



Universidad Autónoma de Zacatecas  
"Francisco García Salinas"



Unidad Académica de Estudios Nucleares  
Maestría en Ciencias Nucleares

## **"Evaluación de la especiación química de plomo en suelo agrícola cercano a una actividad minera y la relación con su biodisponibilidad"**

**Tesis en cumplimiento parcial de los requisitos para obtener el grado de:**

**Maestro en Ciencias Nucleares con orientación en Ingeniería Nuclear**

**PRESENTA:**

**I.Q.I. Luis Alberto Cauich Correa**

**DIRECTORES:**

Dr. en C. Consuelo Letechipía de León (UAEN UAZ)

Dr. en C. Irma Gavilán García (FQ-UNAM)

Dr. en C. Héctor René Vega Carrillo (UAEN UAZ)

Zacatecas, Zacatecas Agosto 2019



Asunto: Asignación de tema de tesis

I.Q.I. Luis Alberto Cauich Correa  
Alumna MCN  
Presente

En relación a su comunicado, por medio del cual solicita el tema que deberá desarrollar como su tesis de maestría para obtener el grado de Maestro en Ciencias Nucleares, manifiesto lo siguiente.

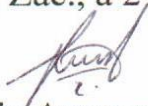
Con esta fecha, se reunieron las señoras Dra. Consuelo Letechipía de León y Dra. Sonia Azucena Saucedo Anaya, Responsable del Programa de Posgrado de la UAEN y estuvieron acordes en fijar a usted el siguiente

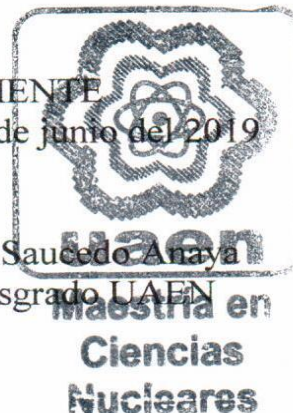
#### TEMA

**“Evaluación de la especiación química de plomo en suelo agrícola cercano a una actividad minera y la relación con su biodisponibilidad”**

Lo que comunico a usted para su conocimiento, manifestándole que para la presentación de la TESIS, esta no deberá ser impresa hasta en tanto no envíe siete copias de la misma, para ser revisada por la comisión que se nombra en su oportunidad para su aprobación o en su caso indicarle las correcciones que fueren pertinentes.

ATENTAMENTE  
Zacatecas, Zac., a 21 de junio del 2019

  
Dra. Sonia Azucena Saucedo Anaya  
Responsable de Posgrado UAEN



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS "FRANCISCO GARCÍA SALINAS"

UNIDAD ACADÉMICA DE ESTUDIOS NUCLEARES

Calle Cipres # 10, Fraccionamiento La Peñuela, Col. Centro, Zacatecas, Zac., CP. 98000, Tel. 01(492) 922 70 43, Ext. 102  
Correo Electrónico: idavila@uaz.edu.mx





Of. No. 350/19  
Zacatecas, Zac., 5 de julio del 2019

**I.Q.I. Luis Alberto Cauich Correa**  
**Presente**


La Unidad Académica de Estudios Nucleares de la Universidad Autónoma de Zacatecas a través del Programa de Maestría en Ciencias Nucleares, comunica a Usted que la Comisión revisora integrada por:

Dra. Consuelo Letechipía de León  
Dr. Miguel Ángel Salas Luévano  
Dr. Héctor René Vega Carrillo  
Dr. Cruz Daniel Mandujano García  
M. en C. Víctor Martín Hernández Dávila

Revisó y aprobó el trabajo de tesis **"Evaluación de la especiación química de plomo en suelo agrícola cercano a una actividad minera y la relación con su biodisponibilidad"**.

Por lo que está usted facultada por esta Unidad Académica para imprimirlo y realizar los trámites necesarios ante la Rectoría de la Universidad Autónoma de Zacatecas, para la realización de su Examen de Grado.

Atentamente

  
Dra. Sonia Azucena Saucedo Anaya  
Responsable de Programa UAEN



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS "FRANCISCO GARCÍA SALINAS"

UNIDAD ACADÉMICA DE ESTUDIOS NUCLEARES

Calle Cipres # 10, Fraccionamiento La Peñuela, Col. Centro, Zacatecas, Zac., CP. 98000, Tel. 01(492) 922 70 43. Ext. 102  
Correo Electrónico: idavila@uaz.edu.mx

**“Evaluación de la especiación química de plomo en suelo agrícola cercano a una actividad minera y la relación con su biodisponibilidad”.**

Aprobada por el jurado:

\_\_\_\_\_  
Dr. en C. Consuelo Letechipía de León

\_\_\_\_\_  
Dr. en C. Héctor René Vega Carrillo

\_\_\_\_\_  
Dr. en C. Fernando Mireles García

\_\_\_\_\_  
Dr. en C. Miguel Ángel Salas Luevano

\_\_\_\_\_  
Dr. en C. Cruz Daniel Mandujano

## DEDICATORIA

A mi esposa Lucero por creer en mí siempre, a mi hija Estefanía por ser mi mayor motivación. A mi madre Carmen por haberme sacado adelante a pesar de la adversidad, mis hermanos Raúl, María José y a toda mi familia por nunca perder la fe a pesar de mis errores.

... No se necesitan tantas palabras, sino, más acciones.

## AGRADECIMIENTOS

A: **CONACYT** por esta gran oportunidad que me brindó de poder continuar con mi formación académica.

A: La **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS**, por cumplir con la importante misión de formar profesionales que contribuyan al importante desarrollo de nuestro hermoso país.

A: la **UNIDAD ACADÉMICA DE ESTUDIOS NUCLEARES**, por facilitarme todas las herramientas académicas y administrativas para el desarrollo de este trabajo. Así como apoyarme en el desarrollo de la estancia académica y en las ideas propuestas para generar nuevas actividades extracurriculares.

A: la **Dr. en C. Consuelo Letechipía de León** mi directora de tesis y amiga por asesorarme, además de, muchas veces hacerme reflexionar, tener paciencia y contribuir en gran medida a mejorar mi desarrollo académico, mi perfil científico, pero sobre todo por su exigencia para siempre dar el máximo, de verdad muchas gracias.

A: La **Dr. en C. Irma Gavilán García, el M. en C. Manuel Patiño y Dr. en C. Sergio Sánchez Rodríguez** por ayudarme en el desarrollo de las técnicas analíticas y facilitarme el trabajo en los laboratorios a su cargo.

A: El **Dr. en C. Héctor René Vega Carrillo** por siempre dar su punto de vista a la mejora y desarrollo del trabajo.

A: mis **Maestros y compañeros** que de alguna manera, y a pesar de no coincidir en algunos pensamientos y metodologías, abrieron mi perspectiva respecto a la versatilidad, la gran aplicación y la importancia que tienen las Ciencias Nucleares en el futuro de nuestro planeta.

A: Los colaboradores **M. en C. Ana Veyna**, **la M. en C. Zara Gonzales** y **el Dr. en C. Osvaldo Navarro** por ayudarme en la metodología y asesoría de la parte fisicoquímica, especiación química y en el desarrollo de los mapas de distribución de concentración respectivamente cuando más lo necesitábamos.

A: La **M. en C. Liliana Corona Martínez** del Centro de Geociencias (UNAM) por su trabajo aportado en la preparación y medición de las muestras para las relaciones isotópicas.

## RESUMEN

Los suelos agrícolas pueden estar contaminados con metales pesados por diferentes fuentes antropogénicas, como la minería. Bajo ciertas condiciones, el plomo (Pb) es un contaminante tóxico. Sin embargo, su movilidad no solo depende de su concentración o de las propiedades físico-químicas en la matriz, sino también de sus especies químicas que son significativamente importantes para su biodisponibilidad y/o biomagnificación en el ambiente, a su vez de esto depende su exposición y su relación con la toxicidad. Por otro lado, estudios de correlación de Pb con otros metales y metaloides (As y Hg) se han realizado para estimar su fuente, pero, un el factor más significativo es la determinación de la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en la matriz, ya que esta es una “huella digital” del origen de mismo. El objetivo de esta investigación es evaluar la especiación química del Pb en suelo agrícola de una zona cercana a actividad minera y su posible biodisponibilidad. Se obtuvieron 10 muestras de suelo agrícola compuestas (por triplicado) de la zona de estudio de un área aproximada de 10 Ha por el método de tresbolillo. Las metodologías de manejo, tratamiento y determinación propiedades físico-químicas de las mismas se basaron en las normas NMX-AA-132-SCFI-2016 y NOM-021-SEMARNAT-2000. Se cuantificaron las concentraciones de los metales pesados Pb, As y Hg por espectrometría de absorción atómica de tipo flama y generador de hidruros mediante la metodología EPA: Método 3010A y se evaluó la correlación entre las mismas. Se determinaron los valores de las relaciones isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para inferir el origen de la fuente de Pb. Se realizó la especiación química secuencial para Pb. El valor promedio del suelo para pH fue  $7.77\pm 0.33$ , para conductividad eléctrica  $0.683\pm 0.207$  ds/m, materia orgánica de  $2.05\pm 0.87$  % y la textura fue mayoritariamente franco arenosa. Los valores de la concentración promedio de Pb, As y Hg fueron  $32.965\pm 8.016$ ,  $5.384\pm 1.744$  y  $0.905\pm 0.85$  ppm respectivamente y no rebasaron los límites establecidos por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. La correlación entre Pb-Hg fue alta ( $R_0=0.82$ ) y el promedio de la relación isotópica fue de  $1.206\pm 0.003$ . Las fracciones de especiación química secuencial determinaron una fracción intercambiable mayoritaria para la



muestra 3 de 55.56%. Con base en los hallazgos anteriores se determinó que la concentración de Pb no representa significativamente un riesgo de exposición, sin embargo, se infiere que la fuente de Pb es proveniente de una actividad antropogénica que por historial de la zona se atribuye a la actividad minera. Las propiedades fisicoquímicas y la especiación química determinan para la mayoría de la zona de estudio (por su correlación con Hg) la movilidad del analito. Por lo tanto, son indicadores para inferir su posible biodisponibilidad y bioacumulación.

**Palabras clave:** Especiación química, suelos agrícolas, plomo, minería, biodisponibilidad.

## ABSTRACT

Agricultural soils can be contaminated with heavy metals by different anthropogenic sources, such as mining. Under some conditions, Lead (Pb) is a toxic pollutant. However, its mobility not only depends on its concentration or the physical-chemical properties in the matrix, but also on its chemical species that are significantly important for its bioavailability and/or biomagnification in the environment, in turn this depends on its exposure and its relation to toxicity. On the other hand, studies of correlation of Pb with other metals and metalloids (As and Hg) have been carried out to estimate its source, but, a more significant factor is the determination of the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotopic ratio in the matrix, since this is a “fingerprint” of its origin. The objective of this research is to evaluate the chemical speciation of Pb in agricultural land in an area close to mining activity and his possible bioavailability. Ten samples of agricultural soil (in triplicate) were obtained from the study area of an approximate area of 10 Ha by the quincunx method. The management methodologies, treatment and physical-chemical properties of the same were based on the Mexican Norms NMX-AA-132-SCFI-2016 and NOM-021-SEMARNAT-2000. The concentrations of the heavy metals Pb, As and Hg by flame and hydride generation atomic absorption spectroscopy were quantified by the methodology EPA: Method 3010A and the correlation between them was evaluated. The values of the isotope ratios  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  were determined to infer the source of Pb. Sequential chemical speciation was performed for Pb. The average value of the soil for pH was  $7.77\pm 0.33$ , for electric conductivity  $0.683\pm 0.207$  ds/m, organic material of  $2.05\pm 0.87$  % and the texture was mostly sandy loam. The values of the average concentration of Pb, As and Hg were  $32.965\pm 8.016$ ,  $5.384\pm 1.744$  y  $0.905\pm 0.85$  ppm respectively and did not exceed the limits established by NOM-147-SEMARNAT / SSA1-2004. The correlation between Pb-Hg was high ( $R_0 = 0.82$ ) and the average isotope ratio was  $1,206\pm 0.003$ . The fractions of sequential chemical speciation determined a major interchangeable fraction for sample 3 of 55.56%. Based on the above findings, it was determined that the concentration of Pb does not represent a risk of exposure, however, it is inferred that the Pb comes from anthropogenic activity; therefore, due to the historical record of the area, it is due to the mining activity. The physical-chemical properties and

chemical speciation will determine the mobility of the analyte for the use of the study area (for the correlation with Hg). Therefore, they are possible for their possible bioavailability and bioaccumulation.

.

**Keywords:** Chemical speciation, agricultural soils, lead, mining, bioavailability.

# ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTOS .....	v
RESUMEN .....	vii
ABSTRACT .....	ix
ÍNDICE GENERAL .....	xi
I INTRODUCCIÓN.....	1
Pregunta de investigación .....	4
Hipótesis.....	4
Objetivo general .....	5
Objetivos específicos.....	5
II REVISIÓN DE LITERATURA .....	6
2.1. La contaminación de suelos por metales pesados .....	6
2.1.1 Fuentes de contaminación natural y antropogénica en suelo por metales pesados.....	7
2.1.2. La Minería y la contaminación del suelo en México .....	8
2.2. Plomo (Pb) .....	10
2.2.1. Pb radiogénico.....	10
2.2.2 Principios de la “huella digital” isotópica de Pb .....	14
2.2.3. Producción y usos .....	16
2.2.4. Toxicocinética.....	18
2.2.5. Biomagnificación del Pb .....	19
2.2.6 Factores de biodisponibilidad del Pb en suelo .....	20
2.2.7. Especies químicas de Pb .....	21
2.3. Técnicas analíticas .....	22
2.3.1. Espectrometría de absorción atómica .....	22

2.3.1.1 Clasificación de espectrómetros de absorción atómica.....	26
2.3.1.2 Componentes de Instrumentación.....	27
2.3.2. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente .....	28
2.3.2.1. Análisis ICP-MS.....	29
III MATERIALES Y MÉTODOS .....	31
3.1. Selección del sitio.....	31
3.2. Recolección de muestras .....	32
3.3. Determinación de propiedades fisicoquímicas .....	34
3.3.1. Tratamiento de muestras.....	34
3.3.2. pH y Conductividad eléctrica .....	35
3.3.3. Materia orgánica.....	36
3.3.4. Textura .....	37
3.4. Análisis elemental.....	39
3.4.1. Digestión abierta de muestras .....	39
3.4.2. Espectrometría de absorción atómica. ....	40
3.4.3. Correlaciones .....	41
3.4.4. Determinación de relaciones isotópicas de Pb.....	41
3.4.5. Especiación química secuencial.....	42
3.4.5.1. Preparación de extractantes.....	43
3.4.5.2. Procedimiento de extracción secuencial .....	43
3.4.5.2.1. Fracción intercambiable, unida a carbonatos .....	43
3.4.5.2.2. Fracción unida a óxidos de Fe y Mg.....	45
3.4.5.2.3. Fracción unida a materia orgánica y residual .....	46
IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	47
4.1. Propiedades fisicoquímicas de los suelos .....	47
4.1.1. pH.....	47
4.1.2. Conductividad eléctrica .....	48



4.1.3. Materia orgánica.....	49
4.1.4. Textura .....	51
4.2. Análisis elemental.....	53
4.2.1. Correlaciones entre metales pesados .....	57
4.3. Análisis gráfico de distribución .....	59
4.4. Relaciones isotópicas.....	60
4.5. Especiación química secuencial.....	62
4.6. Análisis general de resultados.....	63
V CONCLUSIONES .....	65
Trabajos a futuro .....	66
REFERENCIAS .....	67
CURRICULUM VITAE .....	73

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Isótopos del Hidrógeno. ....	12
Figura 2.- Serie de decaimiento radiactivo del Uranio-238.....	13
Figura 3.- Curva de Calibración típica en EAA. ....	25
Figura 4.- Elementos de análisis por EAA. ....	27
Figura 5.- Vista esquemática de los componentes principales de un instrumento para AAS, incluidos los componentes básicos. ....	28
Figura 6.- Fuente de Iones e interface ICP (A), Vista real del plasma integrado en una cámara (B).....	29
Figura 7.- Fresnillo – Zacatecas (INEGI 2010). ....	31
Figura 8.- Ubicación de la zona de estudio en referencia a la mina. ....	33
Figura 9.- Área de estudio y puntos de muestreo.....	33
Figura 10.- Muestras secas tamizadas y no tamizadas.....	35
Figura 11.- (A) Filtración de las muestras acuosas, (B) Medición de pH y conductividad. ....	36
Figura 12.- (A) Preparación de las muestras, (B) Titulación de solución con sulfato ferroso.....	37
Figura 13.- (A) Secado de muestras por 24 horas. (B) Medición con el hidrómetro. ....	38
Figura 14.- Triángulo de texturas (SEMARNAT, 2002). ....	39
Figura 15.- Proceso de digestión de las muestras, (A) Digestión ácida, (B) Filtración al vacío, (C) Aforado y envasado de muestras para su posterior medición. ....	40
Figura 16.- (A) Equipo de espectrometría atómica, (B) Acoplamiento para generador de hidruros. ....	41
Figura 17.- Agitación de viales con muestra en Shaker por 16 horas. ....	44
Figura 18.- Centrifugación de viales. ....	44
Figura 19.- Filtración de líquido sobrenadante. ....	45
Figura 20.- Crisoles de porcelana con residuos secos.....	45

Figura 21.- Resultados de pH.....	47
Figura 22.- Resultados de conductividad eléctrica. ....	49
Figura 23.- Resultados de porcentaje de materia orgánica. ....	50
Figura 24.- Resultados Textura. ....	53
Figura 25.- Comparativa de ppm en la zona con la Norma Mx para Pb. ....	55
Figura 26.- Comparativa de ppm en la zona con la Norma Mx para As. ....	56
Figura 27.- Comparativa de ppm en la zona con la Norma Mx para Hg. ....	56
Figura 28.- Correlación de las concentraciones de Pb-Hg. ....	58
Figura 29.- Distribución de concentraciones de Pb (A), Hg (B) y As (C) en la Zona de estudio.....	60
Figura 30.- Porcentaje de fracciones químicas de Pb. ....	63

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Metales pesados estudiados en diferentes fuentes.....	8
Tabla 2.- Proceso de decaimiento del $^{238}\text{U}$ , $^{235}\text{U}$ y $^{232}\text{Th}$ y sus vidas medias. ....	15
Tabla 3.- Variación relativa de isótopos estables del Pb. ....	15
Tabla 4.- Geoposición de las muestras. ....	34
Tabla 5.- Resultados pH, conductividad eléctrica y materia orgánica. ....	51
Tabla 6.- Resultados textura. ....	52
Tabla 7.- Resultados de metales pesados de interés.....	54
Tabla 8.- Valores máximos permitidos de concentraciones de Pb, As y Hg, NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.....	55
Tabla 9.- Resultados del coeficiente de correlación de Spearman ( $R_0$ ). ....	57
Tabla 10.- Interpretación de los rangos de correlación.....	58
Tabla 11.- Resultados de las relaciones isotópicas.....	61
Tabla 12.- Relación isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ .....	61
Tabla 13.- Resultados de las fracciones de Pb en suelo agrícola. ....	62
Tabla 14.- Concentrado de resultados muestras M3, M4 y M9.....	63

# I INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados es un problema mundial debido a su toxicidad, larga persistencia y naturaleza de bioacumulación (Liu et al., 2018). Las fuentes geogénicas de metales pesados (como el Pb) provienen principalmente del decaimiento de las series radiactivas; sin embargo, actividades antropogénicas incluyen insumos de metales pesados mediante la aplicación de fertilizantes, abonos orgánicos, riego, deposición atmosférica, desechos de eliminación, aplicación de aguas residuales y otras actividades humanas como la minería (Hu et al., 2018). De acuerdo con Sun et al. (2018) la contaminación antropogénica de los suelos representa un riesgo significativo para la salud humana cuando se moviliza en el agua potable y la cadena alimentaria a través de las plantas.

Los metales pesados y metaloides que han sido estudiados con mayor frecuencia son: Plomo (Pb), Arsénico (As), Mercurio (Hg), Zinc (Zn), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Cromo (Cr) y Cadmio (Cd). Esta lista está jerarquizada en orden descendente de importancia de contaminación en el suelo. Cantidades nocivas de metales pesados pueden ingresar al cuerpo humano desde el suelo contaminado a través de vías de exposición como la ingestión directa o indirecta, la inhalación y el contacto dérmico; potencialmente resultando en efectos sobre la salud humana. Además, presentan ecotoxicidad que conduce a un déficit en el desarrollo ecológico y bioacumulación en la cadena alimentaria (Hou et al., 2017).

