Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología Universidad Nacional Autónoma de México Unidad Académica Mazatlán



PLOMO EN EL ÁREA URBANA DE TORREÓN: CONCENTRACIÓN TOTAL, FRACCIONAMIENTO GEOQUIMICO E ISÓTOPOS ESTABLES



Que para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias (Química Acuática)

Presenta:

IBQ. MIGUEL ÁNGEL SÁNCHEZ RODRÍGUEZ

Director de tesis: DR. MARTÍN F. SOTO JIMÉNEZ

Comité tutoral:

DR. LIBERTO DE PABLO GALAN DRA. MA. AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ DR. CARLOS R. GREEN RUIZ DR. JORGE RUELAS INZUNZA

Mazatlán, Sin., Octubre de 2007



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor. Este trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. Martín Federico Soto Jiménez en el laboratorio de Geoquímica y contaminación costera del ICMyL-UNAM en Mazatlán, Environmental Toxicology Department (WIGS) y en el W.M. Keck Isotope Laboratory de la Universidad de California en Santa Cruz. La investigación fue financiada por *The University of California Institute for México and the United States* y el *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* (UCMEXUS-CONACYT), dentro del programa de fortalecimiento de la investigación y educación entre México y Estados Unidos, bajo el proyecto *"Assessing water lead contamination in Torreón México: A lead isotope ratios study*", realizado en colaboración con el Dr. Russel Flegal de la UCSC y el Dr. Martin Federico Soto Jiménez del ICMyL-UNAM.

Agradecimientos

Al Dr. Martín Federico Soto Jiménez, por la inolvidable enseñanza del verdadero significado del trabajo perseverante, por su paciencia, apoyo irrestricto y asesoría brindada para la realización de este trabajo. A los miembros del Comité Tutoral, Dra. Aurora Armienta Hernández y Dr. Carlos R. Green Ruiz, por las aportaciones oportunas que brindaron en el transcurso de esta investigación. También, a los miembros del Jurado de Examen de Grado, Dr. Liberto De Pablo Galán y Dr. Jorge Ricardo Ruelas Inzunza, por la revisión, crítica propositiva y contribuciones a la redacción del presente documento.

Al. Quím. Humberto Bojórquez Leyva por la asesoría brindada en el trabajo de laboratorio.

A Margarita Cordero y Natalia Medina Barba, por todo su apoyo en lo relacionado con aspectos administrativos.

A María Clara Ramírez Jáuregui y Pedro Allende Rosales, por todas las facilidades brindadas en cuestión de literatura y material de apoyo.

Al Mat. Germán Ramírez Reséndiz y al Lic. Carlos Suárez Gutiérrez por las facilidades brindadas en aspectos relacionados con la informática.

A la Sra. Victoria Montes y al Ing. Alberto Castro por todo su apoyo en lo relativo a los aspectos geográficos.

A mi familia: A mi esposa Xóchitl Cecilia Angulo García y a mi hija Ana Cecilia Sánchez Angulo, así como a mi padres, Candido y Clotilde, hermanos, sobrinos, suegros y cuñados, de quienes, de múltiples formas, día a día recibí su apoyo incondicional.

A mis compañeros y amigos de la UNAM, Carlos Moyeda, Eynar Miguel Ángel y Luisa Clairette, por su gran apoyo en el laboratorio.

INDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Plomo: características generales y efectos a la salud	1
I.2. Generalidades de Isótopos estables de Pb	4
I.3. Generalidades del fraccionamiento geoquímico	5
II. ANTECEDENTES	7
II.1. El Pb en México	7
II.2. Fuentes de Pb	9
III. OBJETIVOS	13
III.1. Objetivo General	13
III.2. Objetivos específicos	13
IV. HIPÓTESIS	14
V. MÉTODOS	15
V.1. Área de estudio.	15
V.2. Muestreo	18
V.2.1. Sitios de colecta	18
V.2.2. Recolección de muestras	21
V.3. Análisis	22
V.3.1. Preparación de las muestras	22
V.3.2. Análisis químicos y texturales	23
V.3.3. Digestión de muestras para Pb y Al total	23
V.3.4. Extracciones selectivas	24
V.3.5. Determinación de Pb	25
V.3.6. Análisis de la composición isotópica	28
V.3.7. Cálculo del factor de enriquecimiento	29
VI. RESULTADOS	31
VI.1. Parámetros químicos y texturales de los polvos urbanos	31
VI.2. Aluminio	34
VI.2.1. Niveles regionales	34
VI.2.2. En polvos urbanos de Torreón	35
VI.3. Plomo total	37
VI.3.1. Niveles regionales	37

