Edition, by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, May 1974., 992.
- Kinniburgh, D.G., Copper, D.M. (2004), *Predominance and Mineral Stability Diagrams Revisited: Environmental Science and Technology*, 38, 3641-3648.
- Krouse, H.R., (1980), Sulphur isotopes in our environment. In: P. Fritz and J.-Ch. Fontes (Eds.) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry I, The Terrestrial Environment*, A. Elsevier, Arnsterdarn, the Netherlands: p.435-472.
- Labarthe-Hernández, G., Tristán-González, M., and Aranda-Gómez, J. J. (1982). Revisión estratigráfica del Cenozoico de la parte central del estado de San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Instituto de Geología y Metalurgia, Folleto Técnico, 85(208), 1.
- Labarthe-Hernández, G., and Tristán-González, M. (1978). Cartografía geológica Hoja San Luis Potosí: San Luis Potosí. México, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Geología y Metalurgia, Folleto Técnico, (69), 41.
- Laird G. A. (1905). The gold-mines of the San Pedro district, Cerro de San Petro, State of San Luis Potosi, Mexico. *Bi-Monthly Bull. Amer. Inst. of Min. Eng.*, (1), 69-89.
- Lambert, D. L. (1991), in *Evolution of Stars—the Photospheric Abundance Connection*, ed. G. Michaud and A. V. Tutukov (Dordrecht: Kluwer), 299
- Lalinská-Voleková, B., Majzlan, J., Klimko, T., Chovan, M., Kučerová, G., Michňová, J., and Steininger, R. (2012). Mineralogy of weathering products of Fe–As–Sb mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia. *The Canadian Mineralogist*, 50(2), 481-500.
- Ledezma-Guerrero, O., (1967), Hoja Viesca 13R-1(6), con resumen de la geología de la Hoja Parras, Estados de Coahuila Durango y Zacatecas: Carta Geológica de México, serie de 1:100000.
- Leuz, A. K., Mönch, H., and Johnson, C. A. (2006). Sorption of Sb (III) and Sb (V) to goethite: influence on Sb (III) oxidation and mobilization. *Environmental science & technology*, 40(23), 7277-7282.
- Lindsay MB, Moncur MC, Bain J G, Jambor JL, Ptacek CJ, Blowes DW (2015) Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry* 57: 157-177.
- Lindsay M.B.J., P.D. Condon, J.L. Jambor, K.G. Lear, D.W. Blowes, C.J. Ptacek, (2009a). Mineralogical, geochemical, and microbial investigation of a sulfide-rich tailings deposit characterized by neutral drainage *Appl. Geochem.*, 24 (2009), pp. 2212-2221
- Lindsay M.B.J., D.W. Blowes, P.D. Condon, C.J. Ptacek, (2009b). Managing pore-water quality in mine tailings by inducing sulfate reduction *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009), pp. 7086-7091
- Liu, Y., Xiao, T., Perkins, R.B., Zhu, J., Zhu, Z., Xiong, Y., Ning, Z., 2017. Geogenic cadmium pollution and potential health risks, with emphasis on black shale. *J. Geochem. Explor.* 176, 42–49.
- Lizárraga-Mendiola, L., Ángeles-Chávez, D. E., Blanco-Piñón, A., Ramírez-Cardona, M., Olguín-Coca, F. J., and del Refugio González-Sandoval, M. (2014). Contamination Potential of an Urban Mine Tailings Deposit in Central Mexico—A Preliminary Estimation. *International Journal of Geosciences*, 5(03), 296.

- López-Ramos, E. (1974). Geología general y de México: México. DF, Litografica Universo, SA.
- LORAX., 2014, Minera San Xavier Cerro de San Pedro Mine Phase 1 Groundwater Characterization and Remediation Technical Report. Vancouver, Canadá.
- Lottermoser Bernd, G., (2007). Mine Wastes Characterization, Treatment, Environmental Impacts.
- Lottermoser, B. G., (2010). Tailings. In Mine wastes (pp. 205-241). Springer, Berlin, Heidelberg
- Lu, H. Y., (2014). Hydrochemistry and boron isotopes as natural tracers in the study of groundwaters from North Chianan Plain, Taiwan. *Isotopes in environmental and health studies*, 50(1), 18-32.
- Mackenzie F. T., Garrels R. M. (1966). Chemical mass balance between rivers and oceans. *American Journal of Science*, 264(7), 507-525.
- Matschullat, J., (2000). Arsenic in the geosphere—a review. *Science of the Total Environment*, 249(1-3), 297-312.
- Maher, K., (2010). The dependence of chemical weathering rates on fluid residence time. *Earth Planet Sci. Lett.* 294, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.03.010>.
- Manceau, A., Charlet, L., Spadini, L., and Boisset, M. C., (1993). Study of the fixation of heavy metals by iron and manganese compounds. Report of the Ministry of the Environment, Directorate of Research and International Affairs..
- Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., and Patrick, W. H. (1991). Arsenic and selenium chemistry as affected by sediment redox potential and pH. *Journal of Environmental Quality*, 20(3), 522-527
- Marmolejo-Rodríguez, A. J., Sánchez-Martínez, M. A., Romero-Guadarrama, J. A., Sánchez-González, A., and Magallanes-Ordóñez, V. R. (2011). Migration of As, Hg, Pb, and Zn in arroyo sediments from a semiarid coastal system influenced by the abandoned gold mining district at El Triunfo, Baja California Sur, Mexico. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(8), 2182-2189.
- Martínez-Chávez, P. A., (2012). Historia ambiental del municipio de cerro de San Pedro, San Luis Potosí, México (Siglo XX). Tesis doctoral. Programas Multidisciplinarios de Posgrado en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, México. 289. Consultado en: <http://comunidadpmpca.uaslp.mx/tesis.aspx>.
- Martínez-Ruiz, V. J., Cuellar-González, G., (1979), Correlación de superficie y subsuelo de la Cuenca Geohidrológica de San Luis Potosí. S.L.P.: Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Geología y Metalurgia, Folleto Técnico 65, 25.
- Martínez-Villegas, N., Briones-Gallardo, R., Ramos-Leal, J. A., Avalos-Borja, M., Castañón-Sandoval, A. D., Razo-Flores, E., and Villalobos, M. (2013). Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: A case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem. *Environmental Pollution*, 176, 114-122.
- Merkel, B. J., Planer-Friedrich, B., and Nordstrom, D. K. (2005). Groundwater geochemistry. A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems, 2.
- Meza-Figueroa, D., Maier, R. M., de la O-Villanueva, M., Gómez-Alvarez, A., Moreno-Zazueta, A., Rivera, J.,... and Palafox-Reyes, J. (2009). The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, Sonora, Mexico. *Chemosphere*, 77(1), 140-147.
- Mitre-Salazar, L. M. (1989). La mega falla laramídica de San Tiburcio. Estado de Zacatecas: Revista Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, 8, 47-51.
- Morán-Ramírez, J., Ramos-Leal, J. A., López-Álvarez, B., Carranco Lozada, S., and León, S. D. (2013). Comportamiento hidrogeoquímico de flujos subterráneos en acuíferos cársticos fracturados, aplicando modelación inversa: Caso Huasteca Potosina. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 65(1), 71-82.
- Mussali-Galante, P., Tovar-Sánchez, E., Valverde, M., and Rojas Del Castillo, E. (2013). Biomarkers of exposure for assessing environmental metal pollution: from molecules to ecosystems. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29(1).
- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., and Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters*, 8(3), 199-216.
- Naus, C. A., McCleskey, R. B., Nordstrom, D. K., Donohoe, L. C., Hunt, A. G., Paillet, F. L., ... and Verplanck, P. L. (2005). Questa Baseline and Pre-Mining Ground-Water Quality Investigation. 5. Well Installation, Water-Level Data, and Surface-and Ground-Water Geochemistry in the Straight Creek Drainage Basin, Red River Valley, New Mexico, 2001-03.

- Navarro, M. C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., Vidal, J., Tovar, P. J., and Bech, J. (2008). Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical exploration*, 96(2-3), 183-193.
- Navas, A., and Machín, J. (2002). Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragon (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 17(8), 961-973.
- Nesbitt, H. W., and Jambor, J. L. (1998). Role of mafic minerals in neutralizing ARD, demonstrated using a chemical weathering methodology. *Modern approaches to ore and environmental mineralogy*, 27, 403-421.
- Nieto-Samaniego, Á. F., Ferrari, L., Alaniz-Alvarez, S. A., Labarthe-Hernández, G., and Rosas-Elguera, J. (1999). Variation of Cenozoic extension and volcanism across the southern Sierra Madre Occidental volcanic province, Mexico. *Geological Society of America Bulletin*, 111(3), 347-363.
- Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., Ptacek, C. J., and Blowes, D. W. (2000). Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science and Technology*, 34(2), 254-258.
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., and Ptacek, C. J., (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Applied Geochemistry*, 57, 3-16.
- Nordstrom, D. K., Bowell, R. J., Campbell, K. M., and Alpers, C. N., (2017). Challenges in recovering resources from acid mine drainage. In *Mine Water and Circular Economy. Proceedings of the 2017 International Mine Water Association Conference held*. Vol. 25, 30.
- Nordstrom D. K., Campbell, K. M., (2014). 7.2 Modeling Low-Temperature Geochemical Processes.
- Nordstrom D. K., Southam, G., (1997). Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. *Reviews in mineralogy*, 35, 361-390.
- Nordstrom D. K. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *Acid sulfate weathering*, 37-56.
- Nordstrom D. K., (2002). Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science (Washington)*, 296 (5576), 2143-2145.
- Ongley, L. K., Sherman, L., Armienta, A., Concilio, A., and Salinas, C. F., (2007). Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico. *Environmental Pollution*, 145(3), 793-799.
- Opitz, J., and Timms, W. (2016). Mine water discharge quality—a review of classification frameworks. *Proceedings of the international mine water association, IMWA*, 17-26.
- Ortega (2012), Asociación entre la fracción bioaccesible y la bioacumulación en algunas especies vegetales que crecen en el cauce del arroyo de San Pedro.
- Padilla y Sánchez, R. J. (1982). Geologic evolution of the Sierra Madre Oriental between Linares. Concepción del Oro, Saltillo, and Monterrey, Mexico [Ph. D. thesis]: Austin, Texas, University of Texas, 1986, 157-206.
- Paktunc D. (2008). Speciation of arsenic in pyrite by micro-X-ray absorption fine-structure spectroscopy (XAFS). *Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory (ANL), Argonne, IL (US)*.
- Paktunc D., Kingston, D., Pratt, A., and McMullen, J. (2006). Distribution of gold in pyrite and in products of its transformation resulting from roasting of refractory gold ore. *The Canadian Mineralogist*, 44(1), 213-227.
- Palache, C., Harry (éd.) Berman, and Clifford (éd.) Frondel. (1951). *The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana Yale University 1837-1892. Volume II. Halides, Nitrates, Borates, Carbonates, Sulfates, Phosphates, Arsenates, Tungstates, Molybdates, Etc.* J. Wiley.
- Parkhurst D. L., Appelo, C. A. J. (1999). Water-resources investigations report 99-4259. US Geological Survey, 67, 312.
- Parkhurst, D. L., and Appelo, C. A. J., (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (No. 6-A43). US Geological Survey.
- Petersen, M.A., Libera, M.D., Jannas, R.R. and Maynard, S.R., (2001). Geology of the San Pedro Porphyry-Related Gold-Silver Deposits, San Luis Potosí, México. *Society of Economic Geologist*. 8: 217-241 pp
- Piatak, N. M., Parsons, M. B., and Seal II, R. R., (2015). Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry*, 57, 236-266.
- Pierce, M. L., and Moore, C. B., (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16(7), 1247-1253.

- Pierrot, R., (1964). Contribution à la minéralogie des arsénates calcaïques et calcomagnésiens naturels. *Bulletin de Minéralogie*, 87(2), 169-211.
- Plumlee, G. S., Smith, K. S., Ficklin, W. H., Briggs, P. H., Plumlee, G., Smith, K., ... and Briggs, P. (1992). Geological and geochemical controls on the composition of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. *Water-rock interaction*, 1, 419-422.
- Plumlee, G. S., Smith, K. S., Montour, M. R., Ficklin, W. H., and Mosier, E. L., (1999). Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. The environmental geochemistry of mineral deposits. Part B: case studies and research topics, 6, 373-432.
- Plumlee, G. S., and Nash, J. T., (1995). Geoenvironmental models of mineral deposits—fundamentals and applications. US Geological survey Open-file report, 95-831.
- Plummer, L. N., Prestemon, E. C., and Parkhurst, D.L., (1991). An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path. *Water-Resources Investigations Report*, 91, 4078.
- Price, W. A. (2009). Prediction mRaannual for drainage chemistry from sulphidic geologic materials. *MEND report*, 1(1), 579.
- Prusty, B. G., Sahu, K. C., and Godgul, G., (1994). Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India: 1. Contamination of stream sediments. *Chemical Geology*, 112(3-4), 275-291.
- Ramos-Arroyo, Y., Hansen, A. M., and Siebe-Grabach, C., (2006). Simulación de los procesos geoquímicos en jales mineros. 87-100
- Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F., y Monroy, M., (2004a). Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air and Soil Pollution*
- Razo I., Muñoz, R., Cepeda, C. y Monroy M., (2007). Caracterización ambiental de residuos mineros históricos del Distrito Minero Cerro de San Pedro, (San Luis Potosí, México). Memoria de la XXVII Convención Internacional de Minería de la Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México. Veracruz, Ver. (México): 352-357.
- Reimann C, Filzmoser P, Garrett RG., (2005). Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the total environment* 346(1-3): 1-16.
- Reimann C, Filzmoser P., (2000). Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. *Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. Environmental geology* 39(9):1001-1014
- Ribeiro de Souza, L.; Knöller, K.; Queiroz Ladeira, A. C., (2016). Sulfur isotope fractionation and sequential extraction to assess metal contamination on lake and river sediments. *Journal of soils and sediments*. No. 16. 1986-1994.
- Rivera-Armendáriz C. A., (2016). Geoquímica y datación de sistemas de flujo de aguas subterránea: Cuencas de San Luis Potosí, Matehuala y Lagunas de Mayran Viesca y Sierra de Rodríguez. Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. 150
- Rodríguez-León M., (2014). Diseño y aplicación de una guía para la caracterización de la Hidrología superficial en áreas mineras. Trabajo recepcional de licenciatura de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. 157
- Rollinson, H. R. (1993). Using geochemical data: evaluation. Presentation, interpretation. Singapore. Ongman.
- Romero, F.M., Armienta, M.A., González-Hernández, G., (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico: *Applied Geochemistry*, 22, 109–127
- Romero Guadarrama, J. A., (2011). Geoquímica de As, Hg, Pb y Zn y mineralogía en sedimentos superficiales de la cuenca de drenaje del distrito minero El Triunfo, BCS, México (Doctoral dissertation).
- Roussel, C., Bril, H., and Fernandez, A., (20 00). Arsenic speciation: involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes. *Journal of Environmental Quality*, 29(1), 182-188.
- Ruiz- Torres, (2015). Estudio magnetométrico para la identificación de las estructuras en el Subsuelo del Valle de San Luis Potosí. Trabajo Recepcional, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. 81.
- Ryu, J. H., Zierenberg, R. A., Dahlgren, R. A., and Gao, S., (2006). Sulfur biogeochemistry and isotopic fractionation in shallow groundwater and sediments of Owens Dry Lake, California. *Chemical geology*, 229(4), 257-272
- Rzedowski, J. y Calderón de Rzedowski,, (1995), Los pastizales calcífilos del estado de Guanajuato. *Flora del Bajío y de Regiones Adyacentes. Fasc. Complementario IX*. p. 19.