El Pb es uno de los metales pesados más importantes por su nivel de contaminación, ya que es el que se encuentra más disperso en el mundo como resultado de las actividades antropogénicas (Cheng and Hu, 2010). En el aire, se incorpora al cuerpo humano a través de inhalación, exposición oral y dérmica; ésta última vía es mucho menos eficiente que las dos anteriores (ATSDR, 2007). También, se encuentra como contaminante en otras matrices como el agua, suelo, sedimentos etc.; sin embargo, el comportamiento y el destino de éste se rige por



una gama de diferentes procesos físico-químicos (pH, materia orgánica, conductividad, textura, especiación química, etc.) que dictan su biodisponibilidad y movilidad en el suelo y otras matrices (Tack, 1995), siendo su determinación importante.

En particular, los procedimientos de extracción secuencial son ampliamente utilizados en investigaciones de diferentes matrices (suelos, aguas, sedimentos, etc) y proporcionan información sobre la movilidad y disponibilidad de metales pesados. Ya que los valores de las concentraciones totales de los metales pesados son insuficientes para ser evaluados, por lo tanto, se pueden usar extracciones secuenciales para estimar la fracción del elemento que es potencialmente biodisponible. En la cual, se utilizan reactivos con diferentes propiedades químicas para que las formas químicas de un elemento se puedan biodisponer mediante diversos mecanismos, como la complejación o la acidificación (Sarpa Reis, 2015).

Por otra parte, estimaciones de las emisiones individuales de las fuentes de Pb indican que la atmósfera es el principal receptor inicial y que las fuentes antropogénicas son al menos entre 1 y 2 órdenes de magnitud mayores que las fuentes naturales (Komárek et al., 2008). En el entorno terrestre, se conocen dos tipos de fuentes de Pb: primaria y secundaria. La primaria es de origen geogénico y se incorporó a los minerales en el momento de su formación, y la secundaria es de origen radiogénico a partir de la desintegración de Uranio y Torio (Kabata-Pendias, 2000). En la naturaleza, el Pb está constituido por cuatro isótopos estables con abundancias definidas:  $^{204}\text{Pb}$  (1.4%),  $^{206}\text{Pb}$  (24.1%),  $^{207}\text{Pb}$  (22.1%) y  $^{208}\text{Pb}$  (52.4%), sin embargo la relación entre estos isótopos varía en diferentes entornos geológicos ya que  $^{206}\text{Pb}$  y  $^{207}\text{Pb}$  están formados por el decaimiento de  $^{238}\text{U}$  y  $^{235}\text{U}$ , mientras que  $^{208}\text{Pb}$  es un producto del decaimiento radiactivo de  $^{232}\text{Th}$ .  $^{204}\text{Pb}$  es el único isótopo natural que no es originado por decaimiento. Por lo anterior, la composición isotópica de Pb se expresa comúnmente como relaciones isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  siendo la más común esta última porque se puede determinar con precisión analítica y la abundancia de estos isótopos es significativa

y similar. Además, la abundancia de  $^{207}\text{Pb}$  ha cambiado muy poco con el tiempo en comparación con  $^{206}\text{Pb}$  porque la mayoría de  $^{235}\text{U}$  ha decaído, mientras que  $^{238}\text{U}$  todavía tiene una abundancia relativamente alta en Tierra (Komárek et al., 2008).

Por otro lado, saber solo las concentraciones totales y la composición química/mineralógica de Pb no es suficiente para una evaluación precisa de las fuentes de contaminación. Por lo tanto, los isótopos de Pb se han introducido como "huellas digitales" de la contaminación ambiental. Ya que, cada fuente de Pb puede tener rangos de relaciones isotópicas distintas o, a veces, superpuestas. Además, la composición isotópica de Pb en los suelos refleja la mezcla de estas fuentes, y la distribución de las fuentes se puede cuantificar en los casos en que todas las fuentes potenciales de Pb están caracterizadas y tienen relaciones específicas. En consecuencia, los estudios isotópicos de Pb proporcionan un enfoque conveniente para rastrear las fuentes del mismo en diferentes matrices ambientales (Komárek et al., 2008).

De acuerdo a Kong et al. (2018), los estudios más recientes se han enfocado sobre la caracterización de la contaminación de metales, en suelos y sedimentos, cerca de sitios industriales metalúrgicos, abandonados o en operación. Así como estudios en los cuales se ha llegado a determinar correlaciones de concentración de metales pesados y metaloides (Pb, As y Hg) estimando, con base en esto, la fuente de contaminación por estas industrias (Santos-Santos et al., 2006). Las consecuencias de esta contaminación incluyen la degeneración de las funciones típicas del suelo, el crecimiento deficiente de las plantas y una grave amenaza para la salud humana (Kong et al., 2018). De particular interés es el estudio de la concentración de metales pesados en suelos agrícolas; la determinación de su concentración permite diseñar acciones apropiadas para proteger la calidad del suelo, asegurar la inocuidad de los alimentos agrícolas y reducir el riesgo de un impacto nocivo a la salud de los seres vivos.

Zacatecas es un Estado donde la principal actividad económica es la minera; sin embargo, zonas mineras, abandonadas o activas, se ubican en áreas de producción agrícola y representan un riesgo de contaminación. Por lo que la pregunta de investigación de esta tesis es la siguiente:

### **Pregunta de investigación**

- ¿Son las especies químicas del Pb en el suelo agrícola de una zona cercana a una actividad minera bioindicadores de su biodisponibilidad?

### **Hipótesis**

- Las especies químicas del Pb en suelo agrícola de una zona cercana a una actividad minera son biodisponibles.

## **Objetivo general**

Evaluar la especiación química del Pb en suelo agrícola de una zona cercana a actividad minera y su posible biodisponibilidad.

## **Objetivos específicos**

- 1.- Caracterizar físico-químicamente (pH, conductividad, materia orgánica y textura) el suelo agrícola de la zona de estudio.
- 2.- Medir la concentración de metales pesados (Pb, Hg y As) contenidos en el suelo agrícola de la zona de estudio.
- 3.- Estimar el origen de la fuente de Pb mediante la correlación de la concentración con As-Hg, por un método cualitativo gráfico de concentraciones y por la medición de la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ .
- 4.- Determinar la especiación química del Pb encontrado en el suelo agrícola de la zona de estudio.
- 5.- Estimar la biodisponibilidad del Pb en el suelo agrícola de estudio.

## II REVISIÓN DE LITERATURA

### 2.1. La contaminación de suelos por metales pesados

La presencia del hombre en el planeta tierra crea tremendos cambios, difíciles de interpretar sin tener en cuenta la capacidad de los humanos para construir nuevas herramientas y cambiar dramáticamente el equilibrio natural en la tierra. Además, el ecosistema de la tierra está siendo continuamente contaminado por diferentes vías (de la Guardia and Garrigues, 2014). Si bien, existen diversos tipos de contaminantes en diferentes lugares, algunos son persistentes a la degradación ambiental (reacciones químicas, biológicas y fotolíticas), permanentes, bioacumulables, con alta toxicidad y con facilidad de transporte a largas distancias.

Los metales pesados son contaminantes que presentan las características anteriormente mencionadas cuyo origen puede ser natural o de actividades antropogénicas. Además, los metales pesados se refieren a metales y metaloides cuyas densidades son mayores a  $5 \text{ g/cm}^3$  (Oves, 2012). Ejemplos de metales pesados incluyen plomo (Pb), cadmio (Cd), cromo (Cr), mercurio (Hg) y Arsénico (As), aunque este último es considerado como metaloide; son usualmente clasificados como un metal pesado debido a sus propiedades químicas y comportamiento ambiental (Chen, 1999). Así, actividades antropogénicas tales como el desarrollo de recursos minerales, procesamiento de metales y fundición, la producción química, las emisiones de fábrica y el riego por alcantarillado, han demostrado ser la principal fuente de contaminación por metales pesados (Zhang, 2015). Cuando cantidades excesivas de metales pesados entran en la pedosfera, la calidad del suelo disminuye debido a la reducción de la productividad del suelo (Wei, 2016).

También, la exposición a metales pesados puede representar riesgo a la salud para los seres humanos. Por ejemplo, la exposición a ciertas dosis de As resultaría en trastornos crónicos de los sistemas cardiovasculares, que en última instancia puede



conducir al cáncer (Huang, 2015). Por otro lado, en las últimas 5 décadas, más de 30,000 toneladas de Cr y 800,000 toneladas de Pb han sido liberados al medio ambiente a nivel mundial, la mayoría de los cuales se han acumulado en el suelo y, por lo tanto, han causado una grave contaminación por metales pesados (Chen, 2016).

Por lo anterior, el análisis ambiental es hoy en día uno de los principales campos de aplicación de métodos y técnicas analíticas que abarcan desde estudios privados hasta públicos, enfocados en evaluar el efecto de las actividades humanas y su impacto en la calidad del aire, agua, suelo o biota, de modo que, se llevan a cabo en diferentes matrices para obtener datos analíticos ambientales que aporten evidencias de las malas prácticas industriales (de la Guardia and Garrigues, 2014).

### **2.1.1 Fuentes de contaminación natural y antropogénica en suelo por metales pesados**

Para suelos existen dos categorías principales de fuentes de metales pesados: naturales y antropogénicos. La diferencia importa no solo en términos de responsabilidad legal por las consecuencias de cualquier contaminación, sino también en términos de la biodisponibilidad generalmente más baja de la carga natural comparada con la carga antropogénica (Hou et al., 2017). A continuación en la tabla 1 se presentan metales pesados que se han estudiado en el suelo para diferentes fuentes de contaminación.

**Tabla 1.- Metales pesados estudiados en diferentes fuentes.**

Fuentes Identificadas	Especie de metal pesado	Referencia
<b>Materiales parentales del suelo</b>	As, Cr, Ni, Pb	(Zhou, 2016)
<b>Uso de fertilizantes químicos y orgánicos</b>	Pb, As, Zn, Cd, Cu	(Kelepertzis, 2014)
<b>Desechos sólidos industriales</b>	Pb	(Huang, 2015)
<b>Actividades de Tráfico</b>	Cu, Ni, Pb, Zn	(Li, 2004)
<b>Combustión de carbón</b>	As	(Zhang, 2006)

Cabe resaltar que en la tabla solo se presentan algunos estudios realizados de los incontables análisis de diferentes fuentes que se realizan en la actualidad con la finalidad de caracterizar la distribución, determinar las fuentes y minimizar la contaminación con estos metales pesados (Hou et al., 2017).

### **2.1.2. La Minería y la contaminación del suelo en México**

En México, la minería constituye una de las actividades con mayor tradición, practicada desde la época prehispánica y reconocida en la historia como un factor de avance y desarrollo económico para el país. Sin embargo, esta actividad tiene un impacto, considerable sobre el ambiente ya que genera grandes cantidades de desechos que pueden convertirse en fuentes de metales pesados. Además, es una de las principales causas de la contaminación ambiental por metales pesados, debido principalmente al manejo inadecuado de sus residuos denominados “jales mineros”, lo que ocasiona problemas de contaminación (Cabriales, 2017)

El ejemplo más común es la contaminación de suelos que ocurre durante la producción del oro y la plata, realizado comúnmente por amalgamación con mercurio y cianuración. En ninguno de los dos casos es posible la recuperación total de los compuestos o elementos adicionados, por lo que es común encontrarlos en los jales en forma soluble (Santos-Santos et al., 2006), ya que, su proceso de extracción no es eficiente.

Por otro lado, en el estado de Zacatecas se ha utilizado ampliamente la amalgamación durante todo el período de 1570 a 1820 y actividades de procesamiento de relaves desde 1920 para recuperar los metales preciosos en este suelo. Actualmente, es la actividad económica primordial en Zacatecas y representa el contribuyente más importante a la producción de plata en México. Como consecuencia, producen una cantidad significativa de jales mineros (Santos-Santos et al., 2006).

Por lo anterior, se han realizado estudios de metales pesados en suelos agrícolas, urbanos, aguas subterráneas, plantas, de zonas cercanas con antigua y actual actividad minera. Como ejemplo estudios realizados por Salas and Vega (2016); Salas et al. (2017). También, se han desarrollado estudios de especiación de Hg en donde los residuos producidos fueron dispersados por los ríos en la que los residuos tóxicos generados sirven como una vía de distribución para los ríos en la región y depositados en áreas bajas en Zacatecas (Gavilán-García et al., 2008). Además, se han realizado estudios entre las concentraciones de metales pesados (Pb, As y Hg) en zonas agrícolas de Guadalupe, Zacatecas teniendo una correlación positiva entre ellos (Santos-Santos et al., 2006) por lo tanto se infiere como fuente de Pb la actividad antropogénica, debido a que por lo general estos metales pesados se encuentran presentes en los jales mineros, por lo que son indicadores de contaminación en diferentes matrices.

Por todo lo anterior, la contaminación por metales pesados, debido a la presencia de los jales al aire libre y el drenaje ácido de minas son preocupaciones ambientales

muy importantes cuando los materiales de desecho que contienen sulfuros ricos en metales pesados son indiscriminadamente depositados al medio ambiente (Rodríguez et al., 2009). Por lo tanto, el objetivo de las investigaciones que se han realizado en Zacatecas es estimar el impacto que ha tenido la minería en diferentes matrices, así como en la salud pública y estudiar posibles vías de remediación. Sin embargo, aún se requieren estudios de la biodisponibilidad de estos metales pesados, así como la determinación de sus posibles fuentes.

## **2.2. Plomo (Pb)**

La abundancia terrestre de Pb indica una tendencia a que se concentre en la serie ácida de rocas magmáticas y sedimentos arcillosos en donde las concentraciones comunes de Pb varían de 10 a 40 ppm, mientras que en rocas ultramáficas y sedimentos calcáreos su rango es de 0.1 a 10 ppm. La abundancia promedio en la corteza terrestre se estima en alrededor de 15 ppm. Por otro lado, en el entorno terrestre, se conocen dos tipos de Pb: primaria y secundaria. La primaria es de origen geogénico y se incorporó a los minerales en el momento de su formación, y la secundaria es de origen radiogénico a partir de la desintegración de Uranio y Torio (Kabata-Pendias, 2000).

### **2.2.1. Pb radiogénico**

Boltwood (1907) publicó una lista de edades geológicas basadas en la proporción de Plomo a Uranio en minerales que contienen Uranio (U) y Torio (Th). Aunque en ese momento no se sabía que el Th también decae en Pb, estas edades demostraron correctamente que el orden de magnitud del tiempo geológico era de cientos o miles de millones de años. El trabajo inicial de Boltwood y otros tuvo que ser reevaluado constantemente a la luz de posteriores descubrimientos en física nuclear, por ejemplo, el descubrimiento de los isótopos de Pb y U. Si bien el orden de magnitud de la escala de tiempo no se modificó, pasaron muchos años hasta que el problema se aclaró lo suficiente y las técnicas analíticas se refinaron lo

suficiente como para poder realizar contribuciones adicionales a nuestra comprensión de la historia de la tierra (Aldrich and Wetherill, 1958).

El decaimiento radioactivo es un proceso aleatorio. Como tal, uno no puede afirmar con certeza cuándo se desintegrará un núcleo inestable. La probabilidad de que un átomo decaiga durante el tiempo determinado está dada por  $kdt$ , donde  $k$  es la constante de decaimiento (Magill, 2005).

En un sistema donde hay  $N(0)$  átomos presentes inicialmente, el número de átomos que decae en el tiempo  $dt$  viene dado por  $-dN = kNdt$ . En el límite de intervalos de tiempo muy pequeños, como se expresa en la ecuación 1:

$$\frac{dN}{dt} = -kN \quad (1)$$

La integración con respecto al tiempo da el número de átomos presentes en cualquier momento  $t$ , como se expresa en la ecuación 2, es decir:

$$N(t) = N(0)e^{-kt} \quad (2)$$

Por otro lado, la vida media,  $\tau$ , se utiliza para denotar el tiempo en el que el número de átomos radiactivos iniciales se ha reducido a la mitad, es decir,  $1/2 = e^{-k\tau}$ . Así, la vida media se puede calcular mediante la ecuación 3.

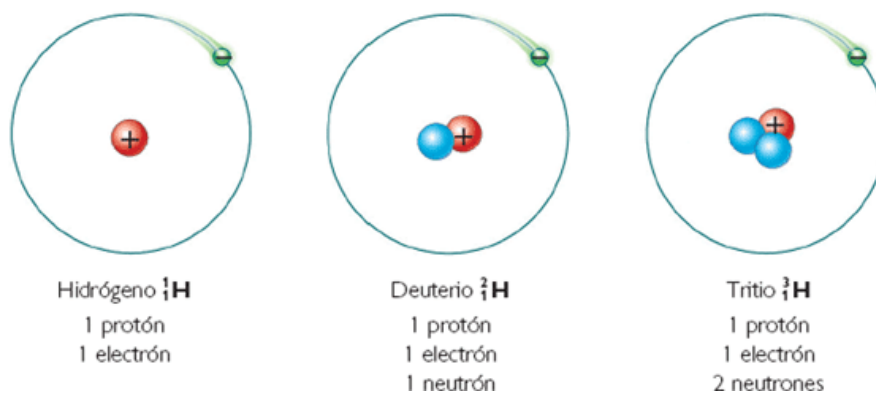
$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

En el proceso de desintegración es frecuente que los átomos generados sigan siendo radiactivos y den lugar "cadenas" de desintegración radiactiva. Los núcleos radiactivos se desintegran espontáneamente por los siguientes procesos (Magill, 2005):

- Desintegración alfa ( $\alpha$ )
- Desintegración beta ( $\beta^-$  y  $\beta^+$ )
- Emisión gamma ( $\gamma$ )
- Transiciones isoméricas (IT)
- Captura de electrones ( $\epsilon$  o  $ec$ )
- Fisión espontánea (SF)
- Decaimiento de protones ( $p$ )
- Procesos especiales de decaimiento beta ( $\beta^- n$ ,  $\beta^+ \alpha$ ,  $\beta^+ p$ )
- Radioactividad de iones pesados ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{24}\text{Ne}$ , etc.)
- Decaimiento de la desintegración beta unida al núcleo desnudo

Los procesos dependen de la relación de neutrones a protones y de la relación de energía en masa del padre, la hija y las partículas emitidas. Al igual que con cualquier reacción nuclear, las diversas leyes de conservación deben mantenerse (Magill, 2005). En consecuencia se generan gran cantidad de isótopos radioactivos en determinados elementos.

Los isótopos son átomos (o núcleos) que tienen el mismo número atómico ( $z$ ) pero diferente número de neutrones ( $n$ ), es decir, forman parte de la misma familia del elemento. El hidrógeno (H) con sus tres isótopos se presenta en la siguiente la figura 1 para ejemplificar la definición.



**Figura 1.- Isótopos del Hidrógeno.**

Como se puede observar en la figura, la variación entre estos isótopos del H, es el número de neutrones.

Por lo tanto, el Pb radiogénico proviene de varias cadenas de decaimiento, como la del  $^{238}\text{U}$  cuya vida media es muy grande, cuatro mil quinientos millones de años; y en toda la historia de la tierra, sólo una parte de la reserva original de U ha tenido posibilidades de desintegrarse. Este isótopo del U es padre o cabeza de una de las series radiactivas naturales que incluye el radio (Ra) y el polonio (Po) y acaba finalmente en el Pb. Ahora se conoce que la "radiación uránica" observada por Becquerel se debe, en parte, a la inestabilidad del  $^{238}\text{U}$ . Al desintegrarse, emite una partícula alfa y se transforma en  $^{234}\text{Th}$ ; éste origina otro núcleo inestable, y así sucesivamente. En la figura 2 se presenta el esquema de decaimiento del Uranio-238 con sus respectivas emisiones de radiación, hasta llegar a un núcleo estable de  $^{206}\text{Pb}$  (Collins, 1981).