VI.3.2. En polvos urbanos de Torreón	37
VI.4. Asociación del plomo en las diferentes fases geoquímicas	46
VI.5. Factor de enriquecimiento	52
VI.6. Perfil de suelos y de núcleo sedimentario	53
VI.7. Composición isotópica de Pb	62
VII. DISCUSION	64
VII.1. Parámetros químicos y texturales de los polvos urbanos	64
VII.2. Contenido regional de aluminio y plomo	65
VII.3. Concentración de Pb vs distancia	65
VII.4. Emisión de Pb: Caso peñoles	71
VII.5. Emisiones actuales de Pb por Met-Mex	73
VII.6. Asociación geoquímica del Pb	75
VII.7. Movilidad del Pb.	78
VII.8. Geoquímica de los isótopos de Pb	81
VII.9. Origen del Pb en Torreón	86
VII.10. Gasolina vs complejo metalúrgico.	88
VII.11. Contribución relativa de las fuentes de Pb	90
VIII. CONCLUSIONES	91
IX. LITERATURA CITADA	94
ANEXOS I. Localización de estaciones de muestreo	126
ANEXOS II. Distribución de Isótopos estables en muestras de	127
polvos de calles y techos de Torreón.	

INDICE DE FIGURAS

Título	Página	
Figura 1. Depósitos mineros ricos en Ag-Pb-Zn-Cd y localización	8	
de los principales complejos metalúrgicos en México.		
Figura 2. Mapa Geológico de la Comarca Lagunera.	17	
Figura 3. Localización de las estaciones de muestreo en Torreón,		
Coahuila.		
Figura 4. Esquema de análisis para la extracción selectiva de	26	
plomo en sedimentos (Soto-Jiménez, 1996, modificado de		
Tessier et al., 1979).		
Figura 5. Clasificación textural de los polvos urbanos.	33	
Figura 6. Concentración de Al en polvos urbanos de Torreón, en	36	
calle (A) y techos (B), en función de la distancia con el complejo		
metalúrgico.		
Figura 7. Concentración de Pb en polvos de calles del área	40	
urbana de Torreón en función de la distancia con el complejo		
metalúrgico.		
Figura 8. Concentración de Pb en polvos de techos del área	41	
urbana de Torreón en función de la distancia con el complejo		
metalúrgico.		
Figura 9. Concentración de Pb en escala logarítmica en polvos de	42	
calles del área urbana de Torreón en función de la distancia con		

el complejo metalúrgico.

Figura 10. Mapas de distribución de isolíneas de Pb en polvos de 44 calles del área urbana de Torreón.

Figura 11. Mapas de distribución de isolínea de Pb en polvos de 45 techos del área urbana de Torreón.

Figura 12. Distribución de Pb en las diferentes fases geoquímicas 47 en las muestras de polvos de áreas naturales.

Figura 13. Distribución de Pb en sus diferentes fases48geoquímicas en polvos de calles del área urbana de Torreón.

Figura 14. Distribución de Pb en sus diferentes fases 49 geoquímicas en polvos de techos del área urbana de Torreón.

Figura 15. Variación del Pb con la profundidad en la estación 3 56 del Tec-Laguna.

Figura 16. Distribución de Pb en sus diferentes fases 59 geoquímicas en el perfil del suelo de la estación 3 del Tec-Laguna.

Figura 17. Perfil de la concentración de Pb en la Presa 60 Francisco Zarco (PZ) como un área no impactada.

Figura 18. Perfil de la distribución del Pb en las diferentes fases 61 geoquímicas en la Presa Francisco Zarco (PZ) como un área no impactada.

Figura 19. Distribución de fuerzas eólicas empleando solo datos 68 de predominancia regular de vientos (Abril del 2005 a Abril del 2006).