- Salminen, R., Tarvainen, T., Demetriades, A., Duris, M., Fordyce, F. M., Gregorauskiene, V. ... and Larson, J., (1998). FOREGS geochemical mapping field manual.
- Salminen R, Gregorauskien V., (2000) Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. *Applied Geochemistry* 15(5): 647-653.
- Salminen R, Batista MJ et. al., (2005) *Geochemical Atlas of Europe*, ISBN 951-690-913-2 (electronic versión, <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>)
- Sánchez-España J., Díez-Ercilla M., (2008), Geochemical modeling of concentrated mine waters: A comparison of the Pitzer ion interaction theory with the ion-association model for the study of melanterite solubility in San Telmo mine (Huelva, Spain), in Stefansson O. (ed.), *Geochemistry Research Advances*: Madrid, Nova Science Publishers, 1-25.
- Shang, Ch.; Zelazny, L. W., (2008). Selective dissolution techniques for mineral analysis of soils and sediments. In *Methods of Soil analysis. Part 5. Mineralogical methods*. SSSA Book series. Soil Science Society of America. Segoe Road, Madison, WI, U.S.A. p. 33-80.
- Savage, K.S., Tingle, T.N., O. Day, P.A., Waychunas, G.A., Bird, D.K., (2000b). Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Appl. Geochem.* 15, 1219–1244.
- Schwertmann, U.; Friedl, J.; Stanjek, H., (1999). From Fe(III) ions to Ferrihydrite and then to Hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 209. 215-223.
- Seal, R. R. (2006). Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 61(1), 633-677.
- SEMARNAT, (2007). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT-2004. Diario Oficial de la Federación. 2 de marzo de 2007. http://www.profepa.gob.mx/.../file/.../nom-147-semarnat_ssa1-2004.pdf. Datos consultados el 14 de abril, 2018.
- SEMARNAT, (2003). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, que establece el procedimiento para caracterizar los jales así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y pos-operación de presas de jales: México, D.F., Diario Oficial de la Federación. Datos consultados el 13 de septiembre de 2004.
- SEMARNAT, (2005). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y listados de los residuos peligrosos. Diario Oficial de la Federación. 23 de junio de 2006.
- Sepúlveda, T. V. (2005). Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. Instituto Nacional de Ecología.
- SGM, (2017). Servicio Geológico Mexicano. Fecha de publicación 09 de diciembre de 2017. <https://www.sgm.gob.mx/GeoInfoMexGobMx/>
- SGM, (2014). Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2013 Edición 2014. Servicio Geológico Mexicano. Coordinación General de Minería. Publicación No. 43, 628.
- Sharp, Zachary, (2017). "Principles of Stable Isotope Geochemistry, 2nd Edition.". DOI: 10.5072/FK2GB24S9F
- Sillen, L. G. (1961). On equilibria in systems with polynuclear complex formation. *Acta chem. Scand.*, 15, 1981-1986.
- Smedley, P. L., and Kinniburgh, D. G., (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517-568.
- Smith, K. S., and Huyck, H. L. (1999). An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. *The environmental geochemistry of mineral deposits*, 6, 29-70.
- Smith, K.S., (1999). Meta! Sorption on Mineral Surfaces: An Overview with Examples Relating to Mineral Deposits. In: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon, (1999). *The Environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, Techniques and Health Issues*, *Reviews in Economic Geology Vol 6A*, Society of Economic Geologists, Inc., 161-182.
- SMN, (2015). National Meteorological Service. <http://smn.cna.gob.mx/es/>. Accessed 14 July 2017 (in Spanish)
- Spangenberg, J. E., B. Dold, M. I. Vogt and H. R. Pfeifer., (2006). Stable isotope composition of waters from porphyry copper mine tailings in different climatic environments, Chile. *Goldschmidt Conference (Abst.) A606*.

- Smuda, J., Dold, B., Spangenberg, J. E., and Pfeifer, H. R., (2008). Geochemistry and stable isotope composition of fresh alkaline porphyry copper tailings: Implications on sources and mobility of elements during transport and early stages of deposition. *Chemical Geology*, 256(1-2), 62-76.
- Sparks D.L., (2005). Metal and oxyanion sorption on naturally occurring oxide and clay mineral surfaces. In: Grassian V (ed) *Environmental Catalysts*, Taylor and Francis Books Inc., Boca Raton, FL
- Sparks D.L., (2002). *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego
- Sposito, G., (2008). *The chemistry of soils*. Oxford university press.
- Studnicki-Gizbert, D., and Schechter, D., (2010). The environmental dynamics of a colonial fuel-rush: silver mining and deforestation in New Spain, 1522 to 1810. *Environmental History*, 15(1), 94-119.
- Tabelin, C. B., Igarashi, T., Villacorte-Tabelin, M., Park, I., Opiso, E. M., Ito, M., and Hiroyoshi, N., (2018). Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: A review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. *Science of the Total Environment*, 645, 1522-1553.
- Tabelin, C. B., Igarashi, T., Tamoto, S., and Takahashi, R., (2012). The roles of pyrite and calcite in the mobilization of arsenic and lead from hydrothermally altered rocks excavated in Hokkaido, Japan. *Journal of Geochemical Exploration*, 119, 17-31.
- Talavera M., O.; Armienta H., M. A.; García A. J.; Flores M., N., (2006). Geochemistry of leachates from the El Fraile sulfide tailings pile in Taxco, Guerrero, southern Mexico. *Environmental Geochemical and Health*. No. 28. pp. 243-255.
- Tallman, D. E., and Shaikh, A. U., (1980). Redox stability of inorganic arsenic (III) and arsenic (V) in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 52(1), 196-199
- Taylor, B. E., and Wheeler, M. C., (1994). Sulfur-and oxygen-isotope geochemistry of acid mine drainage in the western United States: field and experimental studies revisited.
- Tessier, A., Campbell, P. G., and Bisson, M., (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Toran, L., and Harris, R. F., (1989). Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and a biological sulfide oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(9), 2341-2348.
- Townsend CR (1996) Concepts in river ecology: pattern and process in the catchment hierarchy. *Archiv fur Hydrobiologie* 113 (Large Rivers Supplement): 3-21
- Tristán-González, M., Aguillón-Robles A, Barboza-Gudiño, J.R., Torres-Hernández J.R., Bellon, H., López-Doncel, R., Rodríguez-Ríos, R., Labarthe-Hernández, G., (2009). Geocronología y distribución espacial del vulcanismo en el Campo Volcánico de San Luis Potosí. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, V.61, 287-303.
- Truesdell, A. H., and Jones, B. F., (1974). WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *J. Res. US Geol. Surv*, 2(2), 233-248.
- UASLP, (1999). Funcionamiento geohidrológico del acuífero de San Luis Potosí en la zona de Cerro de San Pedro, SLP. Reporte preparado por la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- UASLP, (2017). Hidrogeología de la porción oriental del valle del SLP, área aledaña a las microcuencas Cerro de San Pedro y Cuesta de Campa. Reporte interno.
- Ure, A. M.; Davidson, C. M., (2002). Introduction. In *Chemical speciation in the environment*. 2nd edition. A. M. Ure and C. M. Davidson (eds.). Blackwell Science. 1-5.
- USEPA, (2014). Method 6010D. Inductively Coupled Plasma-optical Emission Spectrometry. SW-846 Update V. United States Environmental Protection Agency, 35. Available online at: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6010d.pdf>, Accessed date: 10 February 2018.
- USEPA, E., (2007). Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Test. Methods Eval. Solid Waste 1e30.
- USEPA, (2009). Environmental Protection Agency. Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1, Recommendations. – 3rd ed. Accesado en: <https://www.epa.gov/environmental-topics/water-topics>, 17 mayo.2017
- USEPA. (1996). Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. United States Environmental Protection Agency. 20.

- Valencia, I. E., and Hernández, B. A., (2002). Muestreo de suelos, preparación de muestras y guía de campo. Universidad Autónoma de México. Facultad de estudios Superiores de Cautitlán, México.
- Varsányi, I., Matray, J. M., and Kovács, L. Ó., (1999). Hydrogeochemistry in two adjacent areas in the Pannonian Basin (Southeast-Hungary). *Chemical Geology*, 156(1-4), 25-39.
- Vázquez-Rodríguez, (2007). Movilización de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en la rizosfera de *Viguiera dentata*, una especie vegetal tolerante, de suelos de Villa de la Paz, Matehuala, S.L.P, México. 94 p.
- Vázquez-Vázquez, S. E., (2012). Caracterización de un depósito no controlado de residuos mineros y evaluación de impacto en el suelo superficial. Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Voigt, D. E., Brantley, S. L., and Hennet, R. J. C., (1996). Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. *Applied Geochemistry*, 11(5), 633-643.
- Walker, S.R., Jamieson, H.E., Lanzirotti, A., Andrade, C.F., (2005). Determining arsenic speciation in iron oxides derived from a gold-roasting operation: application of synchrotron micro-XRD and micro-XANES at the grain scale. *Can. Mineral.* 43, synchrotron micro-XRD and micro-XANES at the grain scale. *Can. Mineral.* 43, 1205–1224
- Walraevens, K., (1998). Application of mathematical modeling of the ground- water flow in the Ledo-Paniselian semi-confined aquifer, in Computer Modeling of Groundwater Flow Problems, edited by F. De Smedt, *VLIB Hydrol.*, 14, 95-114.
- Wilkie, J. A.; Hering, J. G., (1996). Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 107. 97-110.
- Wen, X., and Allen, H. E., (1999). Mobilization of heavy metals from Le An River sediment. *Science of the Total Environment*, 227(2-3), 101-108.
- Westall, J. C. (1976). MINEQL: A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. *Mass. Inst. Technol.*
- Whentstone Associates., (2005). Cerro San Pedro draft hydrology study. 137 W. Ryus Street P.O. Box 1156, La Veta, Colorado 81055, Colorado. Reporte técnico. 70
- Wilson, F. H., and Hawkins, D. B., (1978). Arsenic in streams, stream sediments, and ground water, Fairbanks area, Alaska. *Environmental Geology*, 2(4), 195-202.
- Winterbourne, D., (1999). Alteration and mineralization of the San Pedro porphyry, Cerro San Pedro, San Luis Potosí, S.L.P., Mexico: Master of Science thesis, Colorado
- WRB, (2008). Base referencial Mundial del Recurso Suelo., Un marco conceptual para clasificación y comunicación internacional. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. ISBN 978-92-5-305511-1. 117. Accedido en octubre 2015
- Wunderly, M. D., Blowes, D. W., Frind, E. O., and Ptacek, C. J., (1996). Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: A numerical model. *Water Resources Research*, 32(10), 3173-3187.
- Zhou X, Xia B., (2010) Defining and modeling the soil geochemical background of heavy metals from the Hengshi River watershed (southern China): integrating EDA, stochastic simulation and magnetic parameters. *Journal of Hazardous Materials* 180: 542–551,
- Zhu, Y., and, F., Tan, J., (2011). Geochemistry of hydrothermal gold deposits: a review. *Geosci. Frontiers* 2, 367–374
- Zúñiga, F. B., (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. ISBN-968-7556-82X (Vol. 1)

ANEXOS.

Anexo 1. Formatos de fichas de campo para residuos/sedimentos y DAM.

PROYECTO:		FICHA DE CAMPO:	
DATOS GENERALES			
1. Fecha	2. Hora	3. Fotografías (No de Id)	al
4. No. Inventario	5. Municipio		
6. Tipo de material	7. Localidad		
☐ Rs ☐ Es ☐ Te ☐ Ja ☐ Sed ☐ Otro	☐ ☐ ☐ ☐ Otro		
8. Coordenadas		DATUM: WGS84, ZONA:	
8.1 UTM	X	Y	
8.2 Geográficas	N	W	
8.3 Altitud (msnm)			
DESCRIPCIÓN DEL SITIO			
9. Tenencia de la tierra	Otra o especifique:		
☐ Pri ☐ Ej ☐ Gob			
10. Tipo de Vegetación	11. Relieve		
☐ Río ☐ Bordo ☐ Manantial	☐ Mo ☐ Sie ☐ Ce ☐ Dep ☐ Va ☐ Can		
12. Aprovechamientos hídricos	13. Uso de suelo		
☐ Arroyo ☐ Presa ☐ Pozo	☐ Agrícola ☐ Residencial ☐ Industrial		
14. Elementos de erosión	☐ Carcavas ☐ Hudimientos ☐ Agrietamiento ☐ Drenaje ácido de roca		
DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL			
15. Tipo de alteración	Otra:		
☐ Ox ☐ Cl ☐ Arg ☐ Ser ☐ Hem			
16. Color (depósito)	17. Reacción al contacto con:		
☐ Primarios ☐ Secundarios	HCl (al 10%) ☐ 1 ☐ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☐ 5 ☐ 6 H ₂ O ₂ (al 5%) ☐ 1 ☐ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☐ 5 ☐ 6		
18. Principales minerales presentes	19. Presencia de mat. parental		
☐ Sedimentaria ☐ Ignea ☐ Metamórfica	Especifique:		
20. Humedad	21. Dimensiones (m):		
☐ Si ☐ No	☐ Largo ☐ Ancho ☐ Altura ☐ Volumen		
22. Estructura	☐ Forma ☐ Laminar ☐ Cúbica ☐ Prismática ☐ Salusar ☐ Bq. Angulares ☐ Bq. Subangulares ☐ Irregular ☐ Mijajon ☐ Masiva		
☐ Tamaño ☐ Muy fina (< 5mm) ☐ Fina (5-10 mm) ☐ Mediana (10-20 mm) ☐ Gruesa (20-50 mm) ☐ Muy gruesa (> 50 mm)			
23. Observaciones:	TOMA DE MUESTRA		
	☐ SI ☐ NO		
	☐ 1 ☐ 2 ☐ 3		
24. DIBUJO O FOTOGRAFIA	Nomenclatura SP: San Pedro Es: Escoria Sed: sedimento CC: Canto de campo Es: Escoria Sa: Saca Te: Terrero Otro: De: Sedación Arg: Argilización Hem: Hematización Cl: Clorización Ser: Seritización Reacción de HCl y H₂O₂: 1. Nula.- No hay efervescencia visible o audible. 2. Muy débil.- Efervescencia audible, pero no visible. 3. Débil.- Efervescencia audible, poco visible. 4. Moderada.- La reacción es visible y audible. 5. Fuerte.- Efervescencia audible y visible, formación de burbujas a baja espuma. 6. Muy fuerte.- Efervescencia extremadamente fuerte y por lo general las partículas de carbonato son claramente visibles, marcos, metros sobre el nivel del mar		