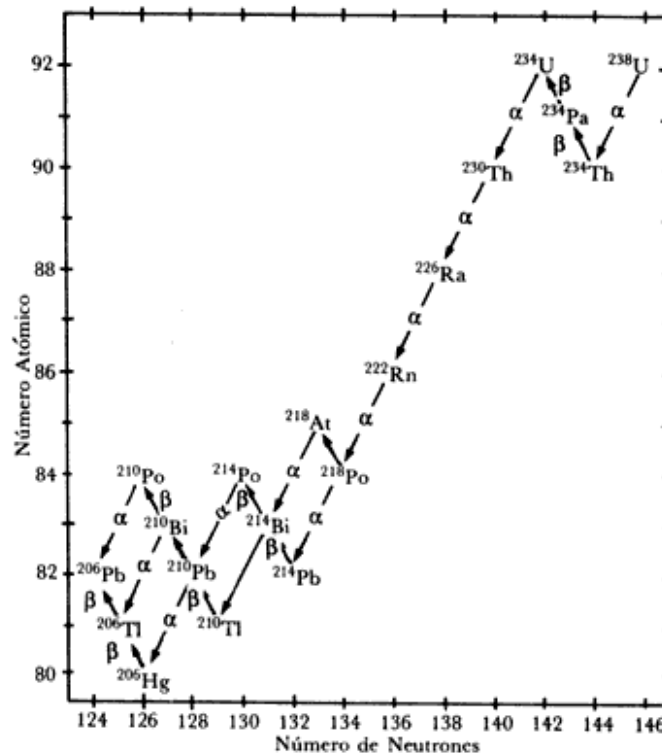


Figura 2.- Serie de decaimiento radiactivo del Uranio-238.

Aunque, el Pb radiogénico no solo proviene de del  $^{238}\text{U}$ , sino también de otros isótopos de Uranio y Torio. El decaimiento del  $^{235}\text{U}$  genera  $^{207}\text{Pb}$ , el  $^{238}\text{U}$  genera  $^{206}\text{Pb}$  y el  $^{232}\text{Th}$  genera  $^{208}\text{Pb}$ . El Pb en particular tiene 38 isótopos conocidos, siendo cuatro de ellos estables:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}$  (Marguí et al., 2007).

### **2.2.2 Principios de la “huella digital” isotópica de Pb**

La combinación de características únicas y medibles de los isótopos de Pb que se conservan durante la degradación, el procesamiento y el transporte del material original ha proporcionado una herramienta poderosa para investigar la contaminación por plomo (Cheng and Hu, 2010), presente en diferentes matrices ambientales como aerosoles atmosféricos, anillos de árboles, lagunas, arroyos, sedimentos marinos, suelos, etc. (Komárek et al., 2008). Por lo tanto, los isótopos estables de Pb son utilizados como indicadores ambientales de contaminación (Charalampides and Manoliadis, 2002). La huella digital isotópica de Pb se basa en los siguientes principios:

1. El Pb tiene cuatro isótopos estables:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ , y sus variaciones en la abundancia surgen de las desintegraciones radiactivas de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$  a  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}$  respectivamente a lo largo del tiempo geológico, como se muestra en la tabla 2. Como resultado, las composiciones isotópicas características de diferentes tipos de minerales que contienen Pb son causadas por la interacción de varios procesos, incluida el decaimiento radiactivo de U y Th a Pb, la proporción relativa de U – Th – Pb en el sistema y la mezcla de Pb de diferentes fuentes antropogénicas.



**Tabla 2.- Proceso de decaimiento del  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$  y sus vidas medias.**

Reacción	Constante de decaimiento (años <sup>-1</sup> )	Vida media (años)
$^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + 8\ ^{4}_{2}\text{He} + 6\ \beta^{-}$	$1.55125 \times 10^{-10}$	$4.468 \times 10^9$
$^{235}_{92}\text{U} \rightarrow ^{207}_{82}\text{Pb} + 7\ ^{4}_{2}\text{He} + 4\ \beta^{-}$	$9.8485 \times 10^{-10}$	$7.038 \times 10^8$
$^{232}_{90}\text{Th} \rightarrow ^{208}_{82}\text{Pb} + 6\ ^{4}_{2}\text{He} + 4\ \beta^{-}$	$4.9475 \times 10^{-11}$	$1.4008 \times 10^{10}$

2. Diferentes tipos de depósitos de mineral y fuentes antropogénicas de Pb tienen distintas relaciones isotópicas. El hecho de que el U, Th y Pb presenten diferentes comportamientos geoquímicos, y que la composición isotópica de Pb de cualquier material está compuesto de tres cadenas de desintegración independientes crean el potencial de una gran variabilidad en la composición isotópica de Pb (tabla 3). Los rangos típicos de las relaciones isotópicas de Pb que se encuentran en los materiales naturales son: 14-30 para  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , 15-17 para  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , y 35-50 para  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , aunque los valores fuera de estos rangos no son poco comunes.

**Tabla 3.- Variación relativa de isótopos estables del Pb.**

Isótopo	Nivel Bajo de abundancia Isotópica (%)	Nivel Alto de abundancia Isotópica (%)
$^{204}\text{Pb}$	1.04	1.65
$^{206}\text{Pb}$	20.84	27.48
$^{207}\text{Pb}$	17.62	23.65
$^{208}\text{Pb}$	51.28	56.21

3. El fraccionamiento isotópico de Pb no ocurre en procesos industriales y ambientales. Sin embargo, la composición isotópica de Pb de un cuerpo mineral o fuente antropogénica no cambia durante la transición a un entorno de desgaste secundario, a menos que se mezcle con fuentes de Pb secundarias. Ahora bien, el fraccionamiento aparente de los isótopos de Pb pueden ocurrir a lo largo tiempo geológico como consecuencia del desequilibrio de isótopos entre el padre Th y U, en lugar del fraccionamiento del isótopo de Pb hijo. Aunque, los datos publicados para las cortezas de Fe-Mn no muestran evidencia de redistribución diagenética de isótopos de Pb. Si bien, las bajas diferencias de peso atómico relativo entre los isótopos de Pb, y la naturaleza pesada y biológicamente tóxica de este elemento, resultan en un mínimo fraccionamiento de isótopos de Pb dependiente de la masa en procesos físicos naturales, químicos y biológicos. De esta manera, los procesos industriales aparentemente tampoco cambian la composición isotópica, y el Pb retiene la composición isotópica del mineral del cual se origina después de ser liberado al medio ambiente. Como resultado, las relaciones de isótopos de Pb solo varían de acuerdo con sus fuentes geológicas, y las composiciones isotópicas medidas en muestras de diferentes matrices reflejan las fuentes de Pb o resultados de mezclas, si existen múltiples fuentes de Pb (Cheng and Hu, 2010).

### **2.2.3. Producción y usos**

Entre los metales pesados con números atómicos  $>60$ , el Pb es el más abundante en la corteza terrestre. Se encuentra en más de 200 minerales en muchos lugares del mundo. El más rico es la galena (sulfuro de plomo) y constituye la fuente principal de producción comercial de este metal. Otros minerales de plomo son: la Cerusita  $PbCO_3$  (Carbonato), la Anglesita (Sulfato)  $PbSO_4$ , Mimetita (Arseniatos)  $Pb_5Cl(AsO_4)_3$ , la Crocoita  $PbCrO_4$  (Cromato), la Wulfenita  $PbMoO_4$  (Molibdato), la Piromorfita  $Pb_5Cl(PO_4)_3$  (Fosfato), Stolzita (Wolframatos)  $PbWO_4$  y la Vanadinita  $Pb_5Cl(VO_4)_3$  (Vanadato) (ATSDR, 1995). Por otro lado, el Pb se puede recuperar de los depósitos minerales de plomo, zinc, plomo-zinc y plata. Los minerales de Pb se extraen de forma subterránea, excepto cuando se extrae con minerales de cobre,

que suelen ser minas a cielo abierto (ATSDR, 2007). Estos se separan de la ganga y de otros elementos del mineral mediante el triturado en seco, la molturación en húmedo (para obtener una pasta), la clasificación gravimétrica y la flotación. Posteriormente, son liberados y se funden mediante un proceso en tres etapas: preparación de la carga (mezcla, condicionamiento, etc.), sinterizado y reducción en hornos altos. Por último, el metal se refina mediante la separación del cobre, el estaño, el arsénico, el antimonio, el zinc, la plata y el bismuto (ATSDR, 1995). También, en muchos casos, los minerales de Pb pueden contener otros metales tóxicos (ATSDR, 2007).

Por otro lado, el Pb metálico se utiliza en forma de planchas o tubos cuando se requiere una gran maleabilidad y resistencia a la corrosión, como en la industria química o en la construcción. También, se utiliza para el revestimiento de cables, como componente de soldadura y como empaste en la industria automovilística. Además, es un material excelente como protector de radiaciones ionizantes. Y, en los procesos de metalizado para proporcionar recubrimientos protectores, en la fabricación de acumuladores y como baño de termotratamiento en el revenido de hilos metálicos. Así como, se encuentra en una gran variedad de aleaciones y sus compuestos se preparan y utilizan en grandes cantidades en numerosas industrias. Aproximadamente un 40 % se utiliza en forma metálica, un 25 % en aleaciones y un 35 % en compuestos químicos. Sus óxidos se utilizan en las placas de las baterías eléctricas y los acumuladores ( $PbO$  y  $Pb_3O_4$ ), como agentes de mezcla en la fabricación de caucho ( $PbO$ ) y en la fabricación de pinturas ( $Pb_3O_4$ ) y como componentes de barnices, esmaltes y vidrio (ATSDR, 1995).

Otras aplicaciones incluyen, las sales de Pb que constituyen la base de muchas pinturas y pigmentos: el carbonato y el sulfato se utilizan como pigmentos blancos y los cromatos sirven para obtener amarillo, naranja, rojo y verde de cromo. El arseniato es un insecticida; el sulfato se utiliza en mezclas de caucho; el acetato tiene usos importantes en la industria química; el naftenato es un agente secante muy utilizado y el tetraetilo se utiliza como agente antidetonante para la gasolina en aquellos países en que la legislación aún lo permite (ATSDR, 1995).

#### **2.2.4. Toxicocinética**

El Pb inorgánico se puede absorber después de la inhalación, la exposición oral y dérmica, pero la última vía es mucho menos eficiente que las dos anteriores. Los estudios en animales han demostrado que el Pb orgánico se absorbe bien a través de la piel. El inorgánico en partículas de tamaño submicrónico se puede absorber casi completamente a través del tracto respiratorio, mientras que las partículas más grandes se pueden tragar. La extensión y la velocidad de absorción a través del tracto gastrointestinal dependen de las características del individuo y de las características fisicoquímicas del medio ingerido. En los niños pueden absorber el 40–50% de una dosis oral de plomo soluble en agua en comparación con el 3–10% de los adultos. La absorción gastrointestinal del inorgánico ocurre principalmente en el duodeno por mecanismos saturables. La distribución en el cuerpo es independiente de la ruta y, en los adultos, aproximadamente el 94% de la carga corporal total se encuentra en los huesos, en comparación con aproximadamente el 73% en los niños. Por otro lado, en la sangre se encuentra principalmente en los glóbulos rojos (ATSDR, 2007).

Además, las condiciones como el embarazo, la lactancia, la menopausia y la osteoporosis aumentan la reabsorción ósea y, en consecuencia, también aumentan el plomo en la sangre. También, se puede transferir de la madre al feto y también de la madre a los bebés a través de la leche materna. El metabolismo del Pb inorgánico consiste en la formación de complejos con una variedad de proteínas y ligandos no proteicos. Los compuestos orgánicos de Pb se metabolizan activamente en el hígado por desalquilación oxidativa por enzimas P-450. Y, se excreta principalmente en la orina y las heces, independientemente de la vía de exposición. Las vías menores de excreción incluyen el sudor, la saliva, el cabello, las uñas y la leche materna. Las vidas medias de eliminación del Pb inorgánico en sangre y hueso son de aproximadamente 30 días y 27 años, respectivamente. Se han propuesto varios modelos de farmacocinética para caracterizar parámetros tales como las tasas de intercambio intercompartmental, la retención en diversos tejidos y las tasas relativas de distribución entre los grupos de tejidos. Algunos modelos se

están utilizando actualmente o se están considerando para una aplicación amplia en la evaluación del riesgo de plomo (ATSDR, 2007).

### **2.2.5. Biomagnificación del Pb**

El mayor incremento se produjo entre los años 1950 y 2000, y reflejó el aumento en el uso mundial de gasolina con Pb. Además, puede ingresar al medio ambiente a través de liberaciones de la industria metalúrgica, de fábricas que producen o lo usan, así como, en aleaciones y compuestos. Se libera en el aire durante la quema de carbón, petróleo o desechos. Así como, el astillado de pintura a base de plomo de edificios, puentes y otras estructuras. Y, en pesticidas aplicados a los huertos frutales. Además, una vez que entra en la atmósfera, puede viajar largas distancias si las partículas son muy pequeñas (ATSDR, 2007).

También, los rellenos sanitarios pueden contener residuos de la extracción de mineral de plomo, la fabricación de municiones u otras actividades industriales como la producción de baterías. La eliminación de productos que contienen Pb contribuye en los vertederos municipales. La mayor parte del Pb en los suelos del interior de la ciudad proviene de casas antiguas con pintura que contiene Pb y escapes de automóviles anteriores cuando la gasolina contenía plomo (ATSDR, 2007).

Por otro lado, pequeñas cantidades de Pb pueden ingresar a los ríos, lagos y arroyos cuando las partículas del suelo son movidas por el agua de lluvia. Así como, pequeñas cantidades de la tubería de Pb o de la soldadura pueden ser liberadas al agua cuando el agua es ácida o "blanda". Por lo tanto, puede permanecer pegado a las partículas del suelo o sedimentos en el agua durante muchos años. El movimiento de las partículas del suelo hacia el agua subterránea es poco probable a menos que la lluvia que cae sobre el suelo sea ácida o "suave". Además, el movimiento del suelo también dependerá del tipo de compuesto y de las características físicas y químicas del suelo (ATSDR, 2007).

A su vez, las fuentes de Pb en aguas superficiales o sedimentos incluyen depósitos

de polvo que contienen Pb de la atmósfera, aguas residuales de industrias que manejan Pb (principalmente industrias de hierro y acero y productores de Pb), escorrentía urbana y pilas de minas. Algunos compuestos se transforman en otras formas por la luz solar, el aire y el agua. Sin embargo, el Pb elemental no se puede descomponer. Los niveles pueden acumularse en plantas y animales de áreas donde el aire, el agua o el suelo están contaminados con este metal. Si los animales comen plantas o animales contaminados, la mayor parte del Pb que comen pasará a través de sus cuerpos (ATSDR, 2007).

### **2.2.6 Factores de biodisponibilidad del Pb en suelo**

Las características fisicoquímicas del suelo son factores importantes que afectan la solubilidad y biodisponibilidad del Pb. Su toxicidad es inversamente proporcional al pH del suelo, es decir que el aumento del pH en el suelo disminuye la biodisponibilidad. Ya que, existe una competencia entre Pb y otros cationes por sitios de intercambio disponibles en la matriz del suelo (Adriano, 2001).

Asimismo, la acumulación de Pb en el horizonte de la superficie se asocia con un alto contenido de materia orgánica (MO), en parte debido a reacciones que involucran contenido de materia orgánica insoluble. Mientras que la MO pueda servir como un complejo inmóvil para Pb puede facilitar el transporte de este elemento en los suelos a través de la formación de complejos solubles con MO. De hecho, el movimiento descendente de Pb en el perfil del suelo se atribuyó a la formación de complejos orgánicos solubles. Al emplear experimentos de reacción de tipo discontinuo, se demostró la dependencia del tiempo de la inestabilidad del metal, lo que sugiere que la descomposición de la MO en los suelos podría aumentar la solubilidad y biodisponibilidad del metal (Adriano, 2001).

Por otro lado, la absorción por los minerales de arcilla es mucho más fuerte. Los suelos con mayor contenido de arcilla generalmente tienen mayor capacidad de intercambio catiónico (CIC) y por lo tanto mayor capacidad de unión para los cationes. Los estudios de absorción de Pb por suelos indican que la arcilla, MO, CIC y pH son parámetros importantes que determinan la capacidad de absorción de los

suelos. La afinidad de Pb y otros metales por los componentes del suelo mineral suele ser la siguiente: arcilla > limo > arena. La mineralogía de la arcilla también puede tener influencia en la absorción de Pb en el suelo. La adsorción de  $Pb^{2+}$  se favoreció sobre  $Ca^{2+}$  en minerales de arcilla modelo (Adriano, 2001). Por otro lado, el aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de metales y su retención por dos mecanismos. Los cationes  $Na^+$  y  $K^+$  pueden reemplazar a metales pesados en lugares de intercambio catiónico. En una segunda fase, los aniones cloruro y sulfato pueden formar compuestos más estables con metales tales como Pb, Zn, Cu, Cd y Hg. Por otra parte, las sales normalmente dan pH alcalino (Huertos, 2008).

### **2.2.7. Especies químicas de Pb**

La toxicidad y la movilidad de los metales pesados en los suelos dependen no solo de la concentración total y las características antes mencionadas, sino también de su forma química específica (Nyamangara, 1998). Ya que, en los suelos los elementos de interés existen en varias formas diferentes y están asociados con una gama de componentes. Aunque no existe una definición generalmente aceptada del término, la especiación puede definirse en términos generales como la identificación y cuantificación de las diferentes especies, formas o fases definidas en las que se produce un elemento. El término "fraccionamiento" se usa frecuentemente de forma intermitente con la especiación, pero enfatiza el concepto de subdivisión de un "contenido total". Además, las preparaciones analíticas para separar especies metálicas se denominan "fraccionamiento" (Tack, 1995).

Por lo tanto, el Pb se acumula en los suelos en diversas formas geoquímicas, es decir, ácidos-solubles (unidos a carbonatos), acuosos-solubles, intercambiables, asociados con óxido de Fe-Mn, asociados con compuestos orgánicos, asociados a sulfuros y residuales, silicatos o fracción mineral. Las fracciones solubles en agua, carbonatos e intercambiables se consideran biodisponibles; las fracciones de Fe-Mg asociadas a óxidos y materia orgánica pueden ser potencialmente

biodisponibles; mientras que la fracción mineral no está biodisponible principalmente para plantas o microorganismos (He, 2005). En consecuencia, la movilidad y la biodisponibilidad del Pb dependen de la reactividad y el comportamiento de los enlaces químicos con los componentes de los elementos de la matriz, por lo anterior su determinación es significativamente importante (Sarpa Reis, 2015).

La extracción secuencial consiste en el uso de varios extractantes con diferentes propiedades químicas que se aplican progresivamente en una muestra. La mayoría de los esquemas de extracción secuencial incluyen diferentes grupos de extractores: extractores con propiedades de intercambio iónico; extractores con propiedades de disolución de carbonatos; extractores con propiedades reductoras del ácido; Extractores que debilitan el metal con compuestos orgánicos y sulfuros, que promueven la disolución de silicatos y minerales (Sarpa Reis, 2015). Los métodos de especiación directa pueden parecer una buena opción para identificar especies químicas para un solo elemento. Sin embargo, existen pocas técnicas adecuadas para matrices complejas como los suelos (Gavilán-García, 2008).

## **2.3. Técnicas analíticas**

### **2.3.1. Espectrometría de absorción atómica**

El fenómeno de la absorción de la radiación por los átomos se ha utilizado para investigaciones en Física desde principios del siglo XIX, cuando Fraunhofer observó una serie de líneas oscuras en el espectro solar. La primera aplicación analítica de la absorción atómica fue la determinación de mercurio por Müller. No hasta 1955, cuando Walsh descubrió la utilidad general del enfoque para el análisis elemental, nació la espectroscopia de absorción atómica analítica real. En el período relativamente corto de dos décadas y media desde este desarrollo, la espectroscopia de absorción atómica se ha convertido en una de las técnicas más importantes para el análisis de los elementos.



Básicamente, los espectros de emisión generalmente se producen térmicamente utilizando fuentes de alta energía, como llamas, arcos o chispas a alta temperatura, y suelen ser muy complejos. Para un elemento dado, solo una pequeña fracción de los átomos obtenidos está en un estado excitado y esta fracción es altamente dependiente de la temperatura. Por lo tanto, las pequeñas fluctuaciones de temperatura causan variaciones apreciables en la emisión. La pequeña población de átomos, importante en la absorción, se ve mucho menos afectada por pequeñas fluctuaciones de temperatura (Van Loon, 1980).

Los procesos básicos en espectrometría atómica involucran a los electrones externos de las especies atómicas. A partir de la ley de Planck, ecuación 4, se puede entender la relación entre el espectro óptico (líneas atómicas) de un elemento y las transiciones de nivel de energía de los electrones de valencia.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

Dónde: h es la constante de Planck,  $\nu$  frecuencia, c velocidad de la luz y  $\lambda$  longitud de onda.