Figura 20. Distribución de fuerzas eólicas empleando los 69 vientos mas fuertes (Abril del 2005 a Abril del 2006).

Figura 21. Mapa de distribución de isolíneas de Pb de los datos
72 de Benin (1995), Dirección General de Ecología del Estado de
Coahuila (1999) y el ICMyL-UNAM (2005-2006) del área urbana
de Torreón.

Figura 22. Producción anual de plomo por Met-Mex e inventario
74
de emisiones de Pb estimadas en función de dos escenarios:
*E1: Escenario 1 con factores de emisión limitado y abatido de
615 y 98 kg/Ton de Pb (Inco, 1998); *E2: Escenario 2 con
factores de emisión limitado y abatido de 500 y 150 kg/Ton de
Pb (Pacyna, 2000).

Figura 23. Composiciones isotópicas de las minas más 83 productivas de México reportadas por Cumming et al. (1979).

Figura 24. Volumen de minerales provenientes de diferentes84minas en los últimos años procesadas por Met-Mex.

Figura 25. Composición Isotópicas de minerales provenientes 85 de diferentes minas en los últimos años procesadas por Met-Mex.

Figura 26. Relación isotópica Pb de muestras analizadas por el 87 ICMyL-Unidad Mazatlán, las principales minas mexicanas y las minas mexicanas procesadas por el complejo metalúrgico Met-Mex Peñoles.

INDICE DE TABLAS

Título	Página		
Tabla 1. Efecto del Pb sobre la salud de niños.3			
Tabla 2. Comparación de concentraciones de metales pesados en	27		
muestra de sedimento certificado IAEA-356 (IAEA, 1994) y			
muestras de jales mineros RTS-3 (CCRMP) con los obtenidos en			
el laboratorio.			
Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos y texturales de polvos urbanos 32			
de Torreón, Coahuila.			
Tabla 4. Concentración de Al y Pb en zonas consideradas	35		
naturales.			
Tabla 5. Concentración de aluminio y plomo en polvos urbanos	39		
de Torreón.			
Tabla 6. Factor de Enriquecimiento del Pb en polvos de calles 54			
en Torreón, Coahuila.			
Tabla 7. Factor de Enriquecimiento del Pb en polvos de techos	55		
en Torreón, Coahuila.			
Tabla 9. Concentración de Pb de la Dirección General de	70		
Ecología del Estado de Coahuila tomadas en círculos			
concéntricos tomando como centro a la empresa Met-Mex			
Peñoles (Marzo 1999).			
Tabla 10. Movilidad del Pb en polvos de calles del área urbana	79		
de Torreón.			

Tabla 11. Movilidad del Pb en polvos de techos del área80urbana de Torreón.

Resumen

Se analizaron las concentraciones de Pb, por espectrometría de absorción atómica (AAS), y la composición isotópica de Pb, por espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS), en polvos urbanos (calles y techos) de una red de 38 estaciones de muestreo localizadas estratégicamente en un área de 100 km² en la ciudad de Torreón, Coahuila, sitio adversamente impactado por la industria metalúrgica. Los cocientes de los isótopos de plomo se encuentran dentro de intervalos muy estrechos, (1.1916 a 1.2352 para la proporción ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb y de 2.4549 a 2.4795 para la proporción ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb), lo que sugiere que las concentraciones de metales en los polvos se encuentran asociados a la misma fuente, la industria metalúrgica. Las concentraciones en polvos en techos varían entre 138 y 13692 µg/g. En tanto que en polvos de calles en niveles de 120 y 11923 µg/g. De acuerdo a los resultados de las extracciones selectivas, el Pb en el polvo urbano de Torreón fue principalmente incorporado en las fases carbonatada (F2), oxidada (F3) y reducida (F4). La F2 contribuyó con el 30-32% del total, la F3 contribuyo con un 32-40%. En tanto que en la F4 contribuyó con el 3 a 4%.