DATOS FISICOS Y QUÍMICOS DE MUESTRAS DE LIXIVIADOS (DAR)									
DATOS GENERALES									
Clave del Lixiviado	CSP-01L				Tipo de fuente (agua en contacto con el residuo)	Proceso Pirometalúrgico	Proceso de Hidrometalúrgico	Proceso Amalgamación	
Coordenadas UTM Datum WGS84	X=		Y=		Condiciones relacionadas con el flujo	Charco (estancada)	Movimiento laminar	Movimiento turbulento	
Elevación (msnm)			Zona UTM		Condiciones relacionadas con el entorno (medio ambiente)	Precipitación de fases secundarias			
Municipio						Sedimentación	Presencia de Flora (Vegetación)	Presencia de Fauna (reptiles, roedores, ...etc)	
Localidad					CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS				
Fecha					Color		Olor		
Litología Predominante					Apariencia		Sedimentación		
Prof. Nivel del agua	Máx	m	Min	m	Turbidez		Desprendimiento de gases		
Lugar de Toma de Muestra	Punto superior (ref. aguas arriba)	Punto superior (aguas arriba)	Punto medio (ref. aguas arriba)		Profundidad (m)		Vol. aproximado de lixiviado (m3)		
PARÁMETROS MEDIDOS EN CAMPO									
No.	Tiempo (min.)	1	3	5	7	9'	Promedio		
1	T (°C)								
2	O.D. (%)								
3	O.D. (mg/L)								
4	CE (µS/cm)								
5	pH								
6	ORP (mV)								
DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD DE CAMPO (Solo en agua superficial o subterránea)									
N ácido: 1.6 ± 0.005		V muestra (Alcal.): 25		mi		Gráfica calculo de Alcalinidad			
H ₂ SO ₄									
Núm. de vueltas									
pH									
ml (Hv+500)									
Alcalinidad total= mg/l CaCO ₃									
INFORMACIÓN DE LA MUESTRA DE AGUA COLECTADA (LIXIVIADO, SUPERFICIAL O SUBTERRÁNEA)									
MUESTRA PARA	TIPO DE ENVASE	CANTIDAD	CAPACIDAD	CONSERVADOR	FILTRADA?				
ELEM TRAZA	POLIETILENO	1	125 ML	REFRIGERACIÓN, HNO ₃	SI				
NITRATOS	POLIETILENO	1	125 ML	REFRIGERACIÓN, H ₂ SO ₄	NO				
ELEM MAYORES (Aniones y cationes)	POLIETILENO	1	500 ML	REFRIGERACIÓN	NO				
OBSERVACIONES									

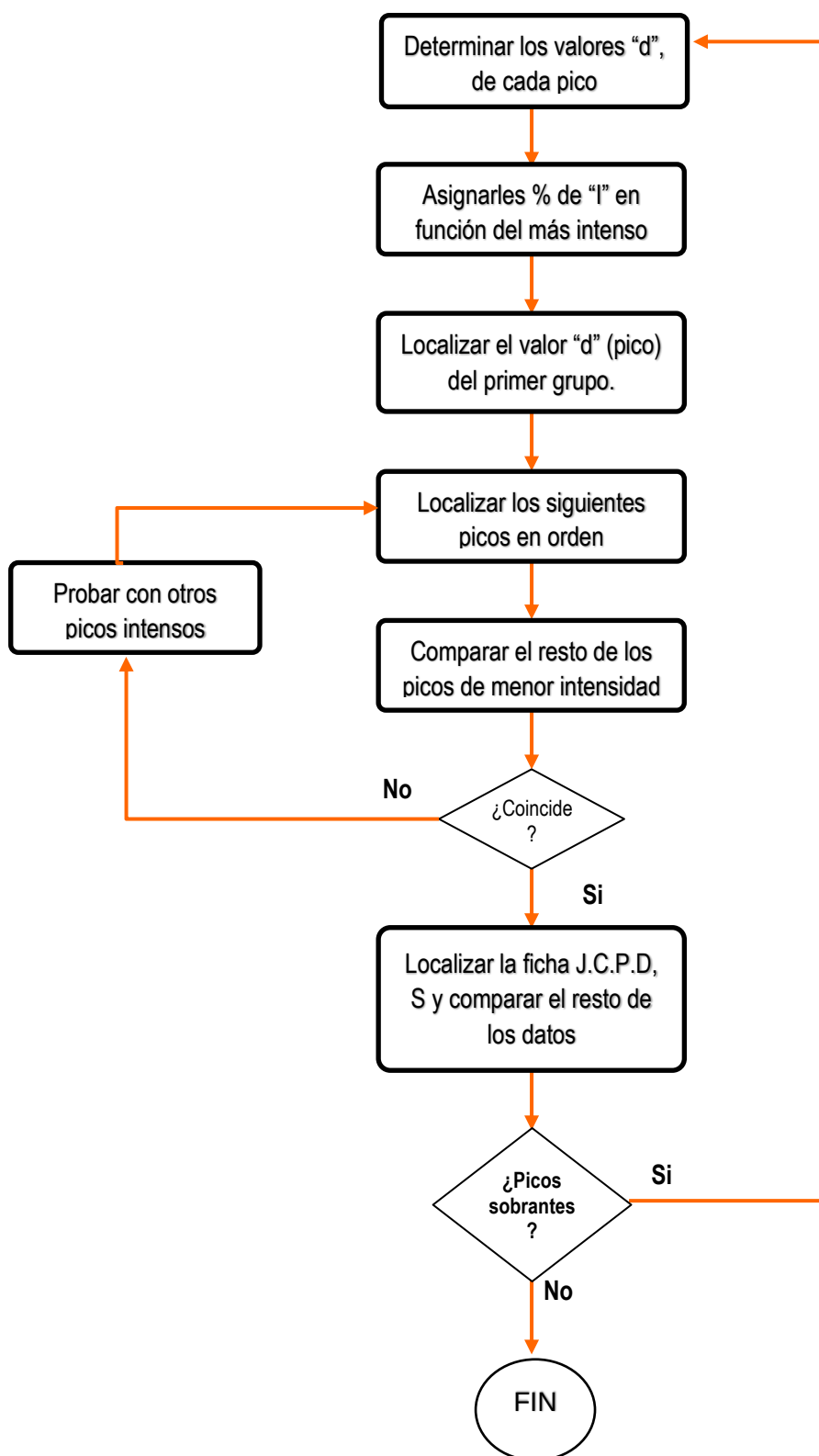
Continuación de elementos priorizados.....

5	S		Principal componente de los sulfuros, explicaría la presencia de minerales primarios (fuente aportadora de EPT).
6	Ca		Por omnipresencia en el sitio. Principal componente de las rocas calizas. Atenuador del DAR (regulador de pH).
7	Fe	Elem. de interés por su asociación con los elementos objetivo	Por omnipresencia. Se asocia con el azufre (sulfuros- Minerales primarios). Componente de óxidos e hidróxidos (minerales secundarios).
8	Si		Elemento principal componente de minerales primarios formadores de rocas (Volcánicas ígneas extrusivas). Se asocia a las arcillas (minerales secundarios) fijadoras de EPT.
9	K		Elemento presente en minerales secundarios característicos en DAR (ej. Jarosita-K).
10	Mn		Elemento relevante por su propiedad química de fijar EPT
11	Al		Elemento principal componente de minerales primarios y secundarios (explicaría la presencia de fase minerales o especies químicas en ambiente de DAR)
12	Ba		
13	Be	EPT	Considerado EPT. Reportado en el sitio
14	Ni		
15	Cu	Complemento	Tóxico en agua de consumo humano
16	Co		Elemento presente en sitios con mineralización de metales y sus concentraciones sirven para clasificar los lixiviados provenientes del yacimiento.

PROCEDIMIENTO DE DIGESTIÓN TOTAL POR PLACA

- El primer día se agrega 0.1 g de la muestra en viales de polietileno y posteriormente se adiciona 1 mL de HNO₃ y 1 mL de HF.
- El segundo día se calienta las muestras con la mezcla de ácidos a 100°C por 8 h.
- El tercer día se libera los vapores generados, abriendo los viales, y esperando a que la muestra se disuelva, y posteriormente a esto se vuelve a cerrar.
- El cuarto día se agrega 1 mL de HCl y se calienta a 100°C por 8 h.
- El quinto día se agrega 1 mL de HNO₃ y 1 mL de agua des-ionizada, se deja reposar por 6 horas, y posteriormente se afora en tubos de fondo cónico de 50 mL cada una de las muestras con agua des-ionizada.

Anexo 3. Método de Hanawalt para DRX



Anexo 4. Prueba de movilidad (NOM-141-SEMARNAT-2003).

Descripción de la prueba.

En el método de esta norma se establece el uso de agua en equilibrio con dióxido de carbono como solución extractante. Este método permite obtener un extracto acuoso para calcular la disponibilidad de los metales y metaloides presentes en los jales, bajo condiciones de laboratorio y no pretende simular el tipo de lixiviado que se produce bajo condiciones específicas de campo

La NOM-141-SEMARNAT-2003 establece los criterios para determinar la peligrosidad ambiental de jales mineros, en esta norma se establece el procedimiento de movilidad de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en agua en equilibrio con CO_2

pH = 5.5) y considera que la fracción que es soluble en agua es la que representa un riesgo ambiental ya que podría transferirse a otros medios.

En este trabajo se determinó la movilidad en agua en equilibrio con CO_2 (agua meteórica, utilizando el método establecido en la norma mencionada, cuya referencia es la prueba ASTM D3987-85 de la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés).

Las muestras se colocaran en tubos de fondo cónico con la solución de extracción en una relación 1:20 muestra /extractante, se utilizó 1 g de muestra y 20 mL de agua en equilibrio con CO_2 . Los tubos de fondo cónico se mantendrán en agitación continua durante 18 h, en un agitador orbital.



Agitador orbital (Heidolph Reax 20/12; número de serie 050001151.
Fabricado por Schott Mexicana).

Anexo 5. Protocolos de extracción secuencial selectiva.

Extracción secuencial selectiva para cationes (ESS-C)

METODO	FRACCIONES		PROCEDIMIENTO	MATRIZ
Tessier et al., (1979)	F1	Intercambiable	1 g de muestra, 20 mL de cloruro de magnesio 1 M (MgCl ₂) a pH=7 y agitación a 1 h.	Sedimentos
	F2	Ligada a carbonatos	Al residuo de F1: se agrega 20 mL 1 M AcONa, SE ajusta pH=5 con ácido acético (AcOH), se agita por 1 h.	
	F3	Reducible (ligada a óxidos de Fe-Mn)	Al residuo de F2: se agrega 20 ml clorhidrato de hidroxilamina (NH ₂ OH.HCl) a 0.04 M, calentar a 95°C durante 6 h.	
	F4	Oxidable (ligada a materia orgánica)	Al residuo de F3: se agrega 15 mL de agua oxigenada (H ₂ O ₂) al 30 % y 3 mL de ácido nítrico (HNO ₃) al 0.02 M, calentamiento durante 2 h a 85°C, al término se agrega 5 mL de acetato de amonio (AcONH ₄) a 3.2 M y mantiene en calentamiento a 85 °C durante 3 h.	
	F5	Residual	Al residuo de F4: se agrega una mezcla HF, HClO ₄ , HNO ₃ concentrados. Con calentamiento se lleva a sequedad.	
Thomas et al., 1994. Método BCR	F1	Soluble en ácido (intercambiable y ligada a carbonatos)	A 1 g de suelo o sedimentos se le agrega 40 mL de Ácido Acético (AcOH), y se agita durante una noche a temperatura ambiente	Suelos / Sedimentos
	F2	Reducible (ligada a óxidos Fe-Mn)	Al residuo de F1: se agregan 40 mL de clorhidrato de hidroxilamina (NH ₂ OH·HCl) y se agita durante una noche a temperatura ambiente	
	F3	Oxidable (ligada a materia orgánica y sulfuros)	Al residuo de F2: se agrega 10 mL de peróxido de hidrogeno (H ₂ O ₂), digerir durante 1 h a temperatura ambiente. A continuación agitar por 1 h a 85°C hasta reducir a <3 mL, añadir 10 mL de H ₂ O ₂ , y se calienta durante 1 h a 85°C hasta reducir a <1 mL. Enfriar y agregar 50 mL acetato de amonio (AcONH ₄), agitar durante la noche a temperatura ambiente	
Dold (2003)	F1	Soluble en agua	A 1 g de muestra agregar en 50 mL en H ₂ O desionizada y agitar 1 h a temperatura ambiente.	Residuos mineros
	F2	Intercambiable	Al residuo de F1: agregar 50 ml de acetato de amonio (AcONH ₄) 1 M ajustar a pH 4.5 y agitar por 2 h a R a temperatura ambiente.	
	F3	Oxihidroxidos de Fe (III)	Al residuo de F2: agregar 30 ML de oxalato de amonio (NH ₄ -oxalato) a 0.2 M, ajustando pH=3.0 y agitar por 1 h en oscuridad a temperatura ambiente.	
	F4	Óxidos de Fe (III)	Al residuo de F3: agregar 30 ML de de oxalato de amonio (NH ₄ -oxalato) a 0.2 M ajustando a un pH=3.0, se calienta la muestra en baño de agua a 80°C por 2 h.	
	F5	Materia orgánica y sulfuros de Cu secundarios	Al residuo de F4: se agrega 30 mL de peróxido de hidrogeno (H ₂ O ₂) al 35 % en un baño de agua caliente por 1h.	
	F6	Sulfuros primarios	Al residuo de F5: agregar la mezcla de clorato de potasio (KClO ₃) y ácido clorhídrico (HCl), seguido por 4 M de ácido nítrico (HNO ₃) concentrados y llevar a ebullición	
	F7	Residual	Al residuo de F6: llevar a digestión con la mezcla de ácido nítrico (HNO ₃), ácido fluorhídrico (HF), ácido perclórico (HClO ₄) y ácido clorhídrico (HCl).	
Geological Society of Canada GCS (Zimmerman y Weindorf, 2010)	F1	Intercambiable	A 1 g de muestra se agregar 30 mL de nitrato de sodio (NaNO ₃) a 0.1 M, agitar durante 1.5 h a 3000 rpm a temperatura ambiente (25 °C).	Suelos y sedimentos
	F2	Adsorbida	Al residuo de F1: agregar 30 mL de acetato de sodio (AcONa) a 1 M, ajustar pH=5 con ácido acético (CH ₃ COOH), agitar durante 1.5 h y temperatura ambiente (25°C)	
	F3	Materia orgánica	Al residuo de F2: agregar 30 mL de pirofosfato de sodio (Na ₄ P ₂ O ₇) a 0.1 M y agitar durante 1.5 h a temperatura ambiente (25°C)	
	F4	Oxihidroxidos amorfos	Al residuo de F3: agregar 30 mL de clorhidrato del hidroxilamina (NH ₂ OH·HCl) a 0.25 M en ácido clorhídrico (HCl) a 0.5 M y agitar durante 1.5 h a temperatura de 60°C	
	F5	Óxidos cristalinos	Al residuo de F4: agregar 30 mL de ácido acético (AcOH) a 1 M en 25% y agitar durante 1.5 h a temperatura de 90°C	
	F6	Residual	Al residuo de F5: agregar una mezcla de ácido fluorhídrico (HF), ácido nítrico (HNO ₃) y ácido perclórico (HClO ₄) concentrados.	