Sin embargo, las líneas atómicas no son puramente monocromáticas, ya que las líneas espectrales se amplían principalmente debido a los efectos de Doppler y Lorentz. Por lo tanto, una línea de absorción atómica es el resultado de una transición electrónica desde un estado más bajo a uno más alto del átomo producido por un fotón de energía adecuada (es decir, frecuencia, longitud de onda) que coincide con la energía requerida para dicha transición. Como la población de los niveles excitados es generalmente muy pequeña en comparación con la del estado fundamental (es decir, el estado de energía más bajo de un átomo dado), la absorción es mayor en las líneas resultantes de las transiciones desde el estado fundamental (líneas de resonancia).

Ahora, en un análisis de rutina por espectrometría de absorción atómica (EAA), la luz de una longitud de onda adecuada y una intensidad determinada  $I_0$  pasa a través de la nube de átomos libres del analito contenido en el volumen de absorción de la longitud de trayectoria  $L$  dentro de un atomizador. Después, los átomos libres de analito absorben la radiación electromagnética de esta longitud de onda específica. Al final, la intensidad  $I$  (también llamada luz transmitida) que sale del atomizador dependerá de  $I_0$ , la longitud de la trayectoria óptica  $L$ , la concentración de los átomos de analito y la transición atómica particular medida. Ahora bien, en ausencia de interferencias, la cantidad de energía luminosa absorbida por los átomos de analito presentes en la trayectoria óptica será  $I_0 - I$ . La relación entre  $I$  e  $I_0$ , ecuación 5, sigue la ley de Lambert-Beer (Fernández et al., 2018):

$$I = I_0 e^{-k_\nu L} \quad (5)$$

Donde  $k_\nu$  el coeficiente de absorción, que depende de la longitud de onda y la concentración de los átomos absorbentes del analito.

Ahora bien, para tener una relación lineal entre la señal medida y la concentración, ecuación 6, el valor de absorbancia se define como:

$$\text{Abs} = \log \frac{I_0}{I} \quad (6)$$

Así, combinando las ecuaciones 5 y 6, se obtiene una dependencia lineal entre absorbancia y  $k_\nu$ , ecuación 7:

$$\text{Abs} = \log e^{-k_\nu L} = 0.4343 k_\nu L \quad (7)$$

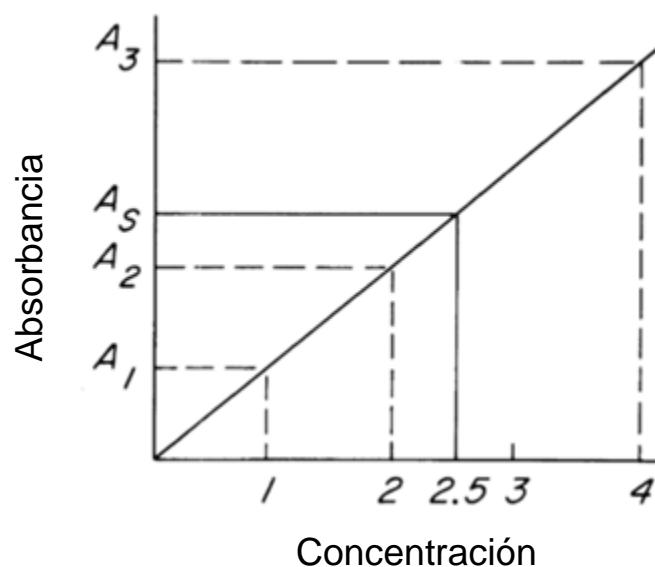
De la teoría de la dispersión clásica se puede demostrar que  $k_\nu$  es en términos prácticos proporcional a la concentración de átomos de analito en el atomizador ( $N_0$ ), como se expresa en la ecuación 8:

$$\text{Abs} = \text{Constante } N_0 L \quad (8)$$

Es decir, esta fórmula es similar a la conocida ley de Lambert-Beer en colorimetría clásica o espectrofotometría en soluciones líquidas (Fernández et al., 2018), ecuación 9:

$$\text{Abs} = \varepsilon L \text{ Concentración} \quad (9)$$

La figura 3 muestra un gráfico de calibración lineal. Tres soluciones de concentración conocida 1, 2 y 4  $\mu\text{g/ml}$  de un elemento se nebulizan en una llama de absorción atómica y se encuentra que las absorbancias son  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  respectivamente.



**Figura 3.- Curva de Calibración típica en EAA.**

Se produce una línea recta como lo predice la ley de Lambert- Beer. Una muestra a analizar se nebuliza. La absorbancia obtenida es  $A_s$ . Por interpolación en el gráfico de calibración, se obtiene una concentración de 2.5  $\mu\text{g/ml}$  para la muestra (Van Loon, 1980).

### 2.3.1.1 Clasificación de espectrómetros de absorción atómica

La espectrometría de absorción atómica (AAS) es una técnica en la que los átomos gaseosos libres absorben la radiación electromagnética en una longitud de onda específica para producir una señal medible. La señal de absorción es proporcional a la concentración de esos átomos de absorción libre en la trayectoria óptica. Por lo tanto, para las mediciones de AAS, el analito primero debe convertirse en átomos gaseosos, generalmente mediante la aplicación de calor a una célula llamada atomizador. El tipo de atomizador define las dos principales técnicas analíticas basadas en AAS: AAS de Flama (FAAS) que proporciona señales analíticas de manera continua y AAS electrotérmica u Horno de grafito (ETAAS) que entrega señales analíticas en un modo discontinuo (2–4 min por muestra). En ambos casos, las muestras líquidas (o disueltas) se introducen fácilmente en el analizador, como un aerosol en el caso de FAAS o como volúmenes de microlitros bajos bien definidos en ETAAS. Además, el acoplamiento de la generación de hidruros y los métodos de vapor frío permiten la introducción de analitos en el atomizador como una fase gaseosa. Y, especialmente en ETAAS, es factible el análisis elemental directo de sólidos sin disolución previa. Ahora bien, los tres tipos de espectrómetros tienen sus ventajas y desventajas siendo su mayor diferencia los límites de detección:

- Flama, concentraciones altas (ppm).
- Horno de grafito, concentraciones altas (ppb).
- Generador de Hidruros, concentraciones (ppb) y sensibilidad alta.

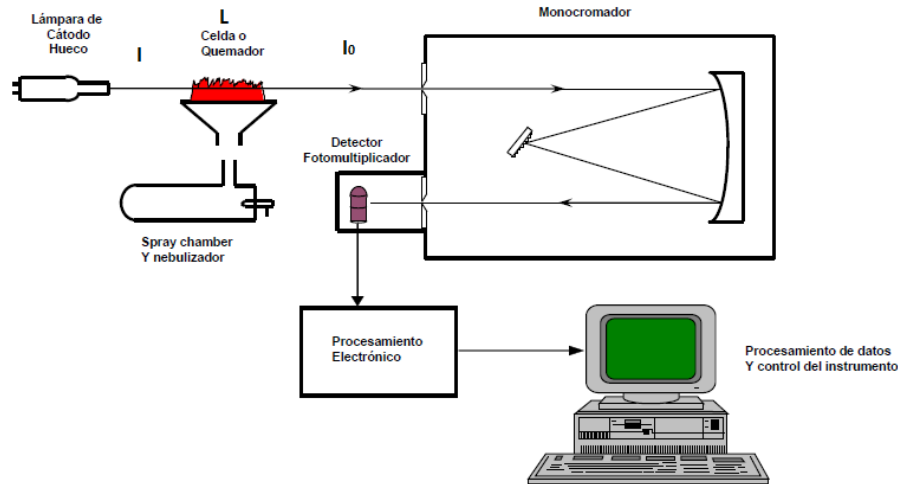
Algunos ejemplos de aplicaciones de esta técnica analítica son la determinación de plomo en sangre total y orina, además de la determinación de aluminio en suero y orina, solo por mencionar algunos (Fernández et al., 2018). Así como la determinación de concentraciones de metales pesados en suelos agrícolas como el plomo. Sin embargo, ninguna técnica de análisis químico es universalmente aplicable. La figura 4 es una tabla periódica que muestra solo aquellos elementos que pueden analizarse directamente por absorción atómica (Van Loon, 1980).

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac																		

**Figura 4.- Elementos de análisis por EAA.**

### 2.3.1.2 Componentes de Instrumentación

Un espectrómetro de absorción atómica consta de cuatro partes principales, figura 5. (i) Una lámpara (generalmente emitiendo líneas espectrales), (ii) un atomizador (una llama o un dispositivo electrotérmico) donde se producen los átomos gaseosos de la muestra, (iii) un selector de longitud de onda para aislar la luz específica absorbida, y (iv) un detector con el sistema electrónico y de lectura correspondiente para detectar y cuantificar la intensidad de la luz que pasa a través de la ranura de salida del selector de longitud de onda. Además, habitualmente se requieren un modulador de luz de lámpara y un corrector de fondo (Fernández et al., 2018).



**Figura 5.- Vista esquemática de los componentes principales de un instrumento para AAS, incluidos los componentes básicos.**

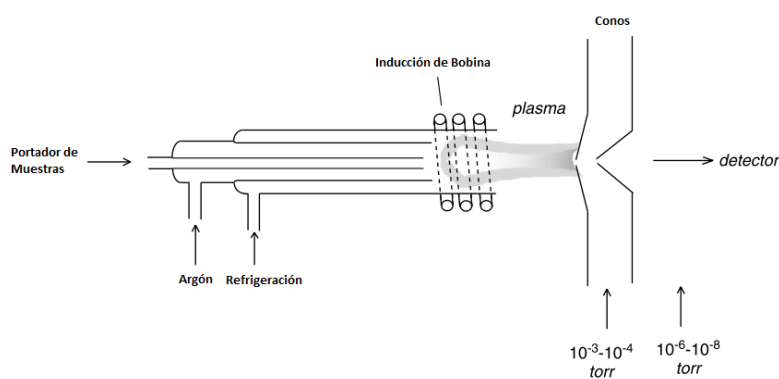
### 2.3.2. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

Hoy en día, el Espectrómetro con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) se implementa de manera rutinaria en diversos campos, como geoquímica, ciencias ambientales y de la vida, Industrias (alimentos, química, semiconductor, nuclear), ciencias forenses y arqueología. Después de la introducción del primer instrumento disponible comercialmente en 1983, las técnicas han mejorado continuamente. Fabricantes producen instrumentos confiables y robustos con límites de detección muy bajos (ppt) y resolución espectral alta para la detección de elementos en baja concentración y las masas de los isótopos de múltiples elementos (Ammann, 2007).

Por lo tanto, la detección y el análisis de los isótopos de Pb de las muestras en masa se realizan generalmente utilizando ICP-MS, el cual necesitan materiales de referencia externos con composiciones isotópicas conocidas para una corrección del efecto de discriminación masiva producido durante el análisis (Yuan et al., 2016).

### 2.3.2.1. Análisis ICP-MS

La introducción de muestra sólida e digerida y disuelta para obtener una muestra homogénea. La muestra líquida se toma con una bomba peristáltica y se pasa a un nebulizador. El nebulizador, sin importar el tipo utilizado, produce un aerosol con una amplia distribución de tamaños de gota (Holmes, 2001). Las muestras nebulizadas se ionizan por una fuente de iones de alta temperatura estándar (5500 °C) utilizada casi exclusivamente en instrumentos comerciales para ICP-MS (Ammann, 2007). En la figura 6 se muestra la interfaz de plasma.



(A)



(B)

Figura 6.- Fuente de Iones e interface ICP (A), Vista real del plasma integrado en una cámara (B).

Las partículas ionizadas pasan por 2 conos que las focalizan y direccionan, cabe destacar que las cámaras se encuentran a presión negativa para evitar posibles interferencias, por último se direccionan las partículas ionizadas positivamente a los cuadrupolos para posteriormente ser medidos en el detector (Ammann, 2007).



### III MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Selección del sitio

El presente estudio se realizó en el municipio de Fresnillo del Estado de Zacatecas, en la figura 7 se muestra la ubicación de Fresnillo.



**Figura 7.- Fresnillo – Zacatecas (INEGI 2010).**

El Municipio de Fresnillo se localiza entre los paralelos 22° 51' y 23° 36' de latitud norte; los meridianos 102° 29' y 103° 32' de longitud oeste; altitud entre 1 900 y 2 900 m. Colinda al norte con los municipios de Sain Alto, Río Grande y Cañitas de Felipe Pescador; al este con los municipios de Cañitas de Felipe Pescador, Villa de Cos, Pánuco, Calera y General Enrique Estrada; al sur con los municipios de General Enrique Estrada, Calera, Jerez y Valparaíso; al oeste con los municipios de Valparaíso, Sombrerete y Sain Alto. Ocupa el 6.7% de la superficie del estado cuenta con 546 localidades y una población total de 196 538 habitantes (INEGI, 2010).

El clima presente en el municipio es semiseco templado con lluvias en verano (91.6%), templado subhúmedo con lluvias en verano, de menor humedad (8.3%) y seco templado con lluvias en verano (0.1%), presenta un rango de temperatura de

12 – 18°C y un rango de precipitación de 300 - 700 mm, los suelos dominantes que presenta son: Phaeozem (35.6%), Leptosol (24.4%), Kastañozem (10.0%) entre otros de menor porcentaje. Además de contar con minas de: estaño, mercurio, fosforita, plomo, zinc y plata (INEGI, 2010).

### **3.2. Recolección de muestras**

Las muestras se tomaron con base a la NMX-AA-132-SCFI-2016 referente al muestreo de suelos para identificar y cuantificar metales y metaloides. Este mismo procedimiento se aplicó en la toma de muestras para el control. El muestreo en el área fue realizado en el mes de octubre del año 2018

La zona de estudio fue de 10 hectáreas, esta se cuadrículó en áreas iguales a cada área se le asignó un número y la zona de muestreo se seleccionó al azar y en forma irrestricta.

Diez muestras de suelo compuestas (5) se recolectaron a una profundidad de 5 a 10 cm, con la técnica de tresbolillo con palas de acero inoxidable y colocadas en bolsas de plástico previamente etiquetadas, en la figura 8 representa el detalle de la zona de estudio en referencia a la mina y la figura 9 la ubicación de los puntos de muestreo.



**Figura 8.- Ubicación de la zona de estudio en referencia a la mina.**



**Figura 9.- Área de estudio y puntos de muestreo.**

El detalle de la geoposición de los puntos de muestreo se presenta en la tabla 4, donde se incluye la clave de identidad de cada muestra.

**Tabla 4.- Geoposición de las muestras.**

<b>Muestra</b>	<b>N</b>	<b>W</b>	<b>Muestra</b>	<b>N</b>	<b>W</b>
M1	23° 10' 33.7"	102° 56' 3.8"	M6	23° 10' 51.8"	102° 55' 49.1"
M2	23° 10' 38.8"	102° 56' 7.4"	M7	23° 10' 55.6"	102° 55' 54.8"
M3	23° 10' 38.8"	102° 56' 43.6"	M8	23° 10' 31.5"	102° 55' 33.2"
M4	23° 10' 38.0"	102° 55' 55.9"	M9	23° 10' 31.7"	102° 55' 30.4"
M5	23° 10' 40.0"	102° 55' 54.8"	M10	23° 10' 27.5"	102° 55' 19.9"

Las muestras recolectadas fueron llevadas a la Unidad Académica de Estudios Nucleares de la Universidad Autónoma de Zacatecas y se almacenaron para su caracterización y análisis.

### **3.3. Determinación de propiedades fisicoquímicas**

#### **3.3.1. Tratamiento de muestras**

La determinación de las propiedades físico-químicas se llevó a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la Unidad Académica de Ingeniería I, de la Universidad Autónoma de Zacatecas, los equipos utilizados se calibraron previamente antes de cada medición. Las muestras recibieron un tratamiento de secado con el propósito de facilitar su manejo, mejorar la homogenización y disminuir los cambios químicos indeseables. Se extendieron sobre charolas y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 48 horas aproximadamente colocándose en un lugar con sombra en el cual no se excedieran los 35°C y evitando la humedad.

Una vez secadas las muestras y antes de disgregarlas, se retiraron las piedras y materia orgánica, se molieron en mortero y se tamizaron con una malla fina número

200. En la figura 10 se presentan muestras tamizadas y muestras secas previas al tamizado.



**Figura 10.- Muestras secas tamizadas y no tamizadas.**

### **3.3.2. pH y Conductividad eléctrica**

Se tomó como referencia la NOM-021-SEMARNAT-2000 y empleando el método AS-24, el pH fue medido con potenciómetro de marca HACH HQ4030d Flexi. Se pesaron 300 g de muestra de suelo se depositó en un recipiente de plástico y se agregó agua destilada, se agitó vigorosamente hasta obtener una consistencia acuosa homogénea, se taparon los recipientes y se dejaron reposar 24 horas. Posteriormente, se filtraron las muestras en vacío y los extractos acuosos obtenidos se colocaron en viales y se determinaron las lecturas de pH y conductividad eléctrica, como se muestra en la figura 11.





(A)



(B)

**Figura 11.- (A) Filtración de las muestras acuosas, (B) Medición de pH y conductividad.**

### 3.3.3. Materia orgánica

Se tomó como referencia la NOM-021-SEMARNAT-2000 y el método AS-07 de Walkley y Black. Se pesaron 0.5 g de suelo, se colocaron en matraces Erlenmeyer de 500 ml, se agregó 10 ml de dicromato de potasio ( $KCr_2$ ) y 20 ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a la solución, se agitó lentamente y se dejó reposar por 30 minutos. Se agregaron 200 ml de agua destilada y 10 ml de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), con 20 gotas de indicador de difenilamina, se tituló la solución con sulfato ferroso hasta obtener un tono verde claro, se procedió a cuantificar el porcentaje de C orgánico usando la ecuación 10 (SEMARNAT, 2002):

$$\% C \text{ Orgánico} = \left( \frac{B-T}{g} \right) (N)(0.39)mcf \quad (10)$$

Donde:

B = Volumen de sulfato ferroso utilizado para valorar el blanco de reactivo (ml).

T = Volumen de sulfato ferroso utilizado para valorar la muestra de reactivo (ml).

N = Normalidad exacta de sulfato ferroso (valor por separado al momento de analizar las muestras).

g = Peso de la muestra empleada (g).  
mcf = Factor de corrección de humedad.

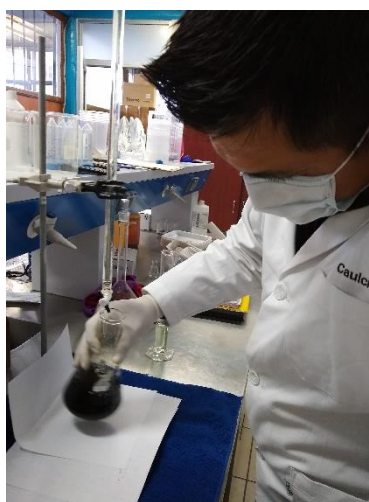
Utilizando la ecuación 11 se obtiene el % de Materia Orgánica (SEMARNAT, 2002).

$$\% \text{ Materia Orgánica} = \% \text{ C Orgánico} \times 1.724 \quad (11)$$

En la figura 12 se muestra el proceso antes mencionado.



(A)



(B)

**Figura 12.- (A) Preparación de las muestras, (B) Titulación de solución con sulfato ferroso.**

### 3.3.4. Textura

La textura del suelo se realizó conforme a la NOM-021-SEMARNAT-2000 y el método AS-09 procedimiento de Bouyoucos. Se pesaron 60 g de suelo y se colocaron en un vaso de precipitado de 100 ml, se agregó 30 ml de agua oxigenada al 6%, se agitó para eliminar materia orgánica, se colocaron en un horno por 24 horas. De esta muestra se tomaron 50 g de muestra, se agregó 30 ml de hexametáfosfato de sodio y 30 ml de metasilicato de sodio, se colocó en un agitador magnético por 15 minutos, se vertió la solución resultante en una probeta con agua

destilada y se colocó el hidrómetro para llevarlo a un volumen de 1130 ml, posterior a esto el hidrómetro se retira y se homogenizó durante 1 minuto. Finalmente, se midió la temperatura y se introdujo el hidrómetro, se registran las lecturas correspondientes a 40 segundos y después de dos horas. En la figura 13 la metodología descrita.