Abstract

The concentrations of Pb were analyzed, by Atomic Absorption Spectrometry (AAS), and Pb isotopic composition through Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), in urban dusts (streets and ceilings) of a net of 38 sampling stations located randomly in an area of 100 km² in the city of Torreón, Coahuila, site adversely hit by smelting industry. Results showed that lead isotope ratios in the samples fell within a very narrow range, (1.1916 to 1.2352 for ²⁰⁶Pb/ ²⁰⁷Pb and of 2.4549 to 2.4795 for ²⁰⁸Pb/ ²⁰⁷Pb), which suggests them metal concentrations in dusts are associate to the same source, the smelting industry. The dust concentrations in ceilings vary between 138 and 13692 µg/g. Whereas in dusts of streets in levels of 120 and 11923 µg/g. According to the results of the selective extractions, the Pb in the urban dust of Torreón mainly was incorporated in the phases carbonated (F2), oxidized (F3) and reduced (F4). The F2 contributed with the 30-32% of the total, the F3 contribute with 32-40%. Whereas in the F4 contributed with the 3 to 4%.

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Plomo: características generales y efectos a la salud

El Plomo (Pb) es un metal de color gris, de brillo plateado, maleable, dúctil y difícil de corroer; por su fácil aislamiento, abundancia en la naturaleza y bajo punto de fusión, está entre los metales más utilizados por el hombre. El Pb existe naturalmente en la corteza terrestre, de donde es extraído y procesado para usos diversos. Los principales minerales son la galena (PbS), cerusita (PbCO₃), anglesita (PbSO₄) y jamesonita (PbFeSb₆S₁₄) (Nriagu, 1979; CRM, 1988; Hemberg, 2000). En metal se puede encontrar en los estados de oxidación divalente y tetravalente, formas que pueden combinarse fácilmente con otros elementos químicos resultando en compuestos o sales de Pb (Flegal y Smith, 1995).

El primer destino del Pb emitido al ambiente es la atmósfera. La mayor parte del Pb descargado en el aire regresa al suelo o a las aguas superficiales por medio de procesos químicos y físicos naturales como precipitaciones, escurrimientos y reacciones con otros elementos. Tales procesos permiten que el Pb se mueva incesantemente entre el aire, agua y suelo, lo que significa que las emisiones atmosféricas actuales o anteriores contribuyen a la cantidad del metal presente en los suelos (ATSDR, 1993). Flegal y Smith (1992, 1995) informan que, dada la gran distribución del Pb en el ambiente, se le encuentra desde los ambientes más remotos a los más urbanizados, en prácticamente todos los seres vivos, incluyendo al ser humano.

Algunos metales pesados son nutricionalmente necesarios para el cuerpo humano, este no es el caso del Pb. En estudios médicos se ha demostrado que la exposición al Pb provoca una serie de problemas de salud, principalmente en los niños, debido a que al tener una mayor capacidad de absorción y menor peso el metal se acumula en mayores concentraciones, haciéndolos más vulnerables (Lin Fu, 1973; NSF, 1977; WHO, 1989; Albert y Badillo, 1991; Romieu et al., 1997; Budd et al., 1998). El límite máximo permisible de Pb en la sangre según la SSA (2002), es de 10 μ g/dL. Diferentes estudios señalan que ni aun este nivel puede ser considerado normal, seguro, ni es deseable (Greenberg, 1999). En la Tabla 1 se resumen algunos de los efectos del Pb en la salud del los niños. Estos efectos sobre la salud empiezan a los niveles indicados pero no todos los niños los sufren.

Los daños en la salud de los adultos por exposición al Pb son similares a los que experimentan los niños, excepto por los efectos en el desarrollo de los niños (efectos únicos de la infancia); pero además, incluyen efectos al sistema reproductivo, principalmente en hombres, en los que produce una baja en la densidad espermática (ATSDR,1992; Telisman et al., 2000).

Tabla 1. Efectos potenciales del Pb sobre la salud de niños.

Nivel de Pb en la

Síntomas

Sangre (µg/dL)

<10	Disminución de la capacidad auditiva
	Parto prematuro, bajo peso al nacer, problemas de
10 a 15	desarrollo y aprendizaje. Coeficientes intelectuales (IQ)
	reducidos (entre 4-7% cada 10 μ g/dL) ^{1, 3, 4, 5, 6}
30	Reflejos más lentos
40	Menos glóbulos rojos en la sangre ^{2, 7}
70	Problemas nerviosos, anemia, cólicos
90	Problemas estomacales y renales
100	Problemas cerebrales

Departamento de Salud de Texas (<u>http://www.tdh.state.tx.usllead/chilbody.htm</u>); ¹Needleman et al. (1979; 1990), ²Yule et al. (1981), ³Schroeder et al. (1985), ⁴Landsdown et al. (1986), ⁵Hawk et al. (1986), ⁶Rosen (1992), ⁷ATSDR (1999).