Nota: Ac=[C₂H₃O₂]⁻

Continuación de la tabla ESS-C

Parviainen (2009)	F1	Intercambiable	A 1 g de muestra agregar 50 mL de agua desionizada (H ₂ O) y agitar por 1 h a temperatura ambiente.	Residuos mineros
	F2	Intercambiable, adsorbida y ligada a carbonatos	Al residuo de F1: agregar 20 mL de acetato de sodio (CH ₃ COONa) a 1 M y agitar por 6 h a temperatura ambiente.	
	F3	Oxihidróxidos de Fe	Al residuo de F2: agregar de oxalato de amonio ((NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.2 M) agitar por 1 h en la oscuridad en RT	
	F4	Óxidos de Fe	0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ en baño de agua a 80 °C por 2 h	
	F5	Sulfuros	750 mg de KClO ₃ y 5 + 10 mL de 12 M HCl +10 mL de 4 M HNO ₃ , en un baño de agua a 90°C por 20 min	
Vázquez (2007) (modificado de Tessier 1979 y Xiangdong 2001)	F1	Soluble en agua	A 1 g de muestra agregar 16 mL de agua desionizada (H ₂ O), ajustar pH = 5.5 con burbujeo de dióxido de carbono (CO ₂), y agitación durante 20 min a 30 rpm.	Residuos mineros
	F2	Intercambiable	Al residuos de F1 en el primer paso: agregar 16 mL de nitrato de sodio (NaNO ₃) a 5 M y agitar por 20 min a 30 rpm y separar el sobrenadante, en el segundo paso: al residuo agregar nitrato de magnesio (MgNO ₃) mismas condiciones que el paso 1 y tercer paso; agregar cloruro de magnesio (MgCl ₂) mismas condiciones que el paso 1.	
	F3	Carbonatos	Al residuos de F3: agregar 16 mL de acetato de sodio (CH ₃ COONa) a 1 M ajustar pH=5.5 con ácido acético (CH ₃ COOH) concentrado y agitar durante 5 h a 30 rpm	
	F4	Óxidos de Fe (III)	Al residuo de F3: agregar cloruro de amonio (NH ₄ OH.HCl) a 0.04 M a 25% v/v con ácido acético (CH ₃ COOH), calentar a 96°C por 4 h y agitación 20 min a 3000 rpm	
	F5	Sulfuros	Al residuo de F4: primer paso se agrega peróxido de hidrogeno (H ₂ O ₂) al 30% y se ajusta el pH=2 con ácido nítrico (HNO ₃), segundo paso al residuo agregar acetato de amonio CH ₃ COONH ₄ al 37% (3.2M), y adicionar v/v, de HNO ₃ llevar a calentamiento a 96°C por 8h agitación durante 20 min	
	F6	Residual	Al residuo F5: realizar digestión total mezclando ácido fluorhídrico (HF) más ácido nítrico (HNO ₃) concentrados.	

1 BCR por sus siglas en ingles Community Bureau of Reference, Ac=[C₂H₃O₂]⁻

Extracción secuencial selectiva para aniones (ESS-A)

METODO	FRACCIONES		PROCEDIMIENTO	MATRIZ
Keon y col. (2001)	F1	As unido iónicamente	A 0.4 g se le agrega 40 mL de cloruro de magnesio (MgCl ₂) a 1 M, ajustar pH=8 y agitar por 2 h a una temperatura de 25°C	Suelos
	F2	As fuertemente adsorbido	Al residuo de F1: agregar 40 mL de fosfato monobásico sódico (NaH ₂ PO ₄) a 1 M, ajusta a pH=5 y agitar de 16 a 24 h a temperatura de 25 °C	
	F3	As ligado a carbonatos	Al residuo de F2: agregar 40 mL de ácido clorhídrico (HCl) a 1 N, agitar por 1 h a una temperatura de 25°C	
	F4	As unido a oxihidróxidos de Fe amorfo	Al residuo de F3: agregar 40 mL de oxalato de amonio/ácido oxálico a 0.2 M, ajustar el pH=3, durante 2 h a una temperatura de 25°C en oscuridad	
	F5	As unido a oxihidróxidos de Fe cristalinos	Al residuo de F4: agregar 40 mL de Ti(III)-cittrato-EDTA-bicarbonato a 0.05 M, ajustar pH=7, durante de 2 h a una temperatura de 25°C	
	F6	As unido a silicatos	Al residuo de F6: agregar 40 mL de HF (10 M), 1 a 24 h a una temperatura de 25°C, adicionar 5 g ácido bórico por 16 h	
	F7	As coprecipitado con pirita	Al residuo de F6: agregar 40 mL de ácido nítrico (HNO ₃) a 16 N, agitar durante 2 h a una temperatura de 25°C y 24 h a 25°C	
	F8	As residual	Al residuo de F7: agregar 40 mL de (HNO ₃) a 16 N + peróxido de hidrogeno (H ₂ O ₂) al 30%.	
McIaren y col (1998)	F1	As intercambiable	A 2 gr de muestra y membrana de intercambio aniónico en 30 mL de agua desionizada y agitar durante 24 h	Suelos
	F2	As asociado a superficies minerales del suelo	Al residuo de F1: agregar 30 mL de bicarbonato de sodio (NaHCO ₃) a 5 M, ajustar pH=8.5 durante 16 h	
	F3	As adsorbido en minerales de Fe y Al	Al residuo de F2: agregar a 30 mL de hidróxido de sodio (NaOH) a 0.1 M y agitar a 16 h.	
	F4	As adsorbido en las superficies internas de los agregados del suelo	Al residuo de F3: se agregar 30 mL de hidróxido de sodio (NaOH) a 0.1 M y se dispersa por 3 min con una sonda ultrasónica y después se agita por 16 h.	

Continuación de la tabla ESS-A

Mclaren y col (1998)	F5	As asociado a Ca	A residuo de la F4: agregar 30 mL de ácido clorhídrico (HCl) a 1 M y agitar por 16 h. La solución se centrifuga, se filtra en una membrana de 45 micras, el residuo del suelo se seca en horno a 60°C durante 48 h y después se muele finamente en un mortero de ágata.	Suelos
	F6	As residual	Se determina el As residual analizando el residuo del suelo seco en el F5.	
Wensel et al. (2001)	F1	Intercambiable	A 1 g de muestra agregar sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0.05 M y agitar por 4 h a 20°C	Suelos / Residuos
	F2	As fuertemente adsorbido	Al residuo de la F1: agregar 30 mL de fosfato mono amónico $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ a 0.05 M y agitar por 16 h a 20 °C	
	F3	As fuertemente adsorbido	Al residuo de la F2: se agregan Oxalato de amonio $(\text{NH}_4\text{-oxalato})$ a 0.2 M y se ajusta el pH=3.25. Agitar por 4 h en la oscuridad a 20°C.	
	F4	Óxidos de Fe cristalinos	Al residuo de la F3: se agrega una mezcla de $\text{NH}_4\text{-oxalato}$ a 0.2 M + ácido ascórbico a 0.1 M en un pH=3.25 agitándose durante 30 min en un baño de agua a 90°C.	
	F5	Residual	Al residuo de la F4: se agrega la mezcla de ácido clorhídrico (HCl) + ácido nítrico (HNO_3) y se agita durante 1 h a temperatura de 70°C.	
Vázquez (2007) (modificado de Tessier, 1979 y Keon, 2001)	F1	Soluble en agua	A 1 g de muestra se agregan 16 mL de cloruro de magnesio (MgCl_2) a 0.5 M y se agita durante 20 min a 30 rpm	Suelos / Residuos
	F2	Intercambiable	Al residuo de la F1: se agregan 16 mL de cloruro de magnesio (MgCl_2) a 0.5 M y se agita durante 20 min a 30 rpm	
	F3	Unido a carbonatos	Al residuo de la F2: se agregan 16 mL de acetato de sodio $(\text{CH}_3\text{COONa})$ a 1 M, se ajusta el pH= 5.5 se agita durante 5 h a 30 rpm	
	F4	Intercambiable aniómicamente	Al residuo de la F3: se agregan 20 mL de bifosfato de sodio $(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ y se agita en 2 periodos de 24 h. la concentración del NaH_2PO_4 del 1er periodo es 1 M y del 2do período es de 1.5 M a 30 rpm.	
	F5	Unido a óxidos de Fe	Al residuo de la F4: se agrega 20 mL de clorhidrato de hidroxilamina $(\text{NH}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{HCl})$ a 0.04 M, con el 25% v/v de ácido acético (CH_3COOH) a 96°C por 4 h y agitar por 20 min a 30 rpm	
	F6	Unido a M.O y sulfuros	Al residuo de la F5: agregar 16 mL de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 30% ajustando pH=2 con ácido nítrico (HNO_3) , en el segundo paso agregar acetato de amonio $(\text{CH}_3\text{COONH}_4)$ al 37% a 3.2M y v/v con ácido nítrico (HNO_3) a 96°C por 8h y agitar durante 20 min a 30 rpm	
	F7	Residual	Al residuo de la F6: agregar la mezcla de ácido fluorhídrico (HF) y ácido nítrico (HNO_3) concentrados.	

Nota:= $\text{Ac}=[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^-$

Anexo 6. Uso de la herramienta GWB en la modelación geoquímica-ambiental.

• Programa GSS

Menú → File Edit Data Graphs Analysis Help

Agregar mas muestras → + sample

Agregar mas analitos → + analyte

Base de datos en excel

No.	Lab (Dra. Ma Elena)	Id Campo	Clave	Fecha		COORDENADAS			Elementos traza (Conc. mg/L)																						
				Muestreo	Ingreso a Lab.	X	Y	Z	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	SO ₄	Se	Si	Sr	V	Zn
1	248	CSP-01L	CSP-04L	26-may-15	26-may-15	313906	2457566	2020	35	0.02	315	1.18	0.03	0.02	1.15	32	7.84	0.02	15	9.50	3.72	0.12	0.10	0.97	569	1707	0.01	0.91	0.26	0.02	139
2	244	CSP-02L	CSP-01L	26-may-15	26-may-15	313695	2457508	2011	92	0.12	513	5.89	0.12	0.03	3.98	184	1.35	0.02	154	36.58	2.36	0.73	0.10	0.23	1341	4024	0.03	1.98	0.55	0.04	601
3	245	CSP-03L	CSP-02L	26-may-15	26-may-15	313758	2457426	2008	271	11.38	453	13.24	0.34	0.14	8.83	1368	0.02	0.19	259	102.85	2.07	1.62	58.35	0.00	3305	9914	0.08	3.26	0.47	0.14	1395
4	246	CSP-04L	CSP-03L	26-may-15	26-may-15	313701	245403	2011	101	1.21	550	3.39	0.06	0.05	2.31	507	0.23	0.02	42	17.88	0.41	0.22	0.10	0.98	1393	4179	0.03	0.09	0.45	0.00	254
5	247	CSP-04L(A)	CSP-03L(A)	26-may-15	26-may-15	313719	2457409	2010	472	117.03	683	15.33	0.10	0.37	14.83	8665	0.23	0.43	101	50.96	0.39	0.69	85.69	0.27	9786	29358	0.05	0.09	1.14	0.90	1352

DATOS DE ENTRADA → **CARACTERIZACIÓN QUÍMICA: Elementos mayores y traza concentración total en mg/L**

• Programa Rxn

DATOS DE ENTRADA

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA:

- DRX
- MEB

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:
(Concentración total)

- Elementos mayores, y
- traza

Menú

Mineral (soluto)

Componentes de la solución

En términos de la tabla termodinámica

H2O	Water	Li+	Lithium
Ag+	Silver	Mg++	Magnesium
Al+++	Aluminum	Mn++	Manganese
Am+++	Americium	NO3-	Nitrogen
As(OH)4-	Arsenic	Na+	Sodium
Au+	Gold	Ni++	Nickel
B(OH)3	Boron	Np++++	Neptunium
Ba++	Barium	O2(aq)	Oxygen
Br-	Bromine	Pb++	Lead
Ca++	Calcium	PuO2++	Plutonium
HCO3-	Carbon	Ra++	Radium
Cs+	Cesium	Rb+	Rubidium
Cl-	Chlorine	Ru+++	Ruthenium
Co++	Cobalt	SeO3--	Selenium
Cr+++	Chromium	SiO2(aq)	Silicon
Cu+	Copper	Sn++	Strontium
Eu+++	Europium	SO4--	Sulfur
F-	Fluorine	TaO4-	Technetium
H+	Hydrogen	Tb++++	Thorium
HPO4--	Phosphorus	Sr++++	Tin
Hg++	Mercury	U++++	Uranium
I-	Iodine	V+++	Vanadium
Fe++	Iron	Zn++	Zinc
K+	Potassium		

Rxn

File Edit Run Config View Help

Basis **Command** **Results**

balance reaction for

Analime 1.0 activity

in terms of

H2O activity

Na+ activity

Al+++ activity

SiO2(aq) activity

H+ activity

temperature C

ionic strength true molal stoichiometric molal

add delete

factor reaction by 1.0 reverse

En términos de la actividad o logaritmo de actividad

Cambio por otros minerales en el sistema acuoso

Albite Al+++ 1.0 activity

Quartz SiO2(aq) 1.0 activity

Cambio por otros minerales en el sistema acuoso

Results

Analime + Quartz = H2O + Albite

Log K's:

0 C:	0.1982	150 C:	0.2202
25 C:	0.1834	200 C:	0.2591
60 C:	0.1794	250 C:	0.3039
100 C:	0.1909	300 C:	0.3553

Polynomial fit:
log K = .1981 - .0008043 T + 9.709e-6 T^2 - 2.719e-8 T^3 + 3.198e-11 T^4

Equilibrium equation:
log K = log a[H2O]

• Programa ACT2

DATOS DE ENTRADA

PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS:

- Campo, y/o
- Laboratorio

Act2

File Edit Run Config Plot View Help

Basis Command Results Plot

diagram species

U++++ $\log$ activity -10.0

on axes

H+ $\log$ activity

O2(aq) $\log$ activity

on x axis

from 0.0 to 14.0 increment 2.0

on y axis

from -90.0 to 0.0 increment 10.0

in the presence of

H2O 1.0 activity solvent

temperature 25.0 C

pressure bars

add delete

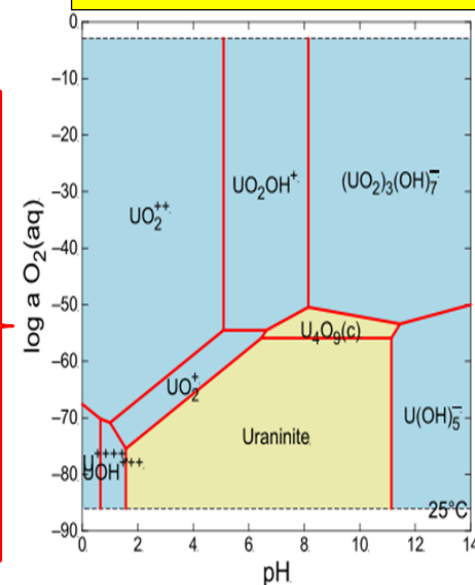
Especie a graficar

En función de
acidez y oxígeno
acuoso

Condiciones

Construcción de los ejes

DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD



Act2

File Edit Run Config Plot View Help

Basis Command Results Plot

diagram species

U++++ $\log$ activity -10.0

on axes

H+ $\log$ activity

e- $\log$ activity

O2(aq) $\log$ activity

on x axis

from 0.0 to 14.0 increment 2.0

on y axis

from -0.75 to 1.25 increment 0.5

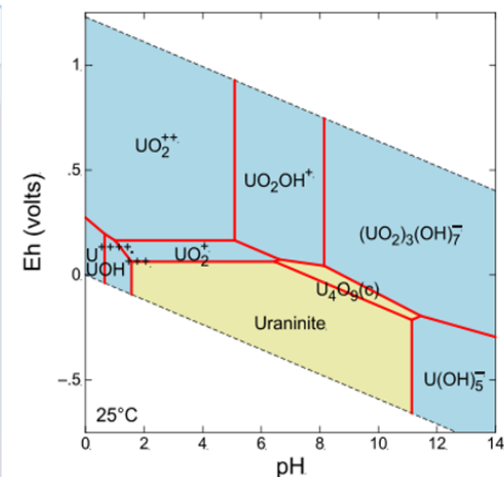
in the presence of

H2O 1.0 activity solvent

temperature 25.0 C

pressure bars

add delete



Anexo 7. Datos de entrada para la modelación.