(A)

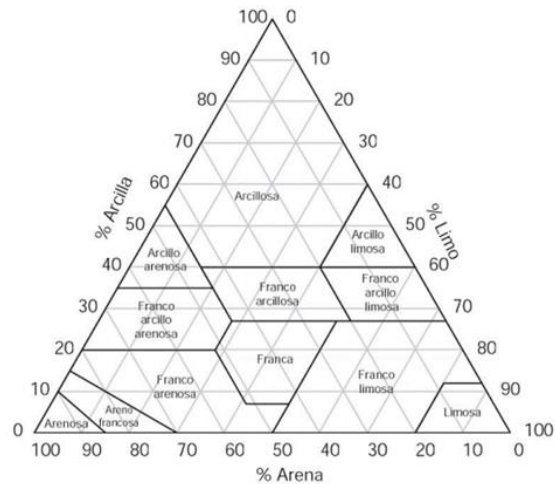


(B)

**Figura 13.- (A) Secado de muestras por 24 horas. (B) Medición con el hidrómetro.**

El proceso metodológico fue estandarizado a una temperatura de 19.5 °C y para los datos obtenidos hubo una corrección de  $\pm 0.36$  por cada grado centígrado registrado al valor anterior. La textura del suelo para cada una de las muestras fue determinada con base al método del triángulo que se muestra en la siguiente figura 14.



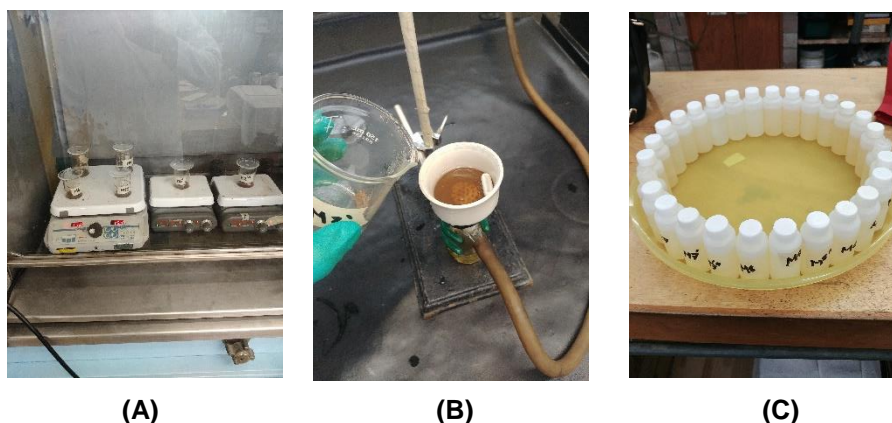


**Figura 14.- Triángulo de texturas (SEMARNAT, 2002).**

### 3.4. Análisis elemental

#### 3.4.1. Digestión abierta de muestras

La digestión se llevó a cabo en el laboratorio de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. El proceso de digestión se realizó de acuerdo al método U.S. EPA. 1996 Method 3050B, para el cual se pesó 1 g de la muestra de suelo en una balanza analítica se colocó en un vaso de precipitado de 100 ml, se agregaron 2.5 ml de ácido clorhídrico y 7.5 ml de ácido nítrico (agua regia), se colocaron en un plancha con agitador magnético y un termómetro para monitorear la temperatura, se agitó a 240 rpm y a una temperatura que constante de 85 °C durante una hora aproximadamente. Las muestras de la dejaron enfriar a temperatura ambiente, se filtraron con papel Whatman número 42 y se aforaron a 50 ml con agua desionizada y guardaron en frascos de polietileno en refrigeración hasta su medición analítica. Todo el material utilizado para el proceso fue lavado con ácido nítrico al 20% y enjuagado con agua desionizada. La figura 15 representa el proceso de digestión para las muestras de suelo.



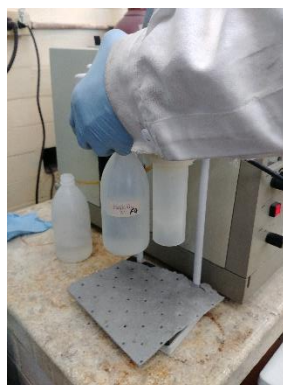
**Figura 15.-** Proceso de digestión de las muestras, (A) Digestión ácida, (B) Filtración al vacío, (C) Aforado y envasado de muestras para su posterior medición.

### 3.4.2. Espectrometría de absorción atómica.

El análisis se llevó a cabo en laboratorio de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, siguiendo las metodologías U.S. EPA 1992. Method 7061A Arsenic y U.S. EPA 1992. Method 3010A. Las concentraciones de Pb, As y Hg de las muestras del suelo se midieron mediante el equipo de Espectrometría de Absorción Atómica Marca Perkin Elmer, Modelos 3110 y 2380. Con opción de combinación de llama y con un equipo de Generador de hidruros Marca Perkin Elmer, Modelo MH515. Los analizadores AA son rápidos, fáciles de utilizar y totalmente automatizados. Con opción para aire-propano, aire-acetileno, óxido nitroso-acetileno. El tiempo de lectura para Pb, As y Hg fue de 15 segundos aproximadamente cabe señalar que las mediciones se realizaron por triplicado para cada muestra. Una vez obtenidas las absorbancias se calcularon las concentraciones (ppm) con base a las curvas de calibración de cada metal previamente obtenidas en el laboratorio, posteriormente se ajustó el análisis con base al factor de dilución de la muestra, por último se realizaron los cálculos de la propagación de error de cada muestra. El equipo de EAA y el aditamento de generador de hidruros se presentan en la figura 16.



(A)



(B)

**Figura 16.- (A) Equipo de espectrometría atómica, (B) Acoplamiento para generador de hidruros.**

### **3.4.3. Correlaciones**

Las correlaciones se determinaron utilizando el programa Microsoft EXCEL por el método de correlaciones de Spearman, con el comando COEF.DE.CORREL. Además se analizaron los puntos atípicos por el método de distancias de Mahalanobis. Se evaluaron 3 correlaciones Pb-As, Pb-Hg y As-Hg.

### **3.4.4. Determinación de relaciones isotópicas de Pb**

Las preparaciones de las muestra para los análisis isotópicos de Pb se realizaron en las instalaciones del Laboratorio Ultralimpio del Centro de Geociencias, UNAM Campus Juriquilla. Para el proceso se pesaron 3g de muestra previamente pulverizada en mortero de porcelana y tamizada en malla 200. La digestión se realizó primero agregando 1 ml de HCl 1N a la muestra y se dejó calentando a 100°C en una parrilla térmica por 1 hora. Se enjuagó 3 veces con agua desionizada la muestra de suelo digerida. Posteriormente, se trató con 2 ml de HF plus y 1 ml de HNO<sub>3</sub> 8N durante 2 días en una parrilla térmica a 125°C. Por último se le realizaron dos tratamientos de sacado y digestión con HNO<sub>3</sub> 16N para descomponer los fluoruros (Carrasco-Núñez et al., 2003). Las relaciones isotópicas de la muestra y los estándares (ajustados a 200 ppb) de Pb se midieron utilizando un ICP-MS

Multicolector marca Thermo, modelo Neptune Plus. Los blancos de procesamiento totales (incluida la química de la columna) fueron 60 pg, que son insignificantes en comparación con las concentraciones en las muestras analizadas. Los análisis de muestras y estándares constan de 80 ciclos de medición estática, en ciclos de medición de 4 segundos de integración. La intensidad de haz fue de 100 V/ppm para  $^{208}\text{Pb}$ , utilizando plasma húmedo y un nebulizador de aspiración libre de 100 ml/min.

Las composiciones isotópicas de Pb se realizaron por recolección múltiple estática en las masas de 202 a 208. Se usó el estándar NIST SRM 997 de una solución de Tl como referencia interna para los isótopos  $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$  con un valor de 2.3871, para monitorear el fraccionamiento de la masa instrumental, y se monitorio  $^{202}\text{Hg}$  para corregir la interferencia isobárica de  $^{204}\text{Hg}$  en  $^{204}\text{Pb}$  usando las abundancias naturales de Hg. Las intensidades de haz medidas para  $^{202}\text{Hg}$  fueron 0.05 mV por lo que la corrección de interferencia en  $^{204}\text{Pb}$  fue insignificante. Para mejorar la reproducibilidad y precisión, las muestras y los estándares se prepararon el mismo día de la sesión analítica, para evitar una posible fotoxidación de la solución de Tl (Kamenov et al., 2004), y se analizaron con la misma relación Pb/Tl, para garantizar que los estándares y las muestras se ajusten efectivamente a la matriz. Finalmente, las composiciones isotópicas de Pb corregidas por fraccionamiento con Tl del estándar NISTSRM-981 fueron  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9302 \pm 0.0013$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4835 \pm 0.0012$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.6738 \pm 0.0033$  y  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.9146 \pm 0.0000$  (Gómez-Tuena et al., 2013).

#### **3.4.5. Especiación química secuencial**

Con el objetivo de optimizar infraestructura y consumibles se evaluaron a criterio solo tres puntos de la zona de estudio tomando en consideración la concentración de los mismos de tal manera que se estableció el valor más alto el intermedio y el más bajo. El análisis se realizó por triplicado para determinar la estadística correspondiente. Los extractantes y diluciones se realizaron con agua desionizada.

El material de uso llevó un proceso de limpieza por 24 horas, con una solución de ácido nítrico al 20% (Ure, 1995).

#### **3.4.5.1. Preparación de extractantes**

Los extractantes fueron preparados por dos soluciones descritas a continuación:

*Solución Stock:* Se agregaron 25 ml de ácido acético glacial a 500 ml de agua desionizada en un matraz volumétrico y se aforó a 1 l.

*Solución A (ácido acético, 0.11 mol l<sup>-1</sup>):* Se tomaron 250 ml de esta solución stock (ácido acético 0.43 mol l<sup>-1</sup>) y se diluyeron a 1 l en un matraz volumétrico para obtener una concentración de ácido acético de 0.11 mol l<sup>-1</sup>.

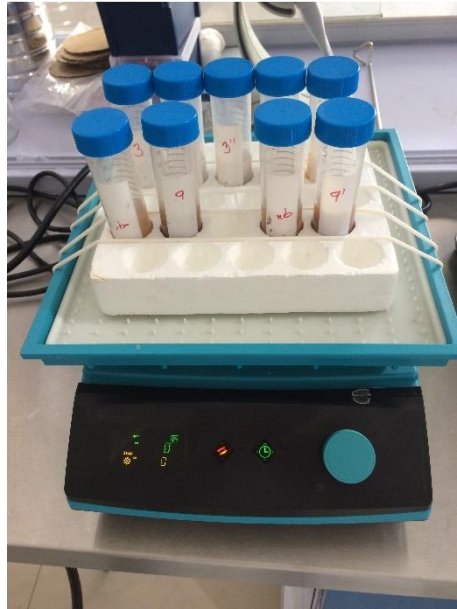
*Solución B (clorhidrato de hidroxilamina, 0.1 mol l<sup>-1</sup>):* Se disolvieron 6.95 g de clorhidrato de hidroxilamina en 900 ml de agua. La solución se llevó a un pH de 2.0 y se aforó hasta 1 l.

#### **3.4.5.2. Procedimiento de extracción secuencial**

La extracción se realizó en tubos de centrífuga de 50 ml, de polipropileno. Se estandarizó la metodología de (Sahuquillo et al., 1999) y se modificaron algunas características tomando en consideración el objetivo a seguir de tal manera que solo se midió las fracciones (Intercambiables y reducibles).

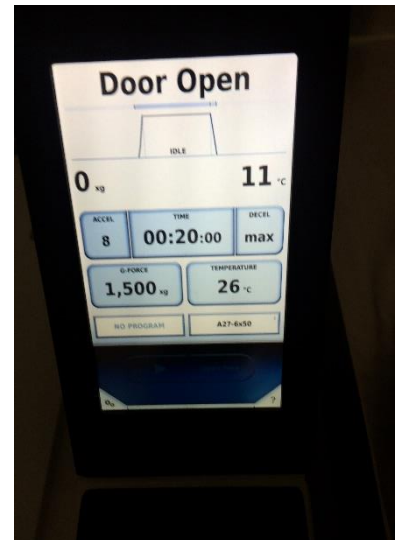
##### **3.4.5.2.1. Fracción intercambiable, unida a carbonatos**

Se agregaron 40 ml de solución A para 1 g de suelo en un tubo de centrífuga de 50 ml y se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente en un Shaker orbital digital, marca Sea Star, a 200 rpm. Como lo representa la figura 17.



**Figura 17.- Agitación de viales con muestra en Shaker por 16 horas.**

El extractante se centrifugó a 1500g durante 20 minutos en una ultracentrífuga marca Thermo, modelo Lynx 4000. Se decantó del líquido sobrenadante y la muestra se guardó en viales. En la figura 18 se presenta la metodología.



**Figura 18.- Centrifugación de viales.**

Seguido a esto el sobrenadante se filtró con papel filtro whatman #42 y se aforó a 50 ml en un matraz volumétrico, para la determinación de la concentración por



Espectrometría de Absorción Atómica por Flama. El residuo precipitado se lavó agregando 20 ml de agua, se agitó durante 15 minutos y finalmente se centrifugó la suspensión resultante. En la figura 19 se representa el paso antes mencionado.



**Figura 19.- Filtración de líquido sobrenadante.**

Finalmente el sobrenadante se decantó cuidadosamente. El precipitado obtenido se colocó en crisoles de porcelana, se secaron a peso constante en un horno marca Termo, Modelo Precision a 100 °C. Como lo muestra la figura 20.



**Figura 20.- Crisoles de porcelana con residuos secos.**

#### **3.4.5.2.2. Fracción unida a óxidos de Fe y Mg**

Se agregaron 40 ml de solución B al residuo seco del Paso 1 en el tubo de centrifuga, y la extracción se realizó como se describió anteriormente.

#### **3.4.5.2.3. Fracción unida a materia orgánica y residual**

Se agregaron 2.5 ml de ácido clorhídrico y 7.5 ml de ácido nítrico (agua regia) al residuo del paso 3 y se realizó una digestión ácida abierta, se colocaron en un plancha, se llevaron hasta ebullición durante 6 minutos cuidando que las muestras no se derrame. Posteriormente se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se filtraron con papel Whatman #42 y se aforaron a 50 ml con agua desionizada finalmente se guardaron en viales de polietileno en refrigeración hasta su medición analítica.



## IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Propiedades fisicoquímicas de los suelos

#### 4.1.1. pH

El valor promedio de la zona fue de  $7.77 \pm 0.33$ , lo cual de acuerdo a la norma la NOM-021-SEMARNAT-2000 se le considera un suelo medianamente alcalino. El valor más alto de pH encontrado fue en la muestra M6 con 8.17, el cual se encuentra aún en el rango de medianamente alcalino. Para el valor mínimo encontrado de pH fue en la muestra M7 con 7.29. En los suelos naturales el valor del pH oscila entre 3 y 12 y los suelos aptos para la agricultura tienen un pH comprendido entre 5.5 y 8.5 (Jordán, 2005). Los resultados obtenidos y el rango óptimo para pH en suelo agrícola se representan gráficamente en la figura 21.

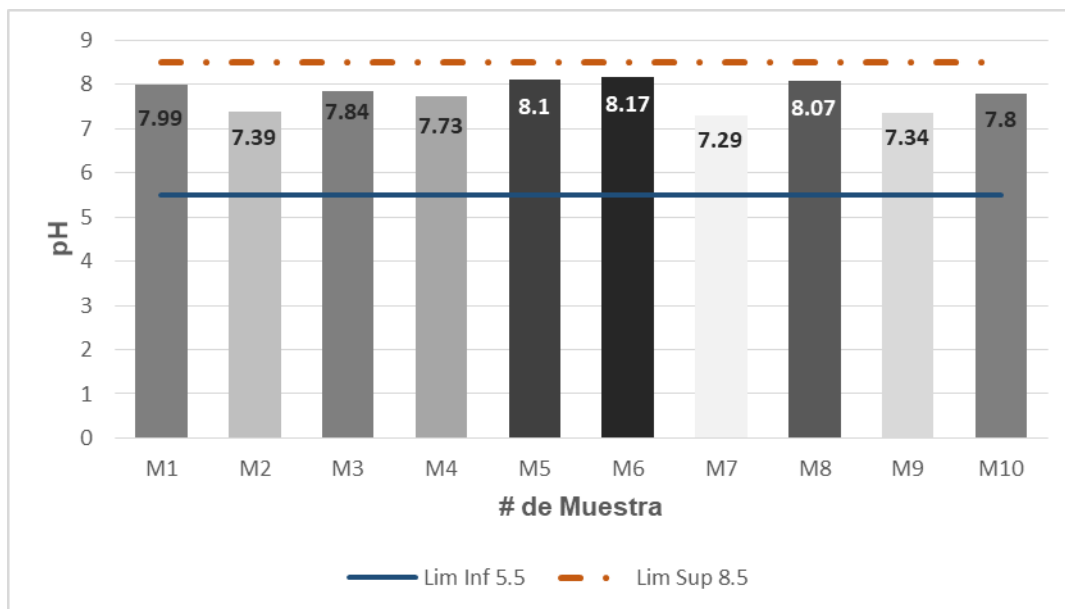


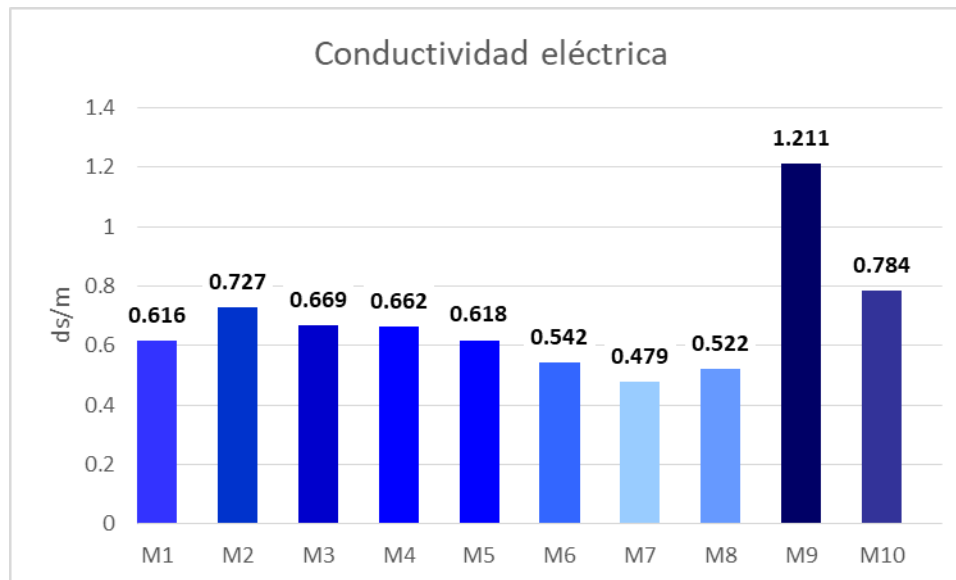
Figura 21.- Resultados de pH.

Por lo que, el pH determinado en los suelos de la zona de estudio se encuentra dentro de un rango óptimo para realizar actividad agrícola.

Por otro lado, la mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido porque son más fuertemente adsorbidos (Sposito, 1989). Por lo tanto, el suelo agrícola estudiado se encuentra en un rango estable o menos problemático para la mayoría de los cultivos (Rodríguez and Absi, 2002). La mediana alcalinidad de estos suelos dificultaría los procesos de solubilidad y movilidad de la mayoría de los metales estudiados; como consecuencia, los riesgos de toxicidad en los organismos vivos, también serían menores como lo reportan Martí et al. (2011). Muy probablemente el suelo con el paso de los años se pudo haber estabilizado por la constante remoción así como el riego y tratamiento del mismo. Ya que, en muchas ocasiones los agricultores neutralizan los suelos ácidos con cal para poder cultivar.

#### **4.1.2. Conductividad eléctrica**

Las sales solubles se refieren a los constituyentes inorgánicos del suelo que son apreciablemente solubles en agua: las sales solubles del suelo consisten principalmente en los cuatro cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  y  $\text{Mg}^+$ , que se encuentran combinados principalmente con aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (Rodríguez and Absi, 2002). Por otro lado, el aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de metales y su retención por dos mecanismos. En el primero, los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  pueden reemplazar a metales pesados en lugares de intercambio catiónico. En el segundo, los aniones cloruro y sulfato pueden formar compuestos más estables con metales tales como Pb (Föstner, 1987). Sin embargo, con base en los resultados obtenidos y comparados con la norma NOM-021-SEMARNAT-2000, las muestras tienen un grado de salinidad despreciable, siendo la muestra más alta la M9 con 1.211 ds/m la cual es un grado muy ligeramente salino. En la siguiente figura 22 se presentan los resultados gráficos obtenidos de conductividad eléctrica.