I.2. Generalidades de Isótopos estables de Pb

El Pb en la naturaleza tiene cuatro isótopos estables distribuidos en diferentes proporciones: ²⁰⁴Pb (1.4%), ²⁰⁶Pb (24.1%), ²⁰⁷Pb (22.1%) y ²⁰⁸Pb (52.4%). Los isótopos ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb son producto de la descomposición de elementos radioactivos, como el uranio y el torio (Svanberg et al., 2006). La proporción

relativa de estos isótopos varía de acuerdo con las concentraciones originales de uranio (²³⁸U y ²³⁵U) y de torio (²³²Th), que a su vez dependen del tipo de roca y de la zona geológica donde se localice el mineral. En contraste, el isótopo ²⁰⁴Pb ha permanecido constante desde el origen de la tierra, ya que no es un producto de la descomposición de elementos radioactivos (Olmsted y Williams, 1997).

El uso de isótopos de Pb se ha convertido en una poderosa herramienta en el estudio de las fuentes e impacto de la contaminación por Pb (e.g. Shirahata et al., 1980; Flegal et al., 1986; 1987; 1989; Patterson y Settle, 1987; Sturges y Barrie, 1987; Shen y Boyle, 1987; Ghazi, 1994; Croudace y Cundy, 1995; Schettler y Romer, 1998; Yoshinaga et al., 1998; Véron et al., 1994; 1998; 1999; Kurkjian, 2002; 2003; Gallon et al, 2005; Soto-Jiménez et al., 2006). Tres principios básicos justifican su uso como trazador del origen del metal en el ambiente: 1) la composición isotópica del Pb en una roca o mineral dado, depende de la edad y las relaciones U/Pb y Th/Pb de la mina de donde procede (Faure, 1977 y Köppel y Grünenfelder, 1979); 2) la mayoría de las minas en el mundo tienen composiciones isotópicas distintivas a las del resto (Doe, 1970; Cumming et al., 1979); 3) las relaciones isotópicas no son significativamente alteradas a través de transformaciones fisicoquímicas asociadas con la minería, fundición y síntesis de compuestos con Pb y por ningún proceso natural biogeoquímico (Doe, 1970; Chow et al., 1975; Flegal et al. 1987; Benoit y Hemond, 1991; Gallon et al., 2005). Además, el avance actual de espectrometría de masas permite la determinación de pequeñas variaciones en las proporciones isotópicas (ej. 207 Pb/206 Pb y 208 Pb/206 Pb) con

gran exactitud y precisión (Véron et al., 1998; 1999; Kurkjian et al., 2004; Haack et al., 2004; Mirlean et al., 2005; Gallon et al., 2005; Kylander et al., 2007).

I.3. Generalidades del fraccionamiento geoquímico

En la práctica, un sedimento puede ser fraccionado en diferentes fases geoquímicas específicas a las cuales se asocian los metales pesados (Gibbs, 1973; Nirel et al., 1985). Se han propuesto algunas técnicas para la separación de las diferentes fracciones (ej. Gupta y Chen, 1975, Brannon et al., 1976, Tessier et al., 1979; Salomons y Förstner, 1980; Förstner et al., 1981). Una de las mas comúnmente usadas es la propuesta por Tessier et al. (1979), la cual define cinco fases operacionales, que son: (1) adherido o intercambiable, asociado al sedimento o algunos de sus constituyentes mayoritarios (adsorbidos en arcillas, óxidos hidratados de Fe y Mn, ácidos húmicos, etc.); (2) fase carbonatada; (3) fase reducible como los óxi-hidróxidos de Fe y Mn; (4) materia orgánica y/o sulfuros; y (5) fracción detrítica o residual, contenidos dentro de la estructura cristalina de los minerales, principalmente a los silicoaluminatos. Una de las ventajas de estos métodos es que permiten cuantificar la biodisponibilidad de los metales asociados en suelos y sedimentos (Jenne y Luoma, 1977; Pickering, 1986; Förstner, 1993; Prusty et al. 1994; Buatier et al., 2001; Soto-Jiménez et al., 2001; Pagnanelli et al., 2004).