DATOS	UTILIZACIÓN
Iones mayores Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3 , Cl^- Parámetros físico-químicos pH y Eh Sólidos totales disueltos (TDS) Gases disueltos. O_2 (ac) y CO_2 (ac) Elementos menores. Si, Fe, Mn, Al Elementos Traza As, Cd, Pb, Zn,....., entre otros Otros elementos F, Br, I, P	• Cálculos de complejos en solución. • Cálculo de fuerza iónica y actividad de los solutos. • Índice de saturación de minerales con estos componentes. • Especiación de iones, formación de complejos y solubilidad de minerales. • Ox: medida cualitativa del potencial Redox, CO_2^-. • Estabilidad de pH del agua en contacto con la atmosfera. • Equilibrio de arcillas y oxi-hidróxidos. • Equilibrio con EPT y fases minerales por adsorción. • Complejación, equilibrio con minerales y adsorción

Constituyentes de la fase solida	Impacto potencial en el sistema
Calcita. Yeso. Dolomita. Identificación de minerales arcillosos. Oxi-hidróxidos de hierro y manganeso. Pirita Silicatos CO_2	• Control de solubilidad en la concentración de la solución. Medida aproximada de la capacidad de neutralización • Control de solubilidad en la concentración de la solución. • Fuente de constituyentes a la solución a la solución, medida aproximada de la capacidad de neutralización. • Sitios de intercambio para cationes mayores, control de solubilidad en la concentración de la solución. • Control de solubilidad en la concentración de la solución, sitios de adsorción para elementos menores y traza. • Fuente de acidez en condiciones oxidantes, control de solubilidades en la concentración de la solución. • Fuente para muchos constituyentes disueltos. • Medio adsorbente para compuestos orgánicos e inorgánicos y fuente de carbón disuelto.

Anexo 8. Análisis químico de muestras del RPV.

Sitio de muestreo	Id	Datos del sitio	pH	Concentración total en mg/kg												
				Elem. objetivo del estudio				Elem. de interés por su asociación con los elementos objetivo								
				As	Cd	Pb	Zn	Ca	S	Fe	Al	Si	Mg	P	Mn	Cu
RPV-1	SP-01	Residuo expuesto, ubicado en el extremo Oeste.	2.79	818	28.53	19243	2271	50428	90756	73648	46016	5046	2352	1329	195	122
	SP-02	Residuo expuesto, ubicado en la parte central	4.33	1842	91.72	12191	5444	75534	191508	156510	28699	4857	1860	1763	278	109
	SP-03	Residuo expuesto, ubicado en el extremo Este.	2.49	1782	31.14	15716	1607	71689	117290	131926	27739	10679	2064	1878	142	131
RPV-2	SP-04	Residuo semiconfinado, ubicado en el extremo Oeste.	5.17	1312	36.72	11208	4568	57290	99142	96065	45157	7334	3130	1902	395	134
	SP-05	Residuo semiconfinado, ubicado en la parte central	2.66	1625	35.47	17373	2883	67467	145139	117549	22553	5450	1915	1664	394	124
	SP-06	Residuo semiconfinado, ubicado en el extremo "E"	2.68	1364	47.79	10931	2458	74139	184368	152579	18499	5155	1111	1325	253	112
	SP-07	"La Tolva", ubicado en la concesión el Roble	8.48	68	4.24	524	376	200025	3889	15489	29006	46043	3160	805	1463	19
	SP-08	Obra de exploración parte inf. del cerro en la concesión el Roble	8.66	26	5.38	36	149	50898	1070	29690	55913	14736	7354	34836	357	32
	SP-09	Obra de exploración parte superior del cerro en la concesión el Roble	8.51	141	3.89	92	181	239170	4462	20525	39116	32585	6603	1879	992	46
	SP-10	Obra de exploración parte superior del cerro "El Pirul" en la concesión el Roble	8.88	197	8.77	539	1438	242866	4567	48988	28645	48737	5264	2691	8147	59
	SP-11	Entrada al pueblo fte. Al taller de Platería.	7.92	1872	76.25	11345	9991	126756	21342	74016	34586	16790	2847	3045	2938	215
	SP-12	Mina la Fosforita	8.58	188	2.83	75	115	316705	5787	13164	19566	32986	3426	1215	748	35
	SP-13	"El Porvenir"	8.13	2045	29.14	11861	3885	150508	7893	108760	36464	120792	6150	1940	11354	159
	SP-14	"El Azolve" entre los cerros El frente y Santo Niño	7.82	661	58.12	3161	8749	30213	5902	48416	53752	11892	3799	2102	919	150
	SP-15	Tributario Cerro Santo Niño	6.41	378	<LIC	6332	1613	123900	3835	103300	4209	18523	7000	344	12918	277
RPV-3	SP-16	Parte central entre RPV1 y RPV2 (capa 0 a 80 cm)	2.79	1166	<LIC	8052	7182	55033	37233	112833	4000	10964	<LIC	439	170	222
	SP-16a	capa de 80 a 150 cm	3.74	1303	<LIC	5917	7532	52067	36700	105433	3100	12604	<LIC	<LIC	<LIC	247
	SP-16b	capa de 150 a 190 cm	2.58	1392	118	1097	9942	29875	25900	118525	3600	14750	<LIC	445	185	152
	SP-16c	capa de 190 a 250 cm	5.98	447	<LIC	1455	7476	93667	20798	41267	3700	22067	<LIC	517	533	<LIC
	SP-16d	capa de 250 a 390 cm	3.49	1435	<LIC	5383	11543	50267	37867	115333	4150	14005	<LIC	430	383	281
	SP-16e	capa de 370 a 580 cm	3.94	1061	94	5411	6487	58267	38133	102100	2650	14242	<LIC	<LIC	256	208
	SP-16f	capa de 580 a 795 cm	3.2	2209	<LIC	6485	4092	46433	38667	130433	3150	15633	<LIC	<LIC	210	268
	SP-16g	capa de 795 a 1160 cm	4.12	1642	75	6321	7678	52566	34947	103800	3635	15399	10200	399	181	237

Anexo 9. Análisis químico de muestras del DAM.

Sitio de muestreo	Id	Fecha Fecha de muestreo	PARÁMETROS DE CAMPO (Sonda multiparámetros)										ISÓTOPOS		Iones Mayores (Conc. mg/L)									
															Cationes				Aniones					
			T °C	pH	CE µS/cm	SDT mg/L	O ₂ %	O ₂ mg/L	ORP mV	Eh mV	Alcalinidad mg/L de CaCO ₃	Dureza total mg/L de CaCO ₃	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O	Ca ²⁺	Na ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻
LIX-1	LIX-1a	26-may-15	23.1	2.48	3130	1533	37.9	2.55	424	624	0	848.66	-1.61	---	315	12.00	6.9	15	1707	0	0	0.85	811.2	4
	LIX-1b	13-ago-15	22.9	2.17	8690	4207	39.4	2.44	490	690	0	3011.1	---	---	783	2.90	4.3	256	3286.6	0	0	0.8	243.3	52
	LIX-1c	23-ago-15	22.7	2.3	6680	3274	37.1	2.93	493	693	0	1711.5	-1.10	---	561	1.40	0.6	76	8799.3	0	0	0.5	283.9	16
LIX-2	LIX-2a	26-may-15	23.0	2.51	5230	2570	30.4	3.03	488	688	0	1915.3	-0.95	---	513	6.00	0.6	154	4023.7	0	0	0.70	811.2	9
	LIX-2b	13-ago-15	23.1	2.16	20520	1056	33.2	3.84	511	711	0	6585.7	---	---	805	3.30	5.6	1111	5122.1	0	0	0.7	283.9	81
	LIX-2c	19-ago-15	22.9	2.61	4780	2341	30.7	2.99	510	710	0	1870.5	-1.18	---	489	0.60	0.9	158	3580.2	0	0	0.6	385.3	49
	LIX-2d	24-ago-15	23.2	5.97	1203	2455	30.2	3.08	509	709	37	1422.1	---	---	513	8.20	10.2	34	1315.5	0	45	18	1.207	2
LIX-3	LIX-3a	26-may-15	23.1	2.29	10050	4925	41.4	0.81	505	705	0	2198	---	---	453	14.00	2.4	259	9914.1	0	0	0.6	811.2	56
	LIX-3b	13-ago-15	22.6	2.35	8130	3443	39.8	0.78	500	700	0	1590.1	---	---	579	2.40	1.7	35	3665.5	0	0	0.7	405.6	25
	LIX-3c	17-ago-15	22.9	2.31	7930	3886	40.6	0.95	500	700	0	2250.6	-0.82	-2.23	540	1.40	1.2	219	9692.6	0	0	0.4	283.9	59
	LIX-3d	18-ago-15	22.7	2.43	5140	2520	39.9	0.9	499	699	0	926.76	-0.92	-1.74	565	1.40	3.5	46	4148.4	0	0	0.6	20.8	15
	LIX-3e	25-ago-15	23.6	6.15	1937	949	40.2	0.85	434	634	37	937.92	---	---	344	17.40	17.8	19	869	0	45	35	1.358	1
LIX-4	LIX-4a	26-may-15	23.6	2.4	4920	2416	9.78	0.87	492	692	0	1545	---	---	550	6.00	0.3	42	4179.3	0	0	0.7	466.4	9
	LIX-4b	13-ago-15	23.1	2.42	4600	2260	10.45	0.81	502	702	0	4211	---	---	630	0.60	0.6	641	23136	0	0	0.5	182.5	60
	LIX-4c	01-jul-16	23.2	2.36	5320	2606	9.95	1.2	499	699	0	1682.8	---	---	599	1.00	0.4	45	5266	0	0	0.4	142.0	15
	LIX-4d	20-ago-15	22.9	2.37	5020	2458	10.67	1.05	501	701	0	1599.8	---	---	292	1.00	0.5	48	2414	0	0	0.4	162.2	16
	LIX-4e	21-ago-15	22.7	2.41	4730	2319	11.34	0.93	509	709	0	1536.4	-1.33	---	540	0.60	0.5	45	9620.5	0	0	0.5	283.9	15
	LIX-4f	26-ago-15	23.1	2.59	3700	1811	10.77	0.82	431	631	0	1451.2	---	---	539	0.10	0.1	26	2404.3	0	0	12	142.0	14
LIX-5	LIX-5a	26-may-15	22.3	2.11	10500	5089	7.3	0.79	501	701	0	2120.6	---	---	683	27.00	0.4	101	29358	0	0	0.75	182.5	66
	LIX-5b	22-ago-15	22.4	2.1	11230	5504	5.47	0.89	510	710	0	1914.3	-0.87	---	575	3.50	3.3	116	27185	0	0	0.4	182.5	67

Continuación de la tabla...

Sitio de muestreo	Id	Concentración total (mg/kg)											
		Elementos objetivo de esta investigación				Elementos de interés por su asociación con los elementos objetivo							
		As	Cd	Pb	Zn	S	Fe	Al	Si	Mg	P	Mn	Cu
LIX-1	LIX-1a	0.02	1.18	0.97	139	569	32	35	0.91	15	0.10	9.50	1.15
	LIX-1b	112.56	20.50	1.34	2895	10955	6915	907	8.04	256	220	174	22
	LIX-1c	24.43	6.36	3.37	829	2933	2079	267	5.96	76	7.27	40.74	8.58
LIX-2	LIX-2a	0.12	5.89	0.23	601	1341	184	92	1.98	154	0.10	36.58	3.98
	LIX-2b	77.08	46.07	1.17	7208	17074	8451	1199	9.47	1111	320	515	29
	LIX-2c	2.49	4.54	0.48	519	1193	307	72	5.62	158	1.45	25.87	3.56
	LIX-2d	0.02	0.21	0.02	17	438	0.02	0.09	8.34	34	0.10	1.88	0.02
LIX-3	LIX-3a	11.38	13.24	0.35	1395	3305	1368	271	3.26	259	58	102.85	8.83
	LIX-3b	3.49	3.15	1.00	193	1222	403	62	0.09	35	20.45	14.20	1.64
	LIX-3c	12.98	9.40	0.20	1197	3231	1785	260	14.29	219	10.76	74.85	8.81
	LIX-3d	2.39	3.57	0.77	256	1383	644	100	5.83	46	2.25	13.98	2.67
	LIX-3e	0.04	0.18	0.01	18	290	0.6	0.09	7.27	19	0.10	1.98	0.03
LIX-4	LIX-4a	1.21	3.39	0.98	254	1393	507	101	0.09	42	0.10	17.88	2.31
	LIX-4b	21.30	25.58	0.30	2913	7712	2266	503	4.80	641	111.41	194.71	17.07
	LIX-4c	1.91	3.74	0.05	335	1755	565	109	0.09	45	21.21	19.47	2.48
	LIX-4d	7.55	4.13	0.73	259	805	373	58	4.15	48	3.36	15.98	2.52
	LIX-4e	8.14	3.76	1.89	253	3207	725	89	2.89	45	3.75	13.80	2.55
	LIX-4f	1.37	1.67	0.51	113	801	215	41	3.88	26	0.82	5.64	0.90
LIX-5	LIX-5a	117.03	15.33	0.27	1352	9786	8665	472	0.09	101	85.69	50.96	14.83
	LIX-5b	130.32	13.93	3.36	1176	9062	9592	526	3.62	116	17.43	39.46	15.89

Anexo 10. Análisis químico de muestras de precipitados del DAM.

Sitio de muestreo	Id	Datos del sitio	pH	Concentración total en mg/kg												
				Elem. objetivo del estudio				Elem. de interés por su asociación con los elementos objetivo								
				As	Cd	Pb	Zn	Ca	S	Fe	Al	Si	Mg	P	Mn	Cu
Pr-01	Pr-01	Precipitado del LIX-1	2.1	1306	21	9066	5862	4971	63215	15722	28910	129714	4096	614	389	345
	Pr-01a		1.8	1015	36	7016	8659	5326	33336	14554	43131	155796	4267	708	1062	252
Pr-02		Precipitado del LIX-2	2.3	48	5	2091	18031	24265	127423	845	1487	78653	6719	3	33	373
Pr-03		Eflorescencia próxima al punto LIX-1	2.5	21	6	1653	50807	14417	139691	1537	618	14449	10474	< 2.37	130	924
Pr-04		Precipitado del LIX-5	2.2	1412	55	1009	2803	13856	191958	36669	9840	18821	1099	130	383	49
Pr-05		Precipitado del LIX-4	1.4	2005	7	25081	4359	8494	80865	14615	17473	95640	2708	463	82	418
Pr-06		Precipitado del LIX-1	2.6	608	45	6853	6762	72151	43421	110300	3237	13866	8600	374	312	183
Pr-07		Precipitado del LIX-5	1.9	753	358	3746	74665	53976	34912	61534	2769	10239	10300	354	2059	407
Pr-08		Eflorescencia próxima al punto LIX-2	2.6	570	476	3168	103700	58715	41002	53046	2937	13092	10100	464	2696	538
Pr-09		Precipitado "Lodo" del LIX-3	2.7	1689	85	15268	18716	10448	40048	172533	4493	10963	7950	572	688	281
Pr-10		Eflorescencia próxima al punto LIX-4 y 5	2.9	1899	216	1375	38451	8902	34785	113800	4944	12380	20000	729	2179	1010

Anexo 11. Análisis químico: muestras de sedimentos de arroyo para EDA-SDA.