**Figura 22.- Resultados de conductividad eléctrica.**

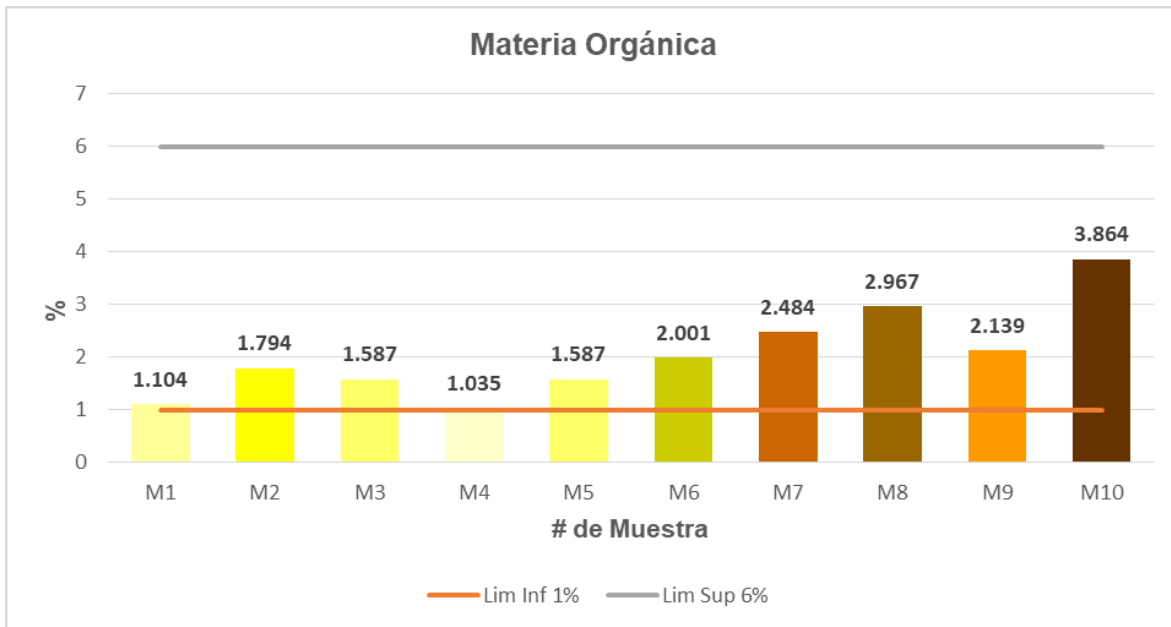
En consecuencia, es muy poco probable que el Pb pueda movilizarse ya sea al subsuelo o a la planta. Debido a la baja probabilidad de ocurrencia de los mecanismos antes mencionados.

#### **4.1.3. Materia orgánica**

La materia orgánica del suelo se compone de vegetales, animales y microorganismos vivos, sus restos, y las sustancias resultantes de su degradación fisicoquímica. Normalmente representa del 1 al 6% en peso. Es de gran importancia por su influencia en la estructura, en la capacidad de retención de agua y nutrientes, y en los efectos bioquímicos que causa sobre los vegetales (Jordán, 2005). Con base en la NOM-021-SEMARNAT-2000 el valor promedio de  $2.056 \pm 0.866$  % determinado en la zona de estudio es considerado medio. El valor más alto se determinó en M10 con 3.384% y el más bajo en M4 con 1.035%. Con base en lo anterior, se infiere que la zona se encuentra un alto grado de mineralización (SEMARNAT, 2002).

Por otro lado, el contenido de materia orgánica de los suelos está en función, de entre otros factores, del clima, de la vegetación original del suelo, de los cultivos,

del drenaje y del manejo. Además, en los suelos agrícolas la materia orgánica de la capa arable se descompone con más rapidez que en los suelos más profundos (Rodríguez and Absi, 2002). En la figura 23 se presentan los resultados gráficos del porcentaje de materia orgánica determinados comparados con los límites encontrados normalmente en suelos agrícolas.



**Figura 23.- Resultados de porcentaje de materia orgánica.**

Por lo tanto, el porcentaje de materia orgánica se encuentra dentro del rango normal para suelos agrícolas.

La materia orgánica reacciona con los metales formando complejos de cambio o quelatos. Por lo que, la adsorción puede ser tan fuerte que queden estabilizados. Además, en muchos casos se forman complejos organometálicos lo que facilita la solubilidad del metal, la biodisponibilidad y dispersión porque pueden degradarse por los organismos del suelo. En consecuencia, esto conduce a una persistencia en la toxicidad (Föstner, 1987). Por lo tanto, el valor medio de materia orgánica determinado minimiza la posibilidad de formación de complejos con los metales pesados. Con base en lo anterior, el valor medio que presenta la materia orgánica

y el pH básico que se determinaron en la zona, son factores que representan una baja capacidad en la movilidad de los metales que se encontrarán en las plantas como lo reportan Peña Rivera and Beltrán Lázaro (2017). En la siguiente tabla 5 se representan los datos obtenidos de las propiedades químicas.

**Tabla 5.- Resultados pH, conductividad eléctrica y materia orgánica.**

Código de muestra	Coordenadas		Propiedades químicas		
	N	W	pH	Conductividad eléctrica (ds/m)	% Materia orgánica
<b>M1</b>	<b>23° 10' 33.7"</b>	<b>102° 56' 3.8"</b>	<b>7.99</b>	<b>0.616</b>	<b>1.104</b>
<b>M2</b>	<b>23° 10' 38.8"</b>	<b>102° 56' 7.4"</b>	<b>7.39</b>	<b>0.727</b>	<b>1.794</b>
<b>M3</b>	<b>23° 10' 38.8"</b>	<b>102° 56' 43.6"</b>	<b>7.84</b>	<b>0.669</b>	<b>1.587</b>
<b>M4</b>	<b>23° 10' 38.0"</b>	<b>102° 55' 55.9"</b>	<b>7.73</b>	<b>0.662</b>	<b>1.035</b>
<b>M5</b>	<b>23° 10' 40.0"</b>	<b>102° 55' 54.8"</b>	<b>8.1</b>	<b>0.618</b>	<b>1.587</b>
<b>M6</b>	<b>23° 10' 51.8"</b>	<b>102° 55' 49.1"</b>	<b>8.17</b>	<b>0.542</b>	<b>2.001</b>
<b>M7</b>	<b>23° 10' 55.6"</b>	<b>102° 55' 54.8"</b>	<b>7.29</b>	<b>0.479</b>	<b>2.484</b>
<b>M8</b>	<b>23° 10' 31.5"</b>	<b>102° 55' 33.2"</b>	<b>8.07</b>	<b>0.522</b>	<b>2.967</b>
<b>M9</b>	<b>23° 10' 31.7"</b>	<b>102° 55' 30.4"</b>	<b>7.34</b>	<b>1.211</b>	<b>2.139</b>
<b>M10</b>	<b>23° 10' 27.5"</b>	<b>102° 55' 19.9"</b>	<b>7.8</b>	<b>0.784</b>	<b>3.864</b>
<b>Promedio de la zona</b>			<b>7.77 ± 0.33</b>	<b>0.683 ± 0.207</b>	<b>2.056 ± 0.866</b>

#### 4.1.4. Textura

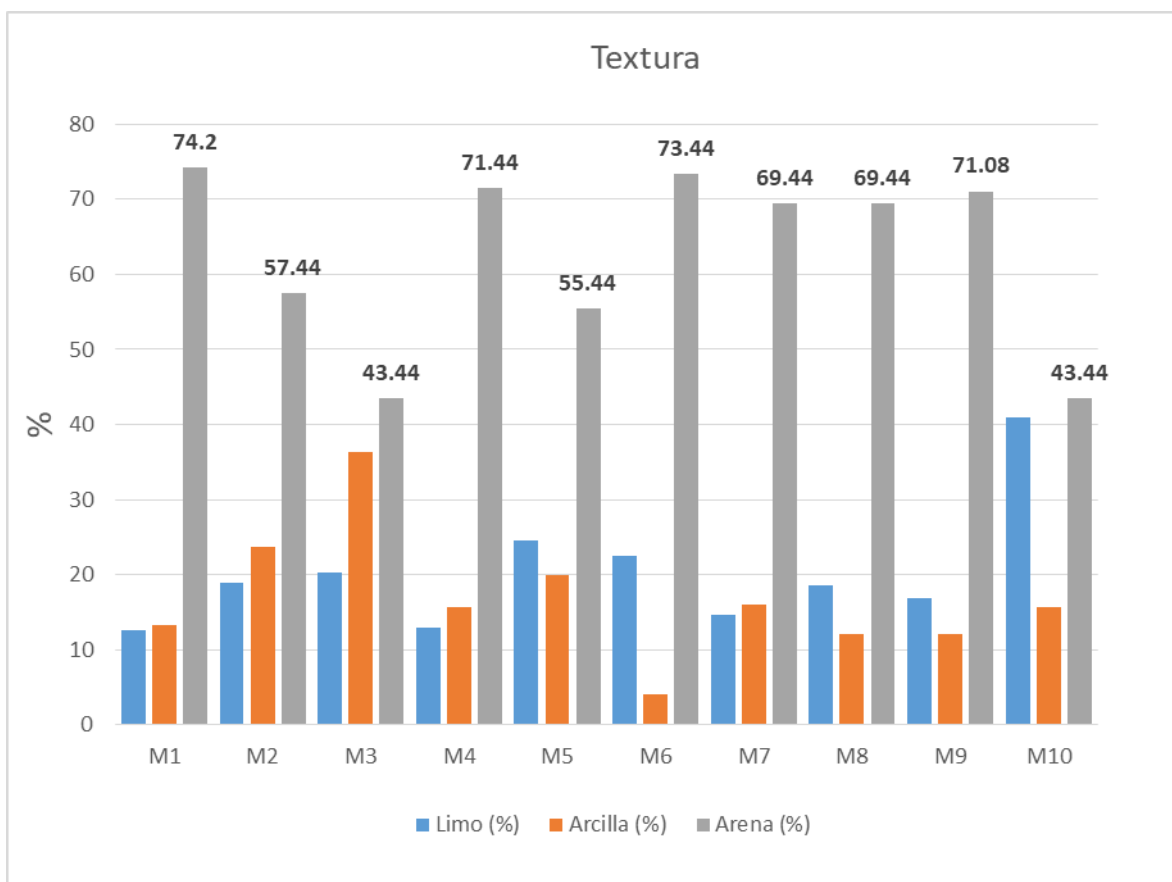
La textura de un suelo está relacionada con la aireación, el movimiento del agua, la retención de humedad, retención de cationes y aniones, así como, la disponibilidad de nutrimentos (Rodríguez and Absi, 2002). En la siguiente tabla 6 se muestran los resultados obtenidos de la clase textural del suelo.

**Tabla 6.- Resultados textura.**

Código de muestra	Coordenadas		Textura			Suelo
	N	W	Limo (%)	Arcilla (%)	Arena (%)	
M1	22° 48' 43.9"	102° 41' 30.8"	12.56	13.24	74.2	Areno Francosa
M2	22° 48' 47.1"	102° 41' 27.7"	18.92	23.64	57.44	Franco Arcillo Arenosa
M3	22° 48' 47.8"	102° 41' 27.1"	20.2	36.36	43.44	Franco Arcillosa
M4	22° 48' 44.7"	102° 41' 29.8"	12.92	15.64	71.44	Franco Arenosa
M5	22° 48' 46.0"	102° 41' 29.0"	24.56	20	55.44	Franco Arenosa
M6	22° 48' 38.7"	102° 41' 28.6"	22.56	4	73.44	Areno Francosa
M7	22° 48' 41.0"	102° 41' 24.3"	14.56	16	69.44	Franco Arenosa
M8	22° 48' 42.3"	102° 41' 22.6"	18.56	12	69.44	Franco Arenosa
M9	22° 48' 39.4"	102° 41' 27.5"	16.92	12	71.08	Areno Francosa
M10	22° 48' 40.4"	102° 41' 26.3"	40.92	15.64	43.44	Franca
<b>Promedio</b>			<b>20.27 ± 8.25</b>	<b>16.85 ± 8.60</b>	<b>62.88 ± 12.05</b>	

Con base en los resultados de la tabla anterior se observa que la mayoría del terreno presenta un suelo de textura franco-arenosa (50%) y areno-francosa (30%) (SEMARNAT, 2002). Los suelos arcillosos retienen más metales por adsorción o en el complejo de cambio de los minerales de la arcilla como lo reportan Peña Rivera and Beltrán Lázaro (2017). Por el contrario, los arenosos carecen de capacidad de fijación y puede contaminarse el nivel freático (Bourg, 1995). Por lo tanto, el contenido de arcillas en el área de estudio es mínimo y existe la posibilidad de que los metales pesados hayan sido precipitados al subsuelo por la baja absorción del

tipo de suelo estudiado En la figura 24 se presenta los resultados de la textura en los que se resalta la textura predominante (arenosa).



**Figura 24.- Resultados Textura.**

## 4.2. Análisis elemental

El análisis elemental de la zona de estudio fue evaluado para tres metales Pb, As y Hg con la finalidad de determinar también la correlación entre ambos. La concentración promedio de Pb de  $32.965 \pm 8.016$  mg/kg, para As  $5.384 \pm 1.744$  mg/kg y para Hg  $0.905 \pm 0.85$  mg/kg. Estos valores de concentración comparados con los establecidos en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (tabla 8) no determinan un riesgo significativo para la exposición pero establecen importancia

para establecer estudios de biodisponibilidad. En la siguiente tabla 7 se muestran las concentraciones obtenidas de plomo, arsénico y mercurio en el suelo estudiado.

**Tabla 7.- Resultados de metales pesados de interés.**

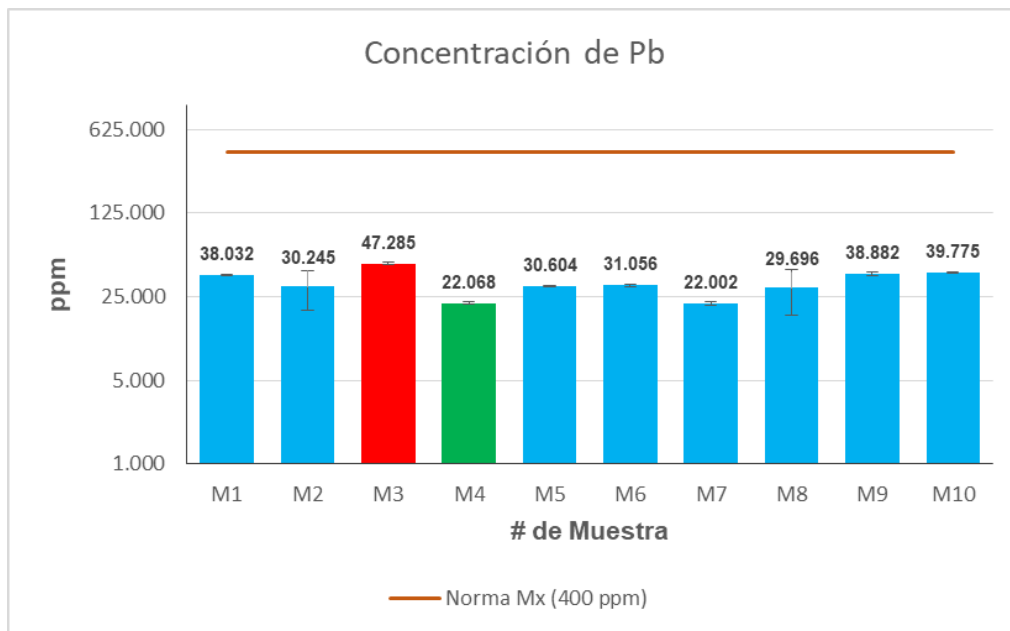
Código de muestra	Coordenadas		Concentración (mg/Kg)		
	N	W	Plomo	Arsénico	Mercurio
<b>M1</b>	<b>23° 10' 33.7"</b>	<b>102° 56' 3.8"</b>	<b>38.032 ± 0.253</b>	<b>5.413 ± 0.236</b>	<b>0.230 ± 0.125</b>
<b>M2</b>	<b>23° 10' 38.8"</b>	<b>102° 56' 7.4"</b>	<b>30.245 ± 11.214</b>	<b>4.972 ± 0.313</b>	<b>0.674 ± 0.016</b>
<b>M3</b>	<b>23° 10' 38.8"</b>	<b>102° 56' 43.6"</b>	<b>47.285 ± 0.772</b>	<b>2.868 ± 0.009</b>	<b>2.687 ± 0.044</b>
<b>M4</b>	<b>23° 10' 38.0"</b>	<b>102° 55' 55.9"</b>	<b>22.068 ± 0.365</b>	<b>7.834 ± 1.256</b>	<b>1.808 ± 0.149</b>
<b>M5</b>	<b>23° 10' 40.0"</b>	<b>102° 55' 54.8"</b>	<b>30.604 ± 0.503</b>	<b>3.339 ± 0.434</b>	<b>0.152 ± 0.128</b>
<b>M6</b>	<b>23° 10' 51.8"</b>	<b>102° 55' 49.1"</b>	<b>31.056 ± 0.561</b>	<b>3.457 ± 0.633</b>	<b>0.241 ± 0.004</b>
<b>M7</b>	<b>23° 10' 55.6"</b>	<b>102° 55' 54.8"</b>	<b>22.002 ± 0.630</b>	<b>5.278 ± 0.011</b>	<b>0.194 ± 0.068</b>
<b>M8</b>	<b>23° 10' 31.5"</b>	<b>102° 55' 33.2"</b>	<b>29.696 ± 12.351</b>	<b>6.813 ± 0.207</b>	<b>0.492 ± 0.022</b>
<b>M9</b>	<b>23° 10' 31.7"</b>	<b>102° 55' 30.4"</b>	<b>38.882 ± 1.118</b>	<b>7.182 ± 0.989</b>	<b>1.168 ± 0.157</b>
<b>M10</b>	<b>23° 10' 27.5"</b>	<b>102° 55' 19.9"</b>	<b>39.775 ± 0.305</b>	<b>6.686 ± 0.157</b>	<b>1.403 ± 0.005</b>
<b>Promedio de la zona</b>			<b>32.965 ± 8.016</b>	<b>5.384 ± 1.744</b>	<b>0.905 ± 0.85</b>



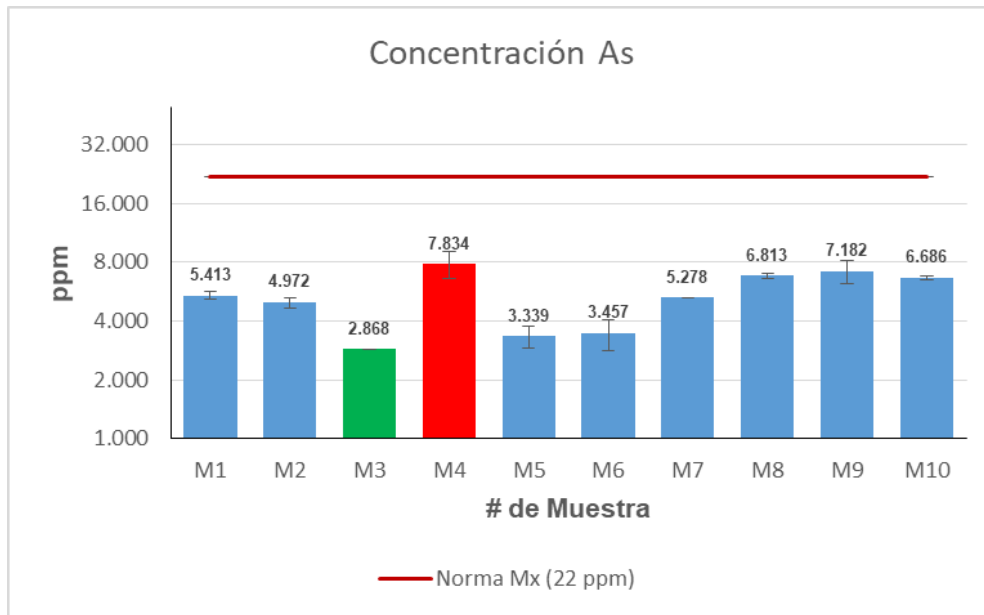
**Tabla 8.- Valores máximos permitidos de concentraciones de Pb, As y Hg, NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.**

Contaminante	Uso agrícola/residencial/comercial (mg/kg)
Arsénico	22
Mercurio	23
Plomo	400

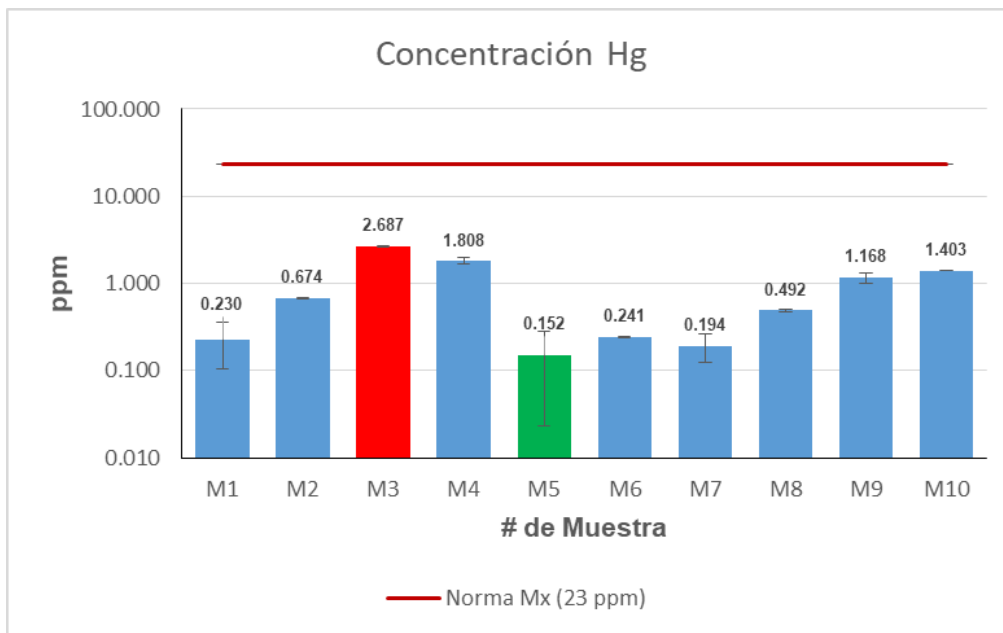
En las siguientes figuras 25, 26 y 27 se representa la distribución de los metales pesados en la zona de estudio y su comparación con la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, las barras rojas son las concentraciones más altas y las verdes las más bajas.