La mayoría de los estudios sobre fraccionamiento geoquímico establecen un mismo comportamiento de los elementos metálicos, metaloides y no-metales

en sistemas naturales basándose solo en sus concentraciones totales, sin embargo, es bien sabido que la movilidad, disponibilidad y toxicidad de los metales depende en gran medida de su asociación geoquímica en los suelos y sedimentos (Tessier et al., 1979; Salomons y Förstner, 1980; Bryan y Langston, 1992; Buatier et al., 2001; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001; Soto-Jiménez et al., 2001). Diferentes autores han reportado que las fracciones mas móviles y peligrosas son precisamente la "adsorbida e intercambiable", "enlazadas a fases carbonatadas" y la "enlazada a fases reducibles" (Förstner, 1985). Además, estas fracciones son generalmente relacionadas en metales de fuentes antropogénicas (Soto-Jiménez, 1994).

II. ANTECEDENTES

II.1. El Pb en México

El Pb se ha usado desde hace siglos y se obtenía como subproducto de la fundición de la plata (Nriagu, 1991); pero el conocimiento de sus efectos sobre la salud tiene aproximadamente 100 años (Lidsky y Schneider, 2003). Por ejemplo, los Romanos lo usaban en la fabricación de recipientes, tubería para el transporte de agua, cosméticos, e incluso usaban el acetato de Pb como edulcorantes de vinos debido a su dulzura (Harrison y Laxen, 1981). Se ha sugerido que la decadencia del Imperio Romano pudo haber sido resultado del consumo excesivo de Pb (De Michele, 1984).

En la América prehispánica, el Pb no era usado comúnmente; aunque se ha encontrado en algunas aleaciones para la elaboración de joyas y otros artefactos, particularmente en pinturas de cerámicas vidriada con propósitos decorativos (Bargalló, 1966; Flegal y Smith, 1992). Durante la explotación de Ag por los españoles a principios del siglo XVI, el Pb era un subproducto poco usado y era simplemente dejado en los sitios de fundición. Fue a partir de la revolución industrial que se comienza con su explotación a gran escala en México (INEGI, 2000). Desde finales del siglo XIX, prácticamente la totalidad de los minerales explotados en México han sido procesados dentro del país (Roskill Report, 1996). Los primeros registros que se tienen de la producción de Pb en México es a partir de 1891, con una producción de 30,200 toneladas (INEGI, 2000).

En México, los depósitos de Pb se extienden en la mayor parte del territorio nacional (Figura 1), localizados principalmente en la zona centro-norte del país (ILZSG, 1984). Los complejos metalúrgicos más importantes se localizan en la ciudad de San Luís Potosí, Torreón, Monterrey y Chihuahua. Casi cinco siglos después, México sigue siendo el principal productor de Ag y el sexto mayor productor de Pb a nivel mundial. En los últimos años, la producción ha oscilado entre 136,000-175,000 toneladas por año (INEGI, 2001). El 40% de su producción se usa en diversos procesos industriales dentro del país y el resto es exportado (Romieu et al., 1994).



Figura 1. Depósitos mineros ricos en Ag-Pb-Zn-Cd y localización de los principales complejos metalúrgicos en México.

II.2. Fuentes de Pb

Las fuentes históricas de contaminación por Pb son diversas: emisiones

vehiculares resultado de la quema de gasolina con tetraetilos de Pb (TEL), la producción pirometalúrgica de metales no ferrosos, producción y reciclamiento de baterías, actividades agrícolas tales como uso de fertilizantes, insecticida y lodo de aguas residuales municipal, y actividades urbanas tales como uso del Pb en pinturas, loza vidriada, entre otras (http://www.epa.gov/airtrends/lead2.html). La mayor fuente de contaminación global ha sido la gasolina (Nriagu, 1991). Solo en México se estima que se emplearon 541,000 toneladas de Pb en las gasolinas durante el periodo de 1940s a 1997 (Soto-Jiménez et al., 2006).