No	Id	Zona	Ubicación	Tipo de muestreo	Colectada en:	Tipo de impacto	Concentración total (mg/kg)			
							As	Pb	Cd	Zn
1	SPs-01	A	Arroyo Los Méndez	Sistemático	Cauce	Nat	107	399	22.14	0.50
2	SPs-02	A	Arroyo Los Méndez	Sistemático	Cauce	Nat	96	417	0.50	0.50
3	SPs-03	A	Arroyo Los Méndez	Sistemático	Cauce	Nat	93	551	0.50	0.50
4	Spo-01	A	Tributario arroyo Los Méndez	dirigido	Cauce	Nat	102	514	0.50	1810
5	Spo-02	A	Tributario arroyo Los Méndez	dirigido	Cauce	Nat	118	533	0.50	757
6	SPs-04	A	Arroyo Los Méndez	Sistemático	Cauce	Nat	96	558	0.50	0.50
7	Spo-03	A	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Nat	117	1046	0.50	0.50
8	SPs-05	A	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Nat	85	623	0.50	0.50
9	SPr-01	A	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	tributario (mina fosforita)	Nat	76	488	0.50	0.50
10	SPs-06	A	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Nat	118	594	0.50	0.50
11	Spo-04	A	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Nat	200	1752	7.44	1989
12	Spo-05	A	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Nat	111	689	0.50	165
13	SPs-07	A1	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Pob	135	1094	1.35	18.60
14	SPs-08	A1	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Pob	316	2050	0.50	47.59
15	SPr-04	A1	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Presa Sn Nicolás	Pob	323	1673	0.50	0.50
16	SPr-03	A1	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Pob	414	3236	0.50	0.50
17	Spo-06	A1	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Pob	290	1462	0.50	479
18	SPs-09	A1	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Pob	337	2978	0.50	554
19	Spo-07	A1	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Pob	509	5437	8.94	420
20	SPr-06	A1	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Pob	694	6121	0.50	0.50
21	SPs-10	A1	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Pob	272	2087	0.50	0,50
22	Spo-08	A1	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	RPV	Pob	513	3555	0.50	0.50
23	SPr-07	B	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Pob	611	5163	0.50	0.50
24	SPr-08	B	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Imp	140	858	9.13	381
25	SPr-N	B	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Imp	38	212	6.15	1833
26	SPs-11	B	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Imp	772	5577	0.50	1093
27	SPr-09	B	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Imp	299	1609	11.44	3051
28	SPr-10	B	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Imp	409	4288	22.37	5009

Continuación...

No	Id	Zona	Ubicación	Tipo de muestreo	Colectada en:	Tipo de impacto	Concentración total (mg/kg)			
							As	Pb	Cd	Zn
29	SPr-11	C	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Imp	1025	7590	0.50	0.50
30	SPs-12	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	328	1769	10.32	2684
31	SPs-13	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	317	1420	3.68	1406
32	SPs-14	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	384	7317	4.10	1681
33	SPs-15	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	294	1310	3.12	1652
34	SPs-16	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	223	1924	11.82	1314
35	SPs-17	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	429	3311	2.78	1729
36	SPs-18	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	318	1531	7.42	1174
37	SPs-19	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	298	1428	0.50	1076
38	SPs-20	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	248	1511	0.50	1017
39	SPs-21	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	220	1327	0.50	913
40	SPs-22	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	189	1215	0.50	809
41	SPs-23	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	271	1136	0.50	464
42	SPs-24	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	284	1943	0.50	754
43	SPs-25	C	Arroyo Sn Pedro	Sistemático	Cauce	Rclmp	250	2111	3.95	1216
44	SPr-12	C	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Reclmp	223	1363	0.50	636
45	SPr-13	C	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Reclmp	133	929	4.94	1305
46	SPr-14	C	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Reclmp	423	3094	61.65	6750
47	SPr-15	C	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Reclmp	232	1290	0.08	1912
48	SPr-16	C	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Reclmp	190	1089	0.50	0.50
49	SPr-17	C	Tributario arroyo Sn Pedro	dirigido	Cauce	Reclmp	164	1043	7.52	1303

Anexo 12. Análisis químico de muestras de sedimentos de arroyo.

Sitio de muestreo	Id	Datos del sitio	pH	Concentración total en mg/kg												
				Elem. objetivo del estudio				Elem. de interés por su asociación con los elementos objetivo								
				As	Cd	Pb	Zn	Ca	S	Fe	Al	Si	Mg	P	Mn	Cu
Sd-01		Agua arriba en Presa "Los Méndez".	6.93	39	4.1	283	180	98897	3772	19025	48751	6846	4289	1310	443	19
Sd-02		Inicio del RPV-2	5.47	320	22.2	2047	4489	111459	4431	36766	59001	10376	6207	2356	1963	79
Sd-03		Parte Intermedia (entre RPV-1 y 2)	4.01	1500	73.4	4536	8305	85113	109095	94639	33444	9278	3649	2101	976	90
Sd-04		Parte final (RPV-1)	3.78	449	56.1	2561	4904	188716	11597	34780	33694	31088	3368	2518	2499	87
Sd-05		A 573 m de distancia del RPV-1	6.34	662	30.7	1972	2769	204793	10326	32696	25475	39561	2765	1542	1849	60
Sd-06		A 1,543 m de distancia del RPV-1	6.85	498	33.0	2612	3452	180669	9720	38836	26596	26742	2447	1515	2022	70
Sd-07		A 2,914 m de distancia del RPV-1	6.77	266	26.8	1603	2520	179008	5542	23292	27809	46178	2493	1329	1397	47
Sd-08		A 3,534 m de distancia del RPV-1	6.84	152	13.7	762	1469	16331	1369	4421	24676	212574	1818	411	1294	37
Sd-09		A 4,253 m de distancia del RPV-1	7.01	170	11.4	952	1434	23914	1380	5065	27107	226008	2188	449	1022	29
Sd-10	Sd-10	A 5,338 m de distancia del RPV-1. capa de 0 a 5 cm	6.86	264	16.8	2072	1970	22831	1577	6410	23185	227207	2462	564	1190	57
	Sd-10a	Capa de 5 a 35 cm	6.18	349	20.0	3141	2771	29418	4053	7809	25133	225980	2145	506	1650	77
	Sd-10b	Capa de 35 a 75 cm	6.58	210	4.3	4373	710	21440	1888	5284	25443	209429	2809	742	1393	36
	Sd10c	Capa de 75 a 100 cm	6.57	338	4.3	6010	701	19893	1497	5695	28287	200196	3396	758	1676	52

Anexo 13. Análisis químico del agua de Lluvia.

Sitio de muestreo	Id.	Fecha Muestr eo	Id. del aprovecha miento	DATOS DE CAMPO (Sonda multiparámetros YSI)								LAB.		IONES MAYORES (mg/L)										
														Cationes				Aniones						
				T °C	pH	ORP mV	Eh mV	CE μS/cm	O ₂ %	O ₂ mg/L	Alcalinida d mg/L de CaCO ₃	STD mg/L	Dt mg/L de CaCO ₃	Ca ²⁺	Na ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	N de NO ₃	Cl ⁻	F ⁻
LL-0	LI-0a	jul-15	Hospital	23.8	6.74	62.1	262	125.7	78.4	8.01	---	62.0	---	22.2	1.3	0.41	0.69	12.0	0.0	33.15	2.10		4.5	2.25
	LI-0b	sep-15	Hospital	23.6	6.99	54.3	254	126.1	79.3	8.00	---	60.0	---	17.0	<5.8	2.30	0.28	6.0	0.0	55.25	1.60		6.0	0.75
LL-1	LI-1a	jul-15	Agronomía	24.1	8.27	52	252	142.3	80.0	8.80	---	51.6	---	11.8	<5.8	0.38	<1.3	7.0	0.0	49.45	1.30		10.4	0.65
	LI-1b	sep-15	Agronomía	25.2	7.43	48	248	120.1	79.0	8.10	---	64.6	---	36.6	<5.8	2.05	<1.3	9.0	0.0	52.12	1.90		10.5	0.74
LL-2	LI-2a	jul-15	Ingeniería	25.8	7.49	62	262	155.2	88.0	9.00	---	70.2	---	23.3	<5.8	1.86	<1.3	8.0	0.0	54.17	2.00		11.3	0.78
	LI-2b	sep-15	Ingeniería	26.3	7.55	59	259	136.2	82.0	9.50	---	74.9	---	29.9	<5.8	0.77	<1.3	19.0	0.0	77.36	1.00		12.3	0.79
LL-3	LI-3a	jul-15	Microondas	20.0	7.87	42	242	64	78.0	8.10	---	29.2	---	<4.83	<5.8	<0.18	<1.3	1.0	0.0	22.10	1.10		10.3	0.47
	LI-3b	sep-15	Microondas	18.4	7.42	40	240	72	75.0	7.90	---	60.9	---	11.8	<5.8	0.29	<1.3	0.0	0.0	44.20	1.30		8.1	0.44

Dt: Dureza Total, STD: Solidos totales disueltos

Continuación de la tabla.....

Sitio de muestreo	Id.	EPT: objetivo de esta investigación (mg/L)				Elementos de interés por su asociación con los elementos objetivo (ppb)							
		As	Cd	Pb	Zn	Fe	Al	Si	S	P	Li	Mn	Cu
LL-0	LI-0a	< 0.021	< 0.024	< 0.003	0.1082	< 0.016	< 0.089	0.9691	7.6875	< 0.103	< 0.0167	< 0.004	< 0.023
	LI-0b	< 0.021	< 0.024	< 0.003	0.4322	0.4087	< 0.089	3.6077	6.9088	< 0.103	< 0.0167	< 0.004	< 0.023
LL-1	LI-1a	< 0.021	< 0.024	< 0.003	1.2639	< 0.034	< 0.265	< 0.504	< 5.595	< 2.107	< 0.0167	0.044	< 0.023
	LI-1b	< 0.021	< 0.024	< 0.003	1.9893	< 0.034	< 0.265	0.5252	6.5445	< 2.107	< 0.0167	0.067	< 0.023
LL-2	LI-2a	< 0.021	< 0.024	< 0.003	< 0.778	< 0.034	< 0.265	2.4078	< 5.595	< 2.107	< 0.0167	< 0.044	< 0.023
	LI-2b	< 0.021	< 0.024	< 0.003	< 0.778	< 0.034	< 0.265	3.4937	7.9025	< 2.107	< 0.0167	0.005	< 0.023
LL-3	LI-3a	< 0.021	< 0.024	< 0.003	< 0.778	< 0.034	< 0.265	< 0.504	< 5.595	< 2.107	< 0.0167	0.008	< 0.023
	LI-3b	< 0.021	< 0.024	< 0.003	0.9393	0.0364	< 0.265	< 0.504	< 5.595	< 2.107	< 0.0167	0.01	< 0.023

Anexo 14. Análisis físico-química del agua superficial.

Sitio de muestreo	Id.	Fecha Muestreo	Nombre del aprovechamiento	Datos de campo								Iones mayores (mg/L)										
				T (°C)	pH	OR P mV	Eh mV	CE μ S/cm	O ₂ %	O ₂ mg/L	Alcalinidad mg/L de CaCO ₃	HCO ₃	CO ₃	Cl	SO ₄	N de NO ₃	NO ₃	F	Na	K	Ca	Mg
AS-1	AS-1a	06-oct-14	Bordo Los Méndez	21.3	8.2	132	332	188	43	3.8	76.8	42.94	0.0	52.61	18.0	0.70	3.10	0.40	4.0	4.60	37.63	3.77
	AS-1b	31-mar-15	Bordo Los Méndez	14.4	8.64	166	366	229	61	6.24	96	86.38	0.0	7.15	61.0	0.70	3.10	0.55	7.0	7.50	48.61	1.06
	AS-1c	22-ene-16	Bordo Los Méndez	17.4	8.3	207	407	253	53.6	5.14	169.6	171.55	0.0	10.52	15.0	0.00	0.00	0.65	4.5	6.78	56.72	1.77
AS-2	AS-2a	20-oct-14	Bordo San Nicolás	17.9	8.28	236	436	855	48	4.6	100.8	90.28	0.0	26.80	312.0	4.00	17.71	1.49	32.0	22.18	153.60	1.56
AS-3	AS-3a	12-mar-14	Los Pocitos	15.3	6.4	145	345	434	10	1.1	100.8	122.98	0.0	10.92	78.0	1.20	5.31	0.25	14.0	14.00	58.48	4.13
	AS-3b	12-mar-14	Manantial	16.5	6.2	129	71	356	0	0	123.2	150.30	0.0	5.96	56.0	0.40	1.77	0.08	18.6	7.00	40.80	13.2
AS-4	AS-4a	12-mar-14	Bordo-estaque	20.8	7.6	176	376	649	37	3.4	268.8	327.94	0.0	9.93	49.0	0.40	1.77	0.91	14.0	36.00	65.28	18.2
	AS-4b	07-oct-14	Bordo-estaque	17	7.14	165	35	353	2	0.2	195.2	292.80	0.00	2.98	5.0	0.80	3.54	0.69	2.0	11.10	72.13	7.49
	AS-4c	31-mar-15	Bordo-estaque	20.7	7.73	132	332	384	23.5	2.14	188.8	230.34	0.0	7.15	35.0	2.00	8.86	0.81	14.0	15.40	71.18	7.39
	AS-4d	28-ene-16	Bordo-estaque	12.1	7.6	215	415	307	40	4.3	169.6	276.39	0.0	7.52	4.0	0.00	0.00	0.09	2.6	18.91	77.08	8.84
AS-5	AS-5a	17-jun-13	Bordo Las Crucitas	18.5	9.48	154	354	888	61	5.67	71.7	68.05	9.56	103.17	275.0	2.10	9.30	1.06	80.5	42.16	76.80	10.6
	AS-5b	12-mar-14	Bordo Las Crucitas	22.3	9.8	110	310	794	48	4.4	33.6	40.99	0.0	14.89	256.5	0.50	2.21	0.52	40.0	9.00	87.04	6.61
	AS-5c	08-may-14	Bordo Las Crucitas	19.2	9.86	128	328	1400	56	5.3	54.4	134.20	0.00	60.55	537.0	4.10	18.16	1.98	110	30.70	165.60	14.0
	AS-5d	08-oct-14	Bordo Las Crucitas	26.1	9.4	117	317	1136	74	6.1	174.4	109.80	0.00	41.69	400.0	0.50	2.21	1.86	109	11.70	141.12	1.62
	AS-5e	01-abr-15	Bordo Las Crucitas	21.7	8.16	185	385	426	63.2	5.55	94.4	115.17	0.00	17.87	89.0	0.70	3.10	0.77	32.0	12.00	46.87	1.06
	AS-5f	22-ene-16	Bordo Las Crucitas	11.5	9.8	229	429	262	63.8	7	70.4	76.25	0.00	12.03	81.0	1.00	4.43	0.86	20.7	15.01	17.45	15.9
AS-6	AS-6a	17-jun-13	Bordo La Zapatilla	19.9	9.63	172	372	465	58	5.12	95.6	116.65	0.0	35.31	122.5	2.70	11.96	0.99	49.3	38.67	36.86	7.47
	AS-6b	08-may-14	Bordo La Zapatilla	24.1	8.75	159	359	1347	57	4.7	185.6	195.20	0.0	71.47	520.0	2.60	11.51	1.95	172.	26.20	84.96	46.4
	AS-6c	08-oct-14	Bordo La Zapatilla	23.9	7.99	111	311	451	50	4.3	83.2	107.36	0.0	9.93	90.0	1.20	5.31	0.60	23.0	9.60	54.88	2.86
	AS-6d	01-abr-15	Bordo La Zapatilla	20.2	8.03	193	393	298	54.9	4.99	90	109.41	0.0	12.51	59.0	0.90	3.99	0.49	30.	10.90	39.93	2.11
	AS-6e	21-ene-16	Bordo La Zapatilla	16.1	8.5	224	424	316	66.4	6.5	83.2	162.02	0.0	16.54	68.0	0.80	3.54	0.61	14.4	16.70	59.63	3.54