**Figura 25.- Comparativa de ppm en la zona con la Norma Mx para Pb.**



**Figura 26.- Comparativa de ppm en la zona con la Norma Mx para As.**



**Figura 27.- Comparativa de ppm en la zona con la Norma Mx para Hg.**

Con base en los resultados anteriores la concentración más alta de Pb y Hg se encuentra en la zona Noroeste y Sureste, mientras que las concentraciones más

bajas se encuentran en la zona centro del área de estudio. Por otro lado, la concentración más alta de As se encuentra en la zona Central-Sureste. Por lo tanto, las zonas donde se encuentra mayor concentración de metales pesados son la Noroeste y Sureste debido a que no hay mucha actividad agrícola comparada con la zona centro, por lo que, muy probablemente el tratamiento y remoción del suelo en esa zona ha ayudado a estabilizar la concentración de los metales pesados. Sin embargo, comparando los resultados del promedio de concentración (4940 ppm) y la concentración más alta (868.13 ppm) obtenidos en investigaciones realizadas en el estado de Zacatecas en suelos agrícolas cercanos a actividades antropogénicas por Salas Luevano and Vega Carrillo (2016) y Santos-Santos et al. (2006) respectivamente, no es significativo. Lo que establece un riesgo de exposición casi nulo. En las siguientes secciones se hará un análisis estadístico, gráfico e isotópico que determinaran su correlación, distribución y origen para estimar el comportamiento de la concentración de los metales pesados analizados en la zona de estudio.

#### 4.2.1. Correlaciones entre metales pesados

El Pb, As y Hg por lo general se encuentran en residuos de jales mineros, por consiguiente, la presencia de estos, aunque sea en baja concentración, son indicativos del origen para los mismos en las zonas de estudio como lo reportan Santos-Santos et al. (2006). En consideración con estos antecedentes y hallazgos, se estudió la correlación entre ellos y los resultados se presentan en la siguiente tabla 9.

**Tabla 9.- Resultados del coeficiente de correlación de Spearman ( $R_0$ ).**

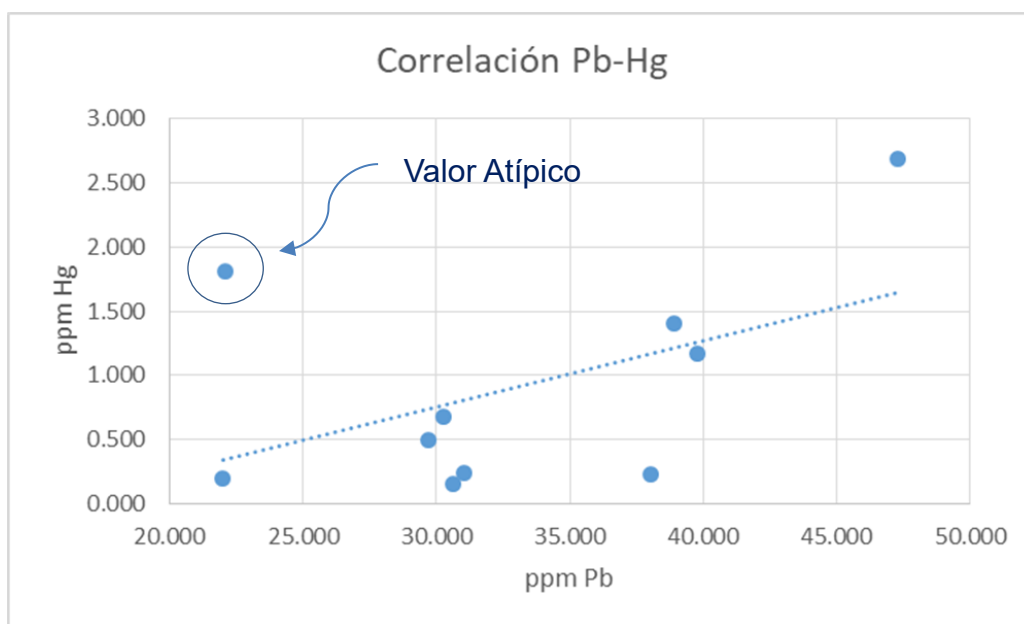
$R_0$		
<b>Pb-As</b>	<b>Pb-Hg</b>	<b>As-Hg</b>
-0.294	0.490	0.092

En la siguiente tabla 10 se establecieron las interpretaciones para cada análisis de correlación (Mukaka, 2012).

**Tabla 10.- Interpretación de los rangos de correlación.**

<b>Rango de Correlación</b>	<b>Interpretación</b>
0.9 a 1 (-0.9 a -1)	<i>Muy alta correlación positiva (negativa)</i>
0.7 a 0.9 (-0.7 a -0.9)	<i>Alta correlación Positiva (negativa)</i>
0.5 a 0.7 (-0.5 a -0.7)	<i>Moderada correlación positiva (negativa)</i>
0.3 a 0.5 (-0.3 a -0.5)	<i>Baja correlación positiva (negativa)</i>
0.0 a 0.3 (0.0 a -0.3)	<i>Sin correlación</i>

Se determinó que existe una baja correlación positiva entre Pb-Hg y no hay correlación entre el Pb-As y el As-Hg. Además, los resultados se analizaron para Pb-Hg, considerando su correlación, así se determinó un valor atípico como lo representa la figura 28.



**Figura 28.- Correlación de las concentraciones de Pb-Hg.**

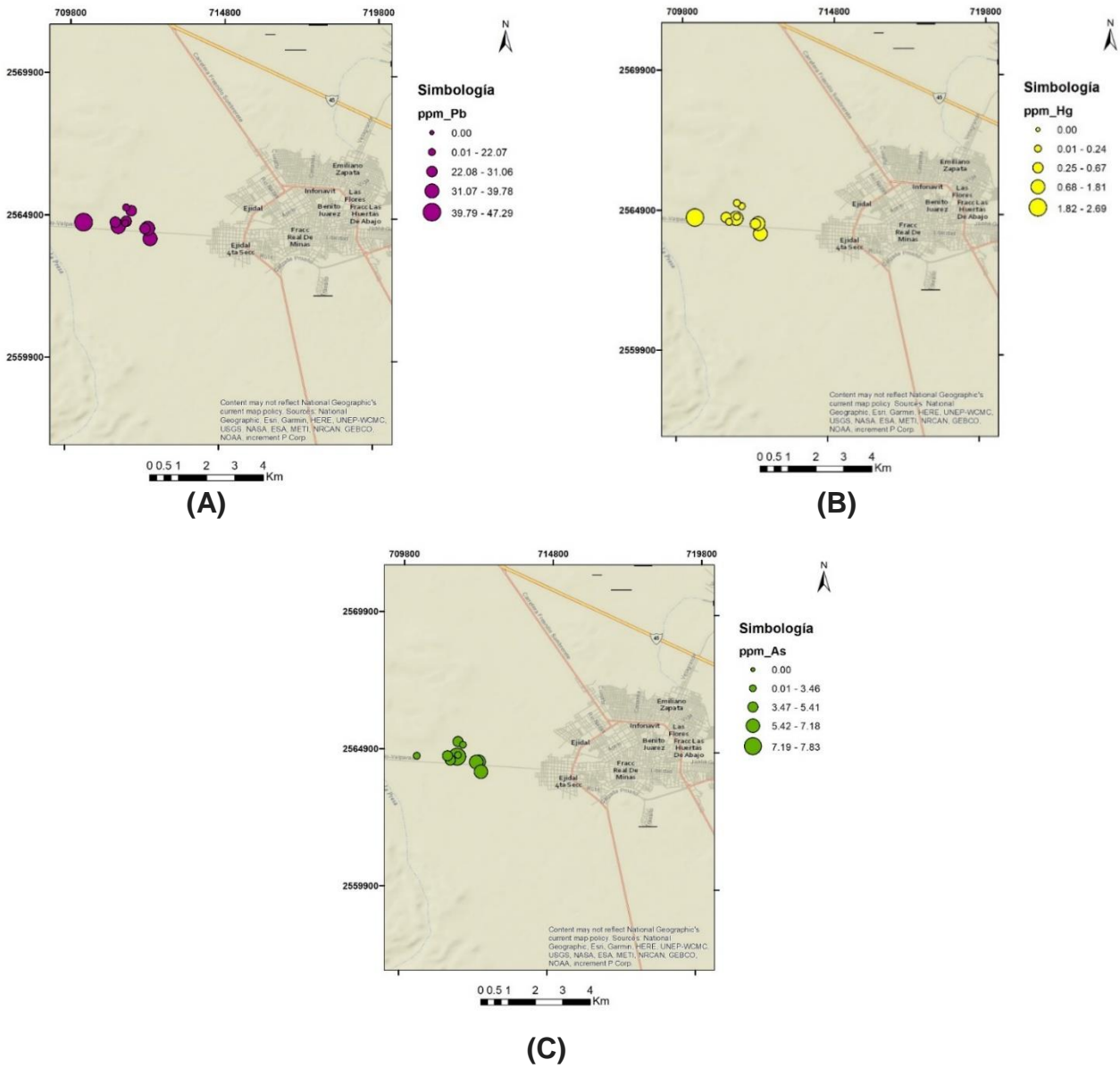
Identificando los puntos de dispersión atípicos por el método de Mahalanobis se discriminó el punto (M4: Pb=22.068 ppm, Hg=1.808 ppm) tal como lo describen Matsumoto et al. (2007). Y, se recalculó la correlación entre ambos. Como resultado

del método estadístico aplicado la  $R_0$  fue de 0.815 que es indicativo de una alta correlación positiva entre Pb-Hg.

Sin embargo, con los datos anteriores el comportamiento de la correlación entre las combinaciones Pb-As y As-Hg no es igual a la encontrada por Pb-Hg, por lo anterior no se puede inferir que la fuente de Pb provenga de una actividad antropogénica específica (Minería) puesto que se tendrán que evaluar otras posibles contribuciones de exposición como agroquímicos, agua, deposición aérea etc. Pero, si se puede inferir que la correlación específica de Pb-Hg en la zona es de la misma fuente antropogénica como lo reportan Santos-Santos et al. (2006) para una zona con características semejantes.

### **4.3. Análisis gráfico de distribución**

Las siguiente figura 29 representan la distribución de las concentraciones de Pb, As y Hg. En la comparación gráfica de las distribuciones se observó, la correlación entre Pb-Hg son cualitativamente similares esto representa una correlación significativa. Pero, el As no se correlaciona gráficamente con el Pb ni con el Hg. Estos hallazgos reafirman los resultados estadísticos calculados. Por lo tanto, cualitativamente por este método tampoco se puede inferir que la fuente de plomo sea por la minería como lo reportan Santos-Santos et al. (2006). Sin embargo, la alta correlación entre Pb y Hg es un indicativo de que su fuente es antropogénica. Con base en los resultados estadísticos y gráficos obtenidos se realizó la determinación de la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  la cual es una "huella digital" del origen del mismo, para compararlos con resultados de investigaciones en donde se ha estudiado esta relación en suelos contaminados de una fuente antropogénica como la minería y estimar como origen esta misma fuente.



**Figura 29.- Distribución de concentraciones de Pb (A), Hg (B) y As (C) en la Zona de estudio.**

#### 4.4. Relaciones isotópicas

Los datos obtenidos para las evaluaciones de las relaciones isotópicas del Pb en muestras de suelo agrícola para la zona de estudio se representan en la siguiente tabla 11.

**Tabla 11.- Resultados de las relaciones isotópicas.**

Muestras	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$\pm$
<b>M3</b>	<b>18.8550</b>	<b>0.0002</b>	<b>15.6360</b>	<b>0.0002</b>	<b>38.733</b>	<b>0.001</b>	<b>0.830</b>	<b>0.000</b>
<b>M4</b>	<b>18.9100</b>	<b>0.0003</b>	<b>15.6390</b>	<b>0.0003</b>	<b>38.780</b>	<b>0.001</b>	<b>0.827</b>	<b>0.000</b>
<b>M9</b>	<b>18.8260</b>	<b>0.0002</b>	<b>15.6370</b>	<b>0.0002</b>	<b>38.692</b>	<b>0.001</b>	<b>0.831</b>	<b>0.000</b>

Con base a la tabla anterior se determinó el inverso de  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  para obtener el valor de las relaciones isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  como se muestra en la tabla 12.

**Tabla 12.- Relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ .**

Muestras	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
<b>M3</b>	<b>1.205</b>
<b>M4</b>	<b>1.209</b>
<b>M9</b>	<b>1.203</b>

Los valores obtenidos para la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  se encuentran dentro de los datos reportados por Marguá et al. (2007) determinados en Cartagena, España en donde se obtuvieron relaciones isotópicas en suelos de antigua actividad minera, en los cuales se concluyó que como regla general un valor por encima de 1.18 es indicativo de una fuente antropogénica de actividad minera. Asimismo, nuestros resultados concuerdan con los reportados por Charalampides and Manoliadis (2002) en sus investigaciones, quienes obtuvieron una relación isotópica de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1.20 en suelos de Grecia, estos autores concluyeron que la relación isotópica determinada fue debido a la extracción de sulfuro durante la época Helénica-Romana y las actividades mineras posteriores. Con base en lo anterior, en nuestro estudio se estima que probablemente la fuente de Pb encontrado en el suelo agrícola es procedente de residuos mineros diseminados en la zona de estudio. Sin

embargo, es importante ampliar la zona de estudio, caracterizar los posibles jales mineros, monitorear en las diferentes estaciones del año así como evaluar los agroquímicos que utilizan en las técnicas de cultivo, esto permitiría completar y corroborar los resultados para incrementar la precisión en los mismos.

#### 4.5. Especiación química secuencial

Se determinaron tres fracciones químicas para Pb en suelo agrícola (Intercambiables, Reducibles y Oxidable-Residual) y los resultados se presentan en la tabla 13 y se comparan en la figura 30.

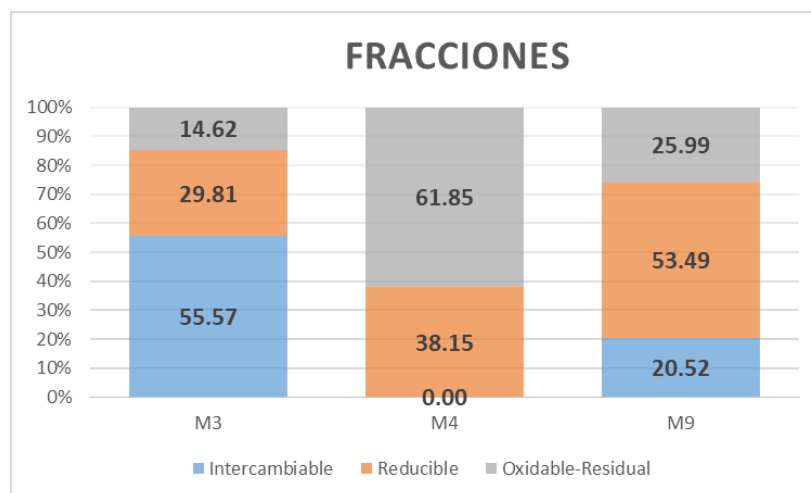
**Tabla 13.- Resultados de las fracciones de Pb en suelo agrícola.**

Código de muestra	Coordenadas		Fracción %		
	N	W	Intercambiable	Reducible	Oxidable-residual
<b>M3</b>	<b>23° 10' 38.8"</b>	<b>102° 56' 43.6"</b>	<b>55.565 ± 0.926</b>	<b>29.812 ± 1.576</b>	<b>14.623 ± 0.770</b>
<b>M4</b>	<b>23° 10' 38.0"</b>	<b>102° 55' 55.9"</b>	<b>0.000</b>	<b>38.154 ± 1.576</b>	<b>61.846 ± 1.193</b>
<b>M9</b>	<b>23° 10' 31.7"</b>	<b>102° 55' 30.4"</b>	<b>20.552 ± 0.230</b>	<b>53.491 ± 1.195</b>	<b>25.987 ± 0.528</b>

Las fracciones mayoritarias en las muestras M3 y M9 son intercambiable y Reducible, en el caso de la muestra M4 la fracción mayoritaria es la Oxidable-residual. Sumando las dos fracciones mayoritarias de las muestras M3 y M9 se obtiene 85.377 % ± 1.828 % y 74.043% ± 1.217% respectivamente. Ya que, las fracciones solubles en agua, carbonatos e intercambiables se consideran biodisponibles y las fracciones de Fe-Mg asociadas a óxidos están en potencial biodisponibilidad. Por lo tanto, se infiere, que existe un potencial riesgo de toxicológico del Pb, a pesar de su baja concentración, debido a que el Pb determinado en la mayoría de la zona de estudio es el mismo como lo reporta Rodríguez et al. (2009). Además, este podría biomagnificarse por deposición aérea, agua y en el mismo suelo debido diferentes condiciones como ambientales y



actividades propias de las técnicas agrícolas durante las diferentes estaciones del año (Kabata-Pendias, 2000). Debido a esto, pudiera bioacumularse, en el suelo, la planta o hasta en la cadena trófica por ingestión o inhalación del polvo del suelo de la zona de estudio siendo así además un contaminante pasivo medio ambiental.



**Figura 30.- Porcentaje de fracciones químicas de Pb.**

#### 4.6. Análisis general de resultados

En la siguiente tabla 14 se resumen todas las propiedades fisicoquímicas en suelo agrícola, concentraciones de metales pesados y especiación química para plomo de las muestras M3, M4 y M9, para determinar el comportamiento de la biodisponibilidad del analito.