A pesar del progreso en la reducción de emisiones particuladas y la implementación de controles a través de lineamientos regulatorios, la operación de fundidoras son todavía una significante fuente de emisión de contaminantes al ambiente y al humano (Dudka y Adriano, 1997; Esterman y Maynard 1998; Hilts et al., 2003; Hunter Health 2003; Morrison 2003; Van Alphen 1999). Una vasta cantidad de evidencias indican que las fundidoras de metales no ferrosos representan un abrumador potencial como fuente local de degradación ambiental (Díaz Barriga, et al.,1997; Ornelas, 1999; García-Vargas et al., 2001; William et al., 2002; Maynard et al, 2003; Loska et al., 2004; Pineda-Zavaleta et al, 2004; Zentner y Rondó, 2004; Bacon y Dinev, 2005; Ettler et al., 2005; Swarup et al., 2006; Carrizales et al., 2006). El polvo y suelos de las áreas urbanas alrededor de estos complejos contienen por lo general niveles elevados de metales asociados a los minerales procesados, los cuales se volatilizan durante la fundición y reducción y son depositados conforme caen de la atmósfera (e.g., Buchauer, 1973; Ragaini et al., 1977;

Franzin et al., 1979).

México con una larga historia minera, y con diferentes complejos metalúrgicos localizados principalmente en el centro-norte del país, no ha quedado exento de esta fuente de emisión de metales. Como ha ocurrido en otros países de economías emergentes, la actividad minera y metalúrgica se ha llevado a cabo sin las medidas adecuadas de prevención de contaminación, lo que ha resultado en problemas ambientales por metales. De hecho, en las dos últimas décadas se han reportado problemas serios de altas concentraciones de metales en aguas subterráneas, en la atmósfera y en áreas urbanas alrededor de las áreas de minas y fundiciones (Albert y Badillo, 1991; Cebrian et al., 1994; Armienta et al., 1997; Díaz-Barriga et al., 1997; Manz y Castro, 1997; Romieu et al., 1997; Carrillo y Drever, 1998; Benin et al., 1999; Valdez-Perezgasga y Cabrera-Morales, 1999; Carrillo et al., 2000; García-Vargas et al., 2001).

Uno de los casos más conocidos por su gravedad es el de la Cd. de Torreón en Coahuila, donde se encuentra el complejo metalúrgico no ferroso más grande de Latinoamérica y el cuarto más grande del mundo. El complejo Met-Mex Peñoles, S.A. de C.V. (Met-Mex en lo adelante) tiene la refinería con mayor producción de plata y bismuto del mundo. En diversos estudios se ha demostrado la influencia de las emisiones de metales, particularmente Pb, por Met-Mex (Albert y Badillo, 1991; Benin et al., 1999; Valdez-Perezgasga y Cabrera-Morales, 1999; García Vargas et al., 2001). Los primeros reportes relacionados con los efectos a la salud aparecieron a mediados de la 1970's (Albert y Badillo, 1991). En 1996 se publicó un estudio de niños expuestos al Pb ambiental, donde se mostraba que los niños que vivían cerca de Met-Mex presentaban niveles serios de Pb (17.3 \pm 5.6 µg/dL; Calderón et al., 1996). Es decir, niveles por encima de los limites permitidos de Pb en la sangre (10 µg/dL, SSA, 2002; EPA, 1991). Más tarde García-Vargas et al. (1999) reportaron niveles de Pb en sangre de 28.8 \pm 11.0 µg/dL en niños que acudían a la escuela más cercana a la fundidora. Se observó una tendencia a la baja en los niveles de Pb en la sangre conforme se alejaban de la fuente emisora, así como un comportamiento similar en los niveles de Pb en aire, polvo y suelo (1000-4000 mg/kg en las escuelas expuestas). En estudios similares se encontraron niveles alarmantes de Pb (> 70 µg/dL), haciendo necesario otorgar atención médica inmediata a los niños afectados (Valdez-Perezgasga y Cabrera Morales, 1999). García-Vargas et al. (2001) realizó un estudio en niños que vivían en los alrededores de Met-Mex encontrando que el 77% de los individuos tenían niveles de Pb en la sangre por encima de Po (= 20 µg/dL).