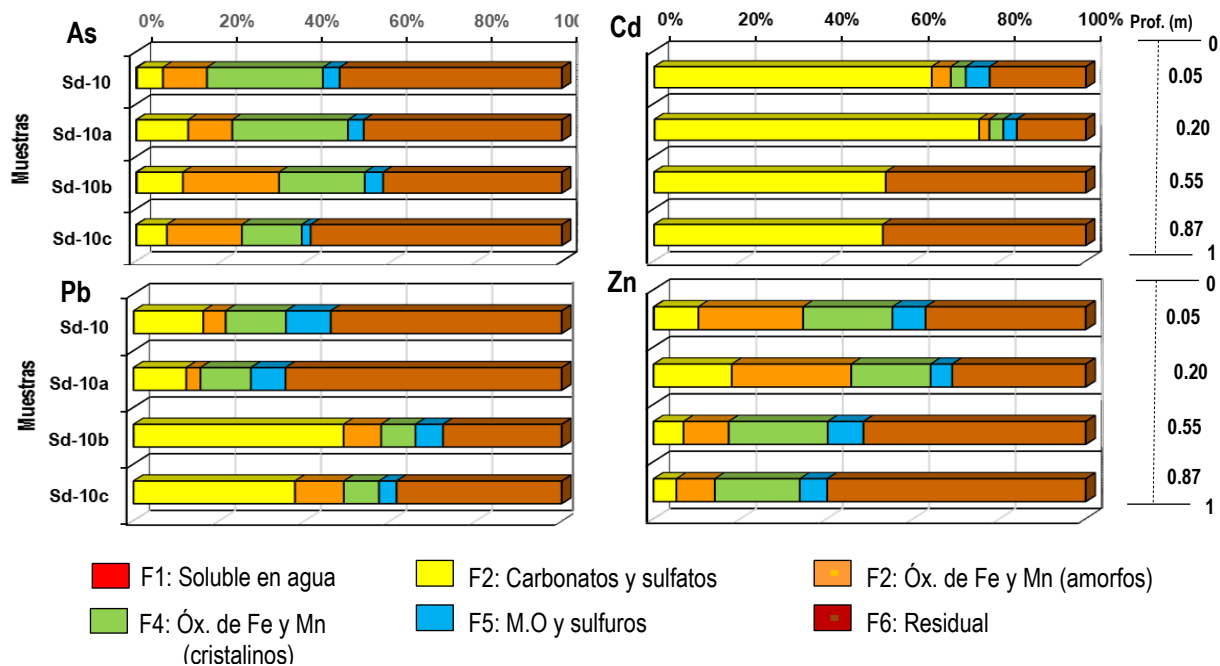
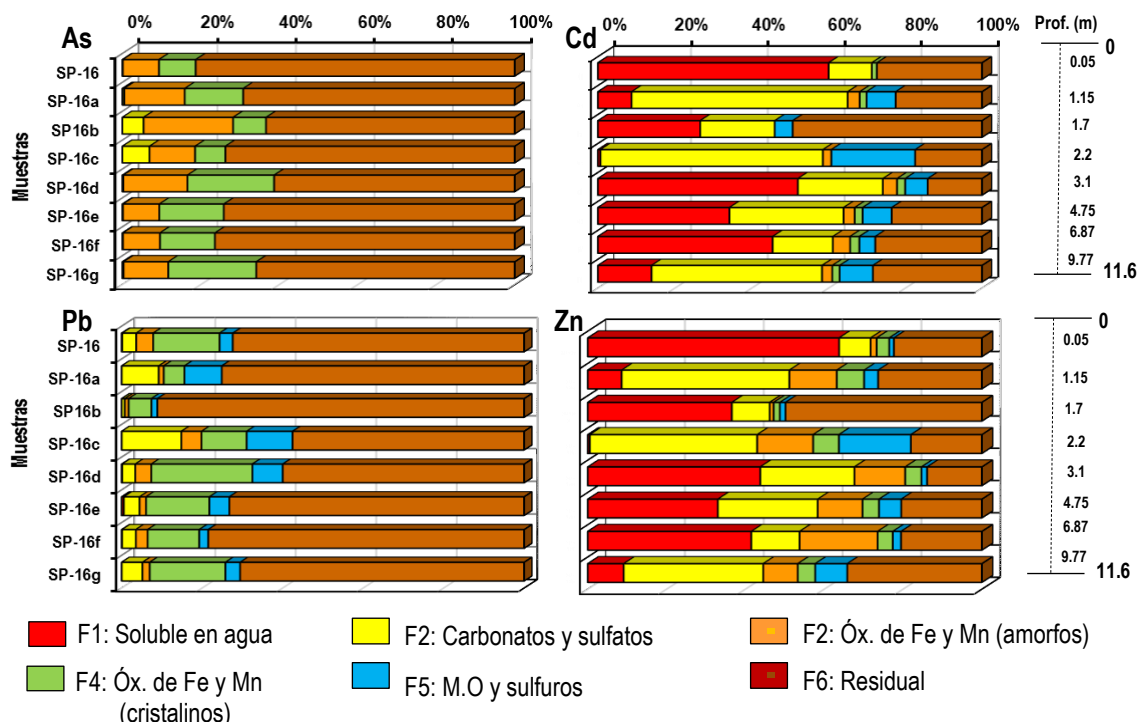
**Comportamiento geoquímico-ambiental de elementos potencialmente tóxicos derivados de un residuo
minero-metalúrgico antiguo y su relación con el agua subterránea**

Continuación...

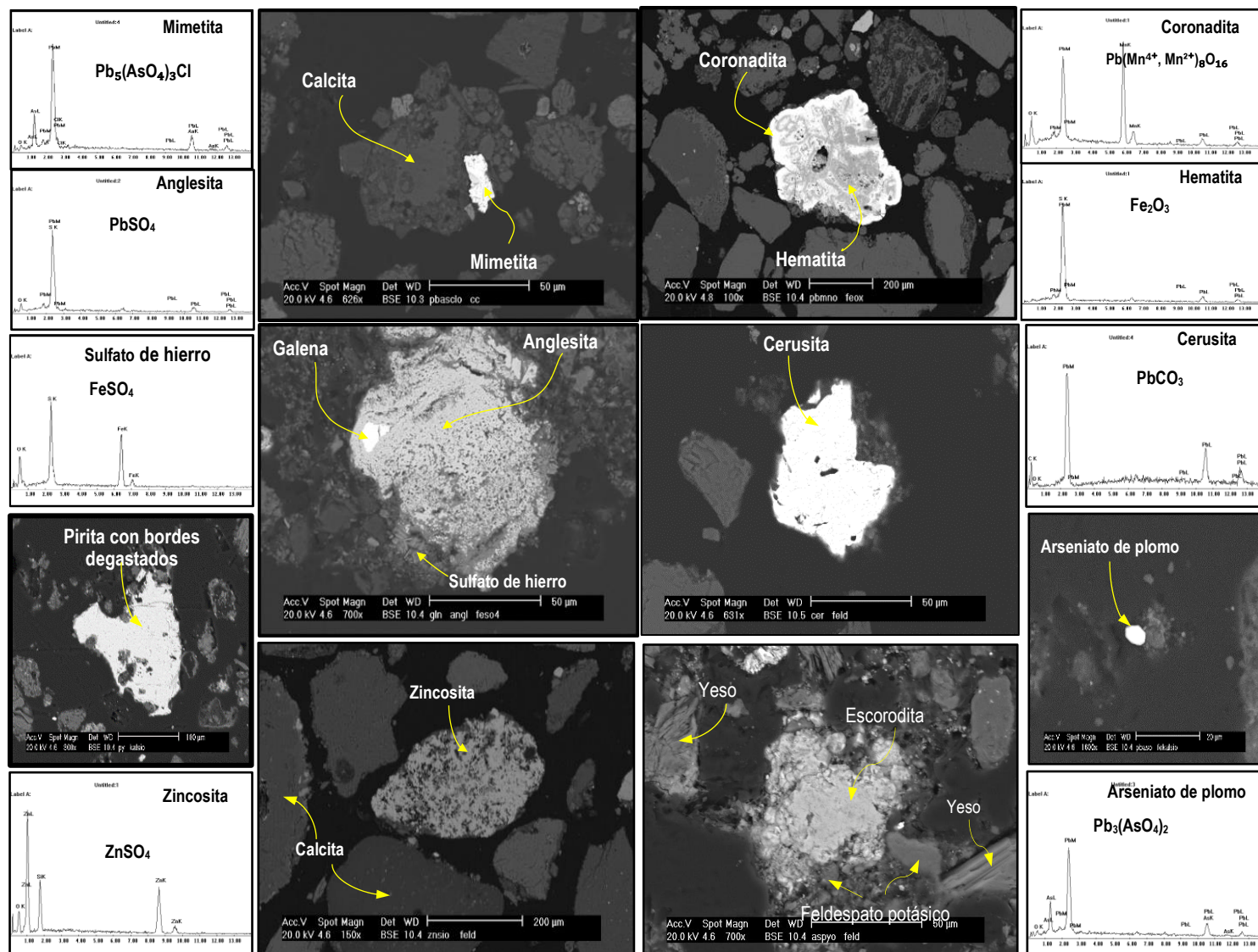
Sitio de muestreo	Id.	EPT: objetivo de esta investigación (mg/L)				ELEMENTOS TRAZA: de interés por su asociación con los elementos objetivo (ppb)																
		As	Cd	Pb	Zn	Fe	Si	B	Al	Cu	Li	P	Mn	Sr	Se	Ni	Ba	Sc	Ti	V	Cr	Co
AS-1	AS-1a	23.82	<0.0141	0.60	8.43	8.00	4495	12.51	30.97	0.45	<0.003	<1.35	3.13	60.06	<0.111	1.28	43.38	1.11	0.77	6.02	1.03	0.28
	AS-1b	208.40	<0.0141	0.93	19.18	11.74	8303	31.85	13.60	3.51	<0.003	<1.35	13.11	103.45	<0.111	3.12	94.55	1.20	0.37	8.91	0.03	0.43
	AS-1c	10.15	<0.0141	0.63	4.95	70.94	5391	16.37	116.25	1.28	<0.003	<1.35	10.57	97.68	1.24	2.63	49.75	1.09	4.08	1.84	0.56	0.34
AS-2	AS-2a	13.56	0.15	1.08	27.25	11.59	<0.504	96.59	15.20	9.49	171.00	<1.35	58.19	1788.00	<0.111	4.73	102.50	<0.098	<0.008	1.18	0.33	0.19
AS-3	AS-3a	54.24	1.58	18.83	43.57	2106.00	8780	53.98	16.75	5.25	2.25	100.40	1231.00	322.40	0.52	5.03	104.50	4.17	2.82	0.74	0.85	1.70
	AS-3b	29.99	1.27	9.47	34.25	1738.00	12100	19.52	39.20	6.46	10.08	193.70	925.00	271.20	0.47	3.67	46.34	8.18	6.00	1.43	1.09	0.71
AS-4	AS-4a	32.11	1.23	5.89	26.82	413.30	8780	97.83	45.26	4.60	2.25	60.39	1284.00	480.60	0.54	4.83	64.50	1.74	1.71	1.48	1.38	1.54
	AS-4b	17.55	<0.0141	0.61	4.86	594.70	6160	6.27	11.01	<0.021	<0.003	<1.35	1584.50	343.05	<0.111	<0.0012	131.35	1.41	1.08	0.57	<0.029	0.52
	AS-4c	21.97	<0.0141	0.49	3.54	484.05	10413	13.98	13.42	0.08	<0.003	<1.35	1223.50	347.00	<0.111	0.83	124.35	1.40	1.43	0.74	<0.029	0.93
	AS-4d	11.71	0.06	1.07	34.75	385.35	9755	0.60	3.03	<0.021	<0.003	<1.35	458.60	362.45	<0.111	0.19	115.75	2.05	1.11	0.53	0.95	0.55
AS-5	AS-5a	34.24	0.14	0.88	3.95	5.33	43250	90.00	5.56	11.50	21.46	< 1.1	3.34	702.75	2.66	2.00	48.67	0.43	< 0.001	24.53	3.66	0.89
	AS-5b	45.74	0.65	5.97	12.04	89.69	46670	97.83	36.50	8.38	13.95	< 1.0	7.88	585.20	2.26	5.03	40.73	0.14	< 0.1	9.81	1.19	1.93
	AS-5c	8.13	<0.0141	0.24	11.36	<1.9264	28121	77.65	7.55	0.59	50.21	<1.35	0.40	194.85	<0.111	<0.0012	28.38	5.04	2.07	3.93	1.45	0.09
	AS-5d	51.37	<0.0141	3.24	14.60	195.95	7534	161.65	64.49	4.56	0.40	<1.35	21.69	784.95	0.93	1.13	61.07	2.09	5.64	13.07	0.37	0.83
	AS-5e	34.55	<0.0141	2.53	19.07	71.85	10027	53.08	226.75	6.86	<0.003	<1.35	55.41	339.10	0.75	1.86	53.54	1.59	2.65	12.05	0.32	0.63
	AS-5f	52.18	<0.0141	5.86	14.95	218.75	989	80.97	350.10	6.10	1.52	<1.35	17.65	278.50	0.83	2.52	32.13	0.19	6.23	6.11	0.22	0.54
AS-6	AS-6a	73.00	0.20	6.61	11.17	48.53	17300	80.00	70.37	10.68	11.03	<1.35	82.25	409.51	< 0.001	2.08	103.47	< 0.001	< 0.001	11.34	2.08	0.62
	AS-6b	44.88	<0.0141	2.27	25.30	<1.9264	5984	205.00	17.14	6.99	27.89	<1.35	116.76	1347.90	<0.111	0.42	71.70	1.43	0.80	11.77	0.98	1.07
	AS-6c	35.63	<0.0141	7.70	43.24	429.80	5146	52.22	1141.50	2.84	2.72	<1.35	123.30	329.80	<0.111	1.13	48.72	1.63	8.54	5.48	0.43	0.50
	AS-6d	28.88	0.06	2.47	15.55	89.54	7027	40.10	226.20	2.10	0.48	<1.35	218.30	264.25	1.11	1.54	38.32	0.99	5.26	6.63	0.08	0.59
	AS-6e	25.03	<0.0141	2.33	8.45	59.83	3494	49.81	149.15	1.33	2.10	<1.35	110.60	361.95	<0.111	1.74	69.95	0.65	3.27	2.25	0.40	0.35

Anexo 15. Extracción secuencial selectiva de perfiles (RPV y sedimento de arroyo)

Perfil del RPV (SP-16)



Imágenes de MEB y microanálisis que muestran las diferentes fases minerales presentes en los sedimentos de arroyo



Anexo 16. Índice de saturación (Log Q/K) mineral de fase líquida (lluvia, lixiviados y agua subterránea).