**Tabla 14.- Concentrado de resultados muestras M3, M4 y M9**

Código de muestra	Propiedades químicas			Textura			Concentración (mg/Kg)			Fracción %		
	pH	Conductividad eléctrica (ds/m)	% Materia orgánica	Limo (%)	Arcilla (%)	Arena (%)	Plomo	Arsénico	Mercurio	Intercambiable	Reducible	Oxidable-residual
M3	7.84	0.669	1.587	20.2	36.36	43.44	47.285 ± 0.772	2.868 ± 0.009	2.687 ± 0.044	55.565 ± 0.926	29.812 ± 1.576	14.623 ± 0.770
M4	7.73	0.662	1.035	12.92	15.64	71.44	22.068 ± 0.365	7.834 ± 1.256	1.808 ± 0.149	0.000	38.154 ± 1.576	61.846 ± 1.193
M9	7.34	1.211	2.139	16.92	12	71.08	38.882 ± 1.118	7.182 ± 0.989	1.168 ± 0.157	20.552 ± 0.230	53.491 ± 1.195	25.987 ± 0.528

En la muestra M3, está presente la mayor concentración de Pb-Hg y la menor concentración de As, el Pb presente en esta zona es biodisponible en un 56% como carbonatos o soluble en agua y potencialmente biodisponible en un 30% en metales oxidables (Fe y Mg). La textura del suelo en su mayoría es Arcilla (20%) y limo (36%) las cuales tienen alta capacidad de intercambio catiónico y absorción de agua, por lo que podría absorber el Pb de la fracción intercambiable y hacerlo biodisponible. Sin embargo, la movilidad del metal pesado (Pb) por la alcalinidad del pH encontrado establece la poca solubilidad en la matriz estudiada como lo reporta Adriano (2001). Por otra parte, otra característica importante que determina la movilidad es la materia orgánica la cual fue baja, así como las sales presentes debido a su nula conductividad, por lo que es poco probable que se formen complejos metálicos, así como intercambios catiónicos como lo reporta Huertos (2008). Para la muestra M4, la concentración de Pb-Hg es baja y de As alta en su mayoría, el Pb de la zona se encuentra en su mayoría en fracción no biodisponible, además, la movilidad es muy difícil ya que en esa zona el pH es medianamente alcalino y la materia orgánica es baja, así como las sales presentes debido a su nula conductividad. También, el contenido de arena es significativo (71%) por lo que por este medio tampoco podría presentarse biodisponibilidad. En general la zona M4 no es biodisponible. En la muestra M9 la concentración de Pb-As-Hg es alta y el Pb presente en esta zona es biodisponible en un 21% como intercambiables y carbonatos o solubles en agua y potencialmente biodisponible en un 53% en metales oxidables (Fe y Mg), además podría presentarse movilidad ya que en esa zona el pH es neutro (7.34), por lo que una disminución mínima haría al Pb más soluble. La materia orgánica (2.139%) se encuentra por encima de la media de la zona de estudio, la cual se consideró en un grado medio, aumentando la posibilidad de formación de complejos metálicos, además la conductividad en esa zona fue la más alta, por lo que el contenido de sales es significativo y a pesar de que la textura de la zona es más arenosa (71%), en el resto de la textura (Limo-Arcilla 30%) se podrían tener intercambios catiónicos en las sales, haciendo que el Pb presente pueda biodisponerse y moverse.

## V CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha evaluado la especiación química del Pb en suelo agrícola de una zona cercana a actividad minera y su posible biodisponibilidad. Con base a los resultados obtenidos las conclusiones más relevantes fueron las siguientes:

1. Con los valores de pH, conductividad eléctrica, materia orgánica y textura determinados en el suelo agrícola no es probable que el Pb tenga las condiciones fisicoquímicas favorables para un proceso de movilidad en la matriz estudiada.
2. La concentración media del Pb, As y Hg en el suelo agrícola estudiado, está por debajo de los valores definidos en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para suelo de uso agrícola. Lo que establece un riesgo de exposición casi nulo.
3. En el suelo agrícola estudiado existe una correlación estadística y gráfica entre la concentración de Pb y la del Hg, por lo tanto, la presencia de estos metales pesados se estima es por actividades antropogénicas en toda la zona de estudio. Lo anterior se confirma con la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  encontrada que evidencia que estos datos puedan provenir de una actividad minera.
4. Las especies químicas del Pb en su mayoría son intercambiables y reducibles. Por lo tanto, debido a la determinación de la fuente, se estima que existe Pb biodisponible en toda la zona de estudio.
5. Las especies químicas del Pb biodisponibles establecen significativamente la posible bioacumulación del mismo en la matriz estudiada, siempre y cuando, las condiciones fisicoquímicas sean favorables y esto depende de

los cambios naturales o antropogénicos en los factores de movilidad de la matriz.

## Trabajos a futuro

El presente trabajo da pie a estudiar las siguientes cuestiones:

- Las variaciones en las características fisicoquímicas del suelo agrícola en diferentes estaciones del año, ya que existen factores como el clima o el uso de fertilizantes que podrían modificar dichas características y favorecer la movilidad de los metales pesados.
- Estudiar a fondo las correlaciones de Pb con otros metales pesados y su correspondencia con la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ .
- Realizar más puntos de medición de la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en la zona de estudio para mejorar la estadística.
- Determinar las concentraciones de metales pesado en un perfil de suelo para inferir la lixiviación de estos en el manto freático.
- Caracterizar las relaciones isotópicas en suelos (urbanos, agrícolas, etc) para estimar su fuente geogénica o antropogénica
- Caracterizar las relaciones isotópicas en jales mineros en determinadas áreas de estudio.
- Caracterizar las relaciones las isotópicas de otras fuentes antropogénicas y geológicas (fertilizantes, deposición atmosférica, gasolina).
- Estudiar las especies químicas del Pb biodisponibles en fuentes geogénicas y antropogénicas.

## REFERENCIAS

- ADRIANO, D. C. 2001. *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag New York.
- ALDRICH, A. & WETHERILL, G. W. 1958. Geochronology by Radioactive Decay. *Annual Review of Nuclear Science*, 8, 257-298.
- AMMANN, A. A. 2007. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *Journal of Mass Spectrometry*, 42, 419-427.
- ATSDR 1995. Case Studies in Environmental Medicine: Lead Toxicity. *Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry*
- ATSDR 2007. Toxicological profile for Lead. *Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry*
- BOURG, A. C. M. 1995. Speciation of Heavy Metals in Soils and Groundwater and Implications for Their Natural and Provoked Mobility. *In: FÖRSTNER, U., SALOMONS, W. & MADER, P. (eds.) Heavy Metals: Problems and Solutions*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- CABRIALES J.J Y COVARRUBIAS S. A. 2017. Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33, 7-21.
- CARRASCO-NÚÑEZ, G., ORTEGA-GUTIÉRREZ, F., GOLDSTEIN, S., LANGMUIR, C., B. LAGATTA, A. & GOMEZ-TUENA, A. 2003. Temporal Control of Subduction Magmatism in the Eastern Trans-Mexican Volcanic Belt: Mantle Sources, Slab Contributions, and Crustal Contamination. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4, 8912.
- COLLINS, C. H., J.C. ANDRADE Y K.E. COLLINS 1981. Informações Elementares sobre Radionuclídeos. *Química Nova*, 4, 57-60.
- CHARALAMPIDES, G. & MANOLIADIS, O. 2002. Sr and Pb isotopes as environmental indicators in environmental studies. *Environment International*, 28, 147-151.

- CHEN, H. M., ZHU, Y.G. 1999. Heavy metal pollution in soils in China: status and countermeasures. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 28, 130–134.
- CHEN, Y. Y., TANG, M.Y., WANG, S.T., WANG, Q., ZHAN, W.X., HUANG, G. 2016. Heavy metal pollution assessment of farmland soil in China based on bibliometrics. *Chinese Journal of Soil Science*, 47, 219-225 (in Chinese with English abstract).
- CHENG, H. & HU, Y. 2010. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. *Environmental Pollution*, 158, 1134-1146.
- DE LA GUARDIA, M. & GARRIGUES, S. 2014. The social responsibility of environmental analysis. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 3-4, 7-13.
- FERNÁNDEZ, B., LOBO, L. & PEREIRO, R. 2018. Atomic Absorption Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Capabilities. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier.
- FÖSTNER, U. 1987. *Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles. In "Metal Speciation, Separation, and Recovery*. Chelsea, Michigan: Lewis Publishers.
- GAVILÁN-GARCÍA, I., SANTOS-SANTOS, E., TOVAR-GÁLVEZ, L. R., GAVILÁN-GARCÍA, A., SUÁREZ, S. & OLMOS, J. 2008. Mercury Speciation in Contaminated Soils from Old Mining Activities in Mexico Using a Chemical Selective Extraction. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 52, 263-271.
- GÓMEZ-TUENA, A., DÍAZ-BRAVO, B., VÁZQUEZ-DUARTE, A., ARVIZU, O. & MORI, L. 2013. Andesite petrogenesis by slab-derived plume pollution of a continental rift. *Geological Society, London, Special Publications*, 385, 65–101.
- HE, Z. L., YANG, X.E., STOFFELLAB 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. Review. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, P.J. 19, 125–140.
- HOLMES, L. 2001. Determination of Thorium by ICP-MS and ICP-OES. *Radiation Protection Dosimetry*, 97, 117-122.
- HOU, D., O'CONNOR, D., NATHANAIL, P., TIAN, L. & MA, Y. 2017. Integrated GIS and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy

- metal soil contamination: A critical review. *Environmental Pollution*, 231, 1188-1200.
- HU, W., WANG, H., DONG, L., HUANG, B., BORGGAARD, O. K., BRUUN HANSEN, H. C., HE, Y. & HOLM, P. E. 2018. Source identification of heavy metals in peri-urban agricultural soils of southeast China: An integrated approach. *Environmental Pollution*, 237, 650-661.
- HUANG, Y., LI, T., WU, C., HE, Z., JAPENGA, J., DENG, M., YANG, X. J. 2015. An integrated approach to assess heavy metal source apportionment in peri-urban agricultural soils. . *Hazard. Mater*, 299, 540-549.
- HUERTOS, E. G. 2008. Contaminación de Suelos por Metales Pesados. *Revista de la Sociedad Española de Minerología*, 10, 48-60.
- INEGI 2010. Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos. Fresnillo, Zacatecas. Clave Geoestadística 32010. *Instituto Nacional de Estadística y Geografía*.
- JORDÁN, A. L. 2005. Manual de Edafología. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola de la Universidad de Sevilla, España.
- KABATA-PENDIAS, A. 2000. *Trace elements in soils and plants*. 3<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press.
- KAMENOV, G. D., MUELLER, P. A. & PERFIT, M. R. 2004. Optimization of mixed Pb–Tl solutions for high precision isotopic analyses by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 1262-1267.
- KELEPERTZIS, E. 2014. Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. *Geoderma*, 221, 82e90.
- KOMÁREK, M., ETTLER, V., CHRASTNÝ, V. & MIHALJEVIČ, M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, 34, 562-577.
- KONG, J., GUO, Q., WEI, R., STRAUSS, H., ZHU, G., LI, S., SONG, Z., CHEN, T., SONG, B., ZHOU, T. & ZHENG, G. 2018. Contamination of heavy metals and isotopic tracing of Pb in surface and profile soils in a polluted farmland from a typical karst area in southern China. *Science of The Total Environment*, 637-638, 1035-1045.

- LI, X., LEE, S.-L., WONG, S.-C., SHI, W., THORNTON, I. 2004. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach. *Environmental Pollution*, 129, 113-124.
- LIU, H., LIU, G., WANG, S., ZHOU, C., YUAN, Z. & DA, C. 2018. Distribution of heavy metals, stable isotope ratios ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) and risk assessment of fish from the Yellow River Estuary, China. *Chemosphere*, 208, 731-739.
- MAGILL, J. AND GALY, J. 2005. RADIATION. Radioactivity. Radionuclides. Radiation. Springer.
- MARGUÍ, E., IGLESIAS, M., QUERALT, I. & HIDALGO, M. 2007. Precise and accurate determination of lead isotope ratios in mining wastes by ICP-QMS as a tool to identify their source. *Talanta*, 73, 700-709.
- MARTÍ, L., SALCEDO C., TROILO S., FILIPPINI M. F., DROVANDI A., VALDÉS A. 2011. Evaluación de metales pesados en suelos de los oasis irrigados de la Provincia de Mendoza. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias*, 43, 203-221.
- MATSUMOTO, S., KAMEI, Y., MONDEN, A. & MATSUMOTO, K. 2007. "Comparison of Outlier Detection Methods in Fault-proneness Models". *First International Symposium on Empirical Software Engineering and Measurement (ESEM 2007)*. Japan, 20-21 Sept. 2007. Nara Institute of Science and Technology, pp. 461-463.
- MUKAKA, M. M. 2012. Statistics Corner: A guide to appropriate use of Correlation coefficient in medical research. *Malawi Medical Journal*, 24, 69-71.
- NYAMANGARA, J. 1998. Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 69, 135-141.
- OVES, M., KHAN, M.S., ZAIDI, A., AHMAD, E. 2012. Soil contamination, nutritive value, and human health risk assessment of heavy metals: an overview. *Toxicity of Heavy Metals to Legumes and Bioremediation* , 1, 1–28.
- PEÑA RIVERA, F. M. & BELTRÁN LÁZARO, E. 2017. Aplicacion de la fitorremediacion en suelos contaminados por metales pesados utilizando helianthus annuus L. en la estacion experimental el Mantaro. *Prospectiva Universitaria*, 9, 31-45.
- RODRÍGUEZ, H. & ABSI, J. R. 2002. Métodos de análisis de suelos y plantas: Criterios de interpretación. México: Trillas.



- RODRÍGUEZ, L., RUIZ, E., ALONSO-AZCÁRATE, J. & RINCÓN, J. 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90, 1106-1116.
- SAHUQUILLO, A., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F., RUBIO, R., RAURET, G., THOMAS, R. P., DAVIDSON, C. M. & URE, A. M. 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382, 317-327.
- SALAS LUEVANO, M. A., & VEGA CARRILLO, H. R. 2016. Environmental impact in a rural community due to a lead recycling plant in Zacatecas, Mexico. . *Environmental Earth Sciences*, 75(5), 408.
- SALAS LUEVANO, M. A., MAURICIO CASTILLO, J. A., GONZÁLEZ RIVERA, M. L., VEGA CARRILLO, H. R., & SALAS MUÑOZ, S. 2017. Accumulation and phytostabilization of As, Pb and Cd in plants growing inside mine tailings reforested in Zacatecas, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 76(806).
- SANTOS-SANTOS, E., YARTO-RAMÍREZ, M., IRMA GAVILÁN-GARCÍA, J. C.-D., GAVILÁN-GARCÍA, A., RENÉ-ROILES, S. S. & VILLEGAS, T. L. 2006. Analysis of Arsenic, Lead and Mercury in Farming Areas with Mining Contaminated Soils at Zacatecas, Mexico. *Chemical. Society.*, 50, 57-63.
- SARPA REIS, L. & ANDRADE GONÇALVES, E. 2015. Chemical speciation: an instrument for evaluation of mineral bioavailability. *Ciência Rural*, 45, 1126-1132.
- SEMARNAT 2002. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. *Diario Oficial de la Federación* 85.
- SPOSITO, G. 1989. *The chemistry of soils*. New York: Oxford Univ. Press.
- SUN, J., YU, R., HU, G., SU, G. & ZHANG, Y. 2018. Tracing of heavy metal sources and mobility in a soil depth profile via isotopic variation of Pb and Sr. *CATENA*, 171, 440-449.
- TACK, F. M. G. V., M. G. 1995. Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 59, 225-238.

- URE, A. M., DAVIDSON, C. M., AND THOMAS, R. P. 1995. Quality Assurance for Environmental Analysis. ed. Quevauviller, Ph., Maier, E. A., and Griepink, B., Elsevier, Amsterdam, 505-523.
- VAN LOON, J. C. 1980. 1 - General Principles. *In: VAN LOON, J. C. (ed.) Analytical Atomic Absorption Spectroscopy.* Academic Press.
- WEI, L. L., WANG, K., NOGUERA, D.R., JIANG, J.Q., OYSERMAN, B., ZHAO, N.B., ET AL. 2016. Transformation and speciation of typical heavy metals in soil aquifer treatment system during long time recharging with secondary effluent: depth distribution and combination. *Chemosphere*, 165, 100–109.
- YUAN, H., YUAN, W., CHENG, C., LIANG, P., LIU, X., DAI, M., BAO, Z., ZONG, C., CHEN, K. & LAI, S. 2016. Evaluation of lead isotope compositions of NIST NBS 981 measured by thermal ionization mass spectrometer and multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *Solid Earth Sciences*, 1, 74-78.
- ZHANG, X., ZHONG, T., LIU, L., OUYANG, X. 2015. Impact of soil heavymetal pollution on food safety in China. *PLoS One* 10, e0135182.
- ZHOU, J., FENG, K., PEI, Z., MENG, F., SUN, J. 2016. Multivariate analysis combined with GIS to source identification of heavy metals in soils around an abandoned industrial area, Eastern China. *Ecotoxicology*, 25, 380-388.



# CURRICULUM VITAE

## Luis Alberto Cauich Correa

---

### INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

#### Experiencia Laboral

**Asesor Cuartos Fríos / Cervecería Yucateca / Marzo 2016 - Febrero 2017**

**Jefe de Planta Viguera / Materiales Anillo Periférico S.A. de C.V. / Enero 2015 - Marzo 2016.**

**Supervisor de Producción departamento Bloquera / Materiales Anillo Periférico S.A. de C.V. / Marzo 2009- Diciembre 2014**

**Supervisor de Control de Calidad / Materiales Anillo Periférico S.A. de C.V. / Enero 2008-Febrero 2009**

**Auxiliar de Control de Calidad / Materiales Anillo Periférico S.A. de C.V. / 2007-2008**

**Auxiliar de Control de Calidad (Prácticas Profesionales) / Materiales Anillo Periférico S.A. de C.V. / 2007**

#### Formación Académica

**Posgrado: Maestría en Ciencias Nucleares, Formación terminal: Ingeniería Nuclear. Línea de investigación: Ambiental. Promedio: 97.3 (Mejor promedio generación 2019).**

Agosto 2017-Julio 2019, Unidad Académica de Estudios Nucleares/ Universidad Autónoma de Zacatecas.

**Licenciatura: Ingeniería Química Industrial, Formación terminal: Administración de recursos industriales. Promedio: 85.3**

Agosto 2002 - Enero 2008, Facultad de Ingeniería Química/ Universidad Autónoma de Yucatán.

**Bachillerato: Físico-Matemáticas. Promedio: 88.0**

Agosto 1999 - Julio 2002, Escuela Preparatoria 1 / Universidad Autónoma de Yucatán.

**Nivel intermedio del idioma Inglés: TOEFL ITP Total Score 433, 14-Junio- 2019.**



Calle Monte Cáliz #217  
Fracc. Monte Bello  
Zacatecas, Zacatecas  
CP 98085



4921028474



cauich.correa.luis@gmail.com



35 años de edad



## Estancias Académicas

***Especiación química del Pb por EAA-F en suelo agrícola de una zona cercana a actividad minera en Fresnillo***, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Julio 2019.

***Determinación de propiedades fisicoquímicas (pH, Conductividad Eléctrica, Materia Orgánica y Textura) de suelo agrícola de una zona cercana a actividad minera en Fresnillo***, Unidad Académica de Ingeniería, Universidad Autónoma de Zacatecas, Noviembre 2018.

***Determinación de metales pesados (Pb, As y Hg) por EAA-GH en suelo agrícola de una zona cercana a actividad minera en Fresnillo***, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Noviembre 2018.

## Ponencias

Aceptación de presentación de investigación en la modalidad oral; con el título: ***“Estudio de la biodisponibilidad de plomo en suelo agrícola cercano a una actividad minera”*** en el área **“Química Ambiental (QAMB)”** en el marco del 54° Congreso Mexicano de Química y Expoquímica a celebrarse el 30 de septiembre al 3 de octubre de 2019 en el Complejo Cultural Universitario de la BUAP en la ciudad de Puebla, Pue., México.

Seminario de Avances de Tesis: ***“Evaluación de la especiación química de plomo en suelo agrícola cercano a una actividad minera y la relación con su biodisponibilidad”***. Unidad Académica de Estudios Nucleares, Universidad Autónoma de Zacatecas, Semestre Enero-Julio 2019.

Participación en el 20° Seminario de Investigación 2019 de la Universidad Autónoma de Aguascalientes: ***“Análisis de metales pesados (Pb, As, Hg) como bioindicadores para inocuidad en suelo agrícola cercana a una zona con actividad minera”*** Junio 2019.

Seminario de Avances de Tesis: ***“Relación Isotópica  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  como indicador de la contaminación con plomo en suelo agrícola para una zona cercana con actividad minera”***. Unidad Académica de Estudios Nucleares, Universidad Autónoma de Zacatecas, Semestre Agosto-Diciembre 2018.

Seminario de Avances de Tesis: ***“Estudio de la fotodisociación en  $\text{CO}_2$  de gases de escape por radiación ultravioleta-C”***, Semestre Enero-Julio 2018.