Datos para la modelación en módulos Act2 del GWB

Sitio	Id	Carbonatos			Sulfatos				
		Calcita	Dolomita-dis	Cerussita	Yeso	Al ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (c)	Anglesita	Melanterita
Agua lluvia	LI-1	-1.44	-4.91	---	-3.221	-54.54	-42.61	---	-7.635
Lixiviados o DAM	Lix-1	---	---	---	-0.2501	-33.4	-15.21	-0.04494	-2.264
	Lix-2	---	---	---	-0.4376	-34.7	-16.34	-0.6497	-3.051
	Lix-3	---	---	---	-0.3146	-34.04	-15.75	-0.3925	-2.647
	Lix-4	---	---	---	-0.3941	-34.31	-15.66	-0.432	-2.551
	Lix-5	---	---	---	-0.1514	-33.36	-13.7	-0.0416	-1.825
Agua subterránea	OW-1	0.30	-0.55	-4.69	-0.8264	-56.29	-41.39	-7.42	-9.888
	OW-2	0.44	-0.07	-4.19	-1.882	-63.52	-47.63	-8.066	-11.75
	OW-3	0.09	-1.69	-4.11	-1.892	-60.97	---	-7.58	---
	OW-4	-0.15	-1.71	-4.03	-2.581	-62.13	---	-7.962	---
	OW-5	0.04	-1.41	-4.07	-3.104	-63.94	---	-8.659	---

Id	Óxidos					Jarositas			Especies de As		Elemento o azufre- Rhmb
	Scorodita	Ferrita-Ca	Ferrita-Zn	Goethita	Hemitita	Alunita	Jarosita-K	Jarosita-Na	As ₂ O ₅ (c)	Zn ₃ (AsO ₄) ₂ (c)	
LI-1	-5.66	0.9429	8.8	5.64	12.23	-5.127	-6.158	-9.524	-29.61	-11.98	-49.59
LIX-1	-1.65	-13.46	-3.56	2.579	6.11	-5.587	2.695	-1.015	-15.51	-16.46	-55.16
LIX-2	-1.44	-11.77	-1.723	3.137	7.23	-5.536	3.029	-0.376	-16.19	-14.99	-59.43
LIX-3	-2.47	-13.21	-3.803	2.63	6.21	-6.201	2.238	-1.306	-17.25	-19.22	-56.69
LIX-4	-2.09	-12.29	-2.886	3.01	6.97	-6.744	2.258	-1.059	-17.24	-18.78	-57.21
LIX-5	-1.27	-14.08	-4.034	2.521	5.99	-7.422	3.026	0.4736	-14.66	-16.58	-55.11
OW-1	-8.14	0.3488	6.431	4.801	10.54	-9.268	-6.121	-8.33	-33.03	-16.9	-64.17
OW-2	-9.55	2.245	9.038	5.029	11.01	-13.75	-8.908	-11.46	-36.21	-14.06	-64.62
OW-3	---	---	---	---	---	-12.68	---	---	-34.65	---	-64.12

Comportamiento geoquímico-ambiental de elementos potencialmente tóxicos derivados de un residuo
minero-metalúrgico antiguo y su relación con el agua subterránea

OW-4	---	---	---	---	---	- 13.7 9	---	---	-34.21	---	-73.51
OW-5	---	---	---	---	---	- 15.0 4	---	---	-34.57	---	-63.92

Anexo 17. Información de referencia de Isótopos de azufre ($\delta^{34}\text{S}_{\text{‰}}$) y resultados preliminares de lixiviados y agua subterránea.

Clasificación de los sitios para el muestreo de isótopos de azufre 34 y oxígeno 18 de sulfatos y características relevantes.

No	Id		Aprovechamiento	Origen / uso	Prof. (m)	Sitio
1	LIX-5	Sitios objetivo por su relación a la fuente de EPT (RPV) y cercanía al arroyo principal CSP.	Lixiviado o DAR	Lixiviado RPV	1.50	"La Cueva" parte superior del RPV-1 (expuesto)
2	LIX-3		Lixiviado O DAR	Lixiviado RPV	0.75	Cauce arroyo principal en la microcuenca CSP
3	OW-1		Agua subterránea	Acuífero libre	81	Pozo de monitoreo actividad minera. Acuífero libre (colgado) en la microcuenca CSP.
4	OW-2		Agua subterránea	Acuífero libre	165	Pozo de monitoreo actividad minera. Acuífero libre (colgado) en la microcuenca CSP.
5	OW-3		Agua subterránea	Servicios	---	La Zapatilla No 2 , localizado en el Valle de San Luis Potosí
6	OW-4		Agua subterránea	Servicios	231	La Zapatilla No 1, localizado en el Valle de San Luis Potosí
7	OW-5		Agua subterránea	Potable	600	Pozo La Zorra, localizado en el Valle de San Luis Potosí
8	AS-1	Sitios agua superficial localizados en la microcuenca CSP.	Agua superficial	Control	0.80	Presa "Los Méndez", aguas arriba en el arroyo San Pedro
9	AS-2		Agua superficial	Control	0.60	Presa" San Nicolás" en el pueblo CSP y tributario al arroyo principal
10	AS-3		Agua superficial	Abrevadero	2.50	"Los Pocitos". Galería filtrante en rocas de la Ignimbrita Sta. María
11	AS-4		Agua superficial	Abrevadero	0.50	Bordo de captación de agua cercano pileta en área de los Pocitos
12	AS-5		Agua superficial	Abrevadero	1.00	Bordo las crucitas, aguas abajo en la microcuenca CSP
13	AS-6		Agua superficial	Control	1.20	Bordo la Zapatilla, agua abajo intersección entre microcuencas CSP y Cuesta de Campa
14	MW-01	Sitios en el Valle de San Luis Potosí, aledaños a las descargas de las microcuencas CSP y Cuesta de Campa.	Agua subterránea	Acuífero libre	179	Pozo de monitoreo actividad minera lado Cuesta de Campa
15	MW-03		Agua subterránea	Acuífero libre	156	Pozo de monitoreo actividad minera lado Cuesta de Campa
16	MW-04		Agua subterránea	Acuífero libre	173	Pozo de monitoreo actividad minera lado Cuesta de Campa
17	MW-05		Agua subterránea	Acuífero libre	180	Pozo de monitoreo actividad minera lado Cuesta de Campa
18	MW-06		Agua subterránea	Acuífero libre	180	Pozo de monitoreo actividad minera lado Cuesta de Campa
19	POR-1		Agua subterránea	Acuífero profundo	---	Pozo de agua potable abastecimiento de la localidad del "Portezuelo"
20	GSP-2		Agua subterránea	Acuífero profundo	200	Pozo de agua potable abastecimiento al Fracc. Granjas San Pedro
21	LE-3		Agua subterránea	Acuífero profundo	155	Pozo de agua de riego agrícola "La Esperanza"
22	GLF-4		Agua subterránea	Acuífero profundo	---	Pozo de agua potable abastecimiento a Fracc. Granjas la Florida
23	FLF-5		Agua subterránea	Acuífero profundo	---	Pozo de agua potable abastecimiento al Fracc. La Florida
24	NL-6		Acuífero libre	Acuífero libre	29	Agua de usos agrícola, Noria La Libélula

Sitios y muestras principales por su relación a la fuente de EPT (RPV) y pozos cercanos al arroyo principal CSP.

No	Id	X-UTM	Y-UTM	Z (msnm)	$\delta^{34} \text{S}_{\text{‰}}$	$\delta^{18} \text{O}_{\text{SO}_4\text{‰}}$	Aprovechamiento	Origen	Prof. (m)	Sitio
1	LIX-5	313719	2457409	2010	-1.29	1.0	Lixiviado o DAR	Lixiviado RPV	1.50	"La Cueva" parte superior del RPV-1 (expuesto)
2	LIX-3	313758	2457426	2008	-1.08	2.0	Lixiviado O DAR	Lixiviado RPV	0.75	Cauce arroyo principal en la microcuenca CSP
3	OW-1	312903	2456186	1965	-2.55	3.0	Agua subterránea	Acuífero libre	81.00	Pozo de monitoreo actividad minera, acuífero libre (colgado) en la microcuenca CSP.
4	OW-2	312448	2455853	1941	9.76	4.0	Agua subterránea	Acuífero libre	165	Pozo de monitoreo, acuífero libre (colgado) en la microcuenca CSP.
5	OW-3	311010	2454858	1902	11.34	14.0	Agua subterránea	Servicios	---	La Zapatilla No 2, localizado en el Valle de San Luis Potosí
6	OW-4	310547	2454641	1864	10.65	12.0	Agua subterránea	Servicios	231	La Zapatilla No 1, localizado en el Valle de San Luis Potosí
7	OW-5	309154	2454281	1856	10.96	11.0	Agua subterránea	Potable	600	Pozo La Zorra, localizado en el Valle de San Luis Potosí

Sitios y muestras de agua superficial localizados en la microcuenca CSP (agua de lluvia y escurrimientos).

No	Id	X-UTM	Y-UTM	Z (msnm)	$\delta^{34} \text{S}_{\text{‰}}$	$\delta^{18} \text{O}_{\text{SO}_4\text{‰}}$	Aprovechamiento	Origen / uso	Prof. (m)	Sitio
8	AS-1	315182	2457657	2054	8.21	0.00	Agua superficial	Control	0.80	Presa "Los Méndez", aguas arriba en el arroyo San Pedro
9	AS-2	314592	2457979	2043	---	---	Agua superficial	Control	0.60	Presa "San Nicolás" en el pueblo CSP y tributario al arroyo principal
10	AS-3	313103	2457208	2097	4.65	5.00	Agua superficial	Abrevadero	2.50	"Los Pocitos", galería filtrante en rocas de la Ignimbrita Sta. María
11	AS-4	313155	2457375	2089	6.98	6.00	Agua superficial	Abrevadero	0.50	Bordo de captación de agua cercano pileta en área de los Pocitos
12	AS-5	312317	2455877	1947	18.38	---	Agua superficial	Abrevadero	1.00	Bordo las crucitas, Fte al pozo de monitoreo OW-2
13	AS-6	311872	2455225	1915	9.80	7.00	Agua superficial	Control	1.20	Bordo la Zapatilla

Sitios y muestras de pozos en el Valle de San Luis Potosí, aledaños a las descargas de la microcuencas CSP y Cuesta de Campa.

No	Id	X-UTM	Y-UTM	Z (msnm)	$\delta^{34}\text{S}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ ‰	Aprovechamiento	Origen	Prof. (m)	Sitio
14	MW-01	312598	2455127	1927	7.54	3	Agua subterránea	Acuífero libre	179	Pozo de monitoreo
15	MW-03	312593	2455129	1947	9.32	15	Agua subterránea	Acuífero libre	156	Pozo de monitoreo
16	MW-04	312390	2455101	1947	11.09	10	Agua subterránea	Acuífero libre	173	Pozo de monitoreo
17	MW-05	312328	2455017	1926	11.28	8	Agua subterránea	Acuífero libre	180	Pozo de monitoreo
18	MW-06	313582	2454969	1950	10.75	9	Agua subterránea	Acuífero libre	180	Pozo de monitoreo
19	POR-1	309181	2452757	1863	10.60	---	Agua subterránea	Acuífero profundo	---	Pozo de agua potable abastecimiento de la localidad del "Portezuelo"
20	GSP-2	308603	2452379	1843	10.75	---	Agua subterránea	Acuífero profundo	200	Pozo de agua potable abastecimiento a l Fracc. Granjas San Pedro
21	LE-3	8831	2457936	1844	8.17	---	Agua subterránea	Acuífero profundo	155	Pozo de agua de riego agrícola "La Esperanza"
22	GLF-4	310015	2450890	1853	10.75	---	Agua subterránea	Acuífero profundo	---	Pozo de agua potable abastecimiento a Fracc. Granjas la Florida
23	FLF-5	309628	2450461	1862	10.49	---	Agua subterránea	Acuífero profundo	---	Pozo de agua potable abastecimiento al fracc. La Florida
24	NL-6	307716	2456467	1839	9.88	---	Agua subterránea	Acuífero libre	29	Agua de usos agrícola, Noria La Libélula

Anexo 18. Resultados de los procesos de atenuación.

Concentración de especies acuosas (mg/L) de los resultados de la prueba de movilidad con agua meteórica en muestras de sedimentos de arroyo (Sd-1, Sd-2, Sd-3, Sd-4, Sd-5, Sd-6, Sd-7) y residuos mineros (SP-1, SP-2).

ID	Sd-1	SP-1	Sd-2	SP-2	Sd-3	Sd-4	Sd-5	Sd-6	Sd-7
pH	7.46	2.55	8.13	2.7	7.19	7.85	8.04	8.14	8.34
Al	0.60	34.47	1.89	31.17	0	0	0.19	0.32	0.81
As	0.02	0.51	0.01	0.19	0	0	0	0	0
Ca	21.84	238.9	9.42	237.3	257.2	45.22	21.38	10.87	10.08
Cu	0.01	0.48	0.01	0.29	0	0	0	0	0.003
Fe	0.08	145	0.29	48.77	0.19	0.04	0.04	0.09	0.18
Mg	0.40	6.67	0.30	3.34	8.81	0.59	0.23	0.15	0.16
Mn	0.009	1.83	0.02	3.3	0.04	0.01	0.01	0.02	0.05
Pb	0	0.06	0	0.22	0	0	0	0	0.05
SO ₄	135	3900	45	1700	1450	162.5	45	245	27
Si	4.37	0.22	3.31	0.26	0.72	0.92	1.16	1.04	1.31
Zn	0.02	51.41	0.12	28.79	0.14	0.04	0.041	0.11	0.23
Cl	4.82	2230	4.82	301.35	7.23	36.16	9.64	24.11	4.82
K	3.04	0	1.03	0	0.72	1.53	0.90	0.72	0.84
Na	0.91	0.001	0.71	0.001	0.001	1.08	0.001	0.001	0.001
HCO ₃	65.44	0	76.35	0	76.35	54.53	76.35	141.8	65.44

Concentración de especies acuosas (mg/L) de muestras de agua de lluvia (LL) y de lixiviados (R).

ID	LI	LIX-1	LIX-2	LIX-3	LIX-4	LIX-5
pH	7.03	2.17	2.40	2.55	2.32	2.32
Al	0.09	340.59	130.07	157.18	499.01	402.97
As	0.02	19.92	7.08	6.05	123.67	45.67
Ca	19.58	580.17	441.64	570.44	629.05	552.76
Cu	0.02	9.21	4.36	4.66	15.35	10.60
Fe	0.21	2236	786	820	9129	3009
Mg	0.48	364.19	116.06	140.82	108.47	115.79
Mn	0.005	144.85	41.97	44.24	45.21	74.88
Pb	0.004	0.47	0.38	0.75	1.81	1.89
SO ₄	21.89	15035	5311	8126	28271	14457
Si	2.28	6.35	5.81	2.92	1.85	4.97
Zn	0.27	2086.06	612.28	687.04	1264.42	1287.51
K	2.23	6.85	4.49	0.43	0.23	3.71
Na	4.71	6.79	4.27	0.70	0.21	4.11