Benin y colaboradores (1999), demostraron la influencia de la planta Met-Mex en sus alrededores, al encontrar grandes concentraciones de Pb en los polvos, las cuales variaron desde 787 hasta 13231 mg/kg (mediana 2448 mg/kg). En tanto que en un estudio realizado por la Dirección General de Ecología del Estado de Coahuila (1999), se encontraron valores entre 3121 y 43966 mg/kg de Pb en muestras de polvos y encontraron que la concentración disminuía conforme se alejaban de la planta.

En 1999, la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA)

ordenó una serie de acciones correctivas tales como la reducción de la producción al 50%, adquisición de las propiedades adyacentes para proveer de una zona de amortiguación de la influencia de la planta, así como la instalación de nuevas tecnologías para la reducción de las emisiones atmosféricas de Pb industrial de la planta (Metals and Minerals Latin America, 2000). El costo total de remediación en 1999 fue estimado en 17.5 millones de dólares (Industrias Peñoles, 2002). Las restricciones ambientales impuestas fueron levantadas desde julio de 1999, debido al cumplimiento de los estándares de calidad del aire de acuerdo con la NOM-026-SSA-1993 (1.5 μg/m³ sobre un periodo de 90 días).

III. OBJETIVOS

III.1. Objetivo General

Evaluar el grado de contaminación por Pb en el área urbana de Torreón mediante la determinación de su contenido total y su fraccionamiento geoquímico en polvos urbanos, y el origen del metal mediante el análisis de sus isótopos estables (²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb).

III.2. Objetivos específicos

- Establecer el contenido regional de Pb en la región mediante el análisis de suelos, sedimentos y rocas de sitios no impactados.
- Evaluar el grado de contaminación por Pb en polvos urbanos en la zona de Torreón aledaña a Met-Mex en un radio aproximado de 6 km.
- Evaluar el potencial de biodisponibilidad del Pb en los polvos urbanos mediante la determinación de su asociación geoquímica siguiendo el protocolo de Tessier et al. (1979).
- Identificar las fuentes de aporte mediante la determinación de las relaciones isotópicas ²⁰⁴Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb en polvos urbanos de Torreón y de las muestras naturales.

IV. HIPÓTESIS

El complejo metalúrgico no ferroso Met-Mex Peñoles, que ha operado por más de 100 años (desde 1902), ha emitido enormes cantidades de Pb al ambiente a través del tiempo. Por lo que consideramos que las concentraciones de Pb en las áreas urbanas de Torreón se encuentran significativamente elevadas en relación a los niveles naturales de la región, como resultado de esta contaminación crónica.

Derivado de las sanciones aplicadas en 1999 por la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y el cumplimiento de su Programa de Remediación y de limpieza continua de las áreas urbanas afectadas, consideramos que los niveles de contaminación se han reducido respecto a los reportados para 1995 y 1999 por Benin et al. (1999) y el estudio de la Dirección General de Ecología del Estado de Coahuila (1999), respectivamente.

Debido a que el suministro de mineral a Met-Mex ha provenido históricamente de las minas de México, las cuales tienen una composición isotópica con una estrecha variación y distintiva de otras minas del mundo, consideramos que el Pb de los polvos urbanos del área impactada de Torreón tiene una misma composición isotópica a la de las minas procesadas.

V. METODOS

V.1. Área de estudio.

El municipio de Torreón se localiza en la parte suroeste del estado de Coahuila, en las coordenadas 103° 26' 33" longitud oeste y 25° 32' 40" latitud norte, a una altura de 1120 metros sobre el nivel del mar. Física y geográficamente está conformado por una planicie semidesértica con un clima caluroso y un alto grado de aridez, con baja precipitación pluvial y con vientos de alta velocidad en determinadas temporadas del año, van hacia el Sur y Sureste en los meses comprendidos de diciembre a mayo (<u>http://espanol.weather.com/</u> weather/local/MXCLOO14).

Esta planicie con grandes llanuras secas, bolsones y valles muy extensos, cuenta con algunas sierras y cerros de mediana elevación. Las prominencias orográficas regionales están formadas por rocas sedimentarias de edad mesozoica. El río Aguanaval entra por el sur del municipio, desplazándose hasta el oeste, sirviendo como límite estatal entre Coahuila y Durango. El río Nazas-Aguanaval se localiza en el norte del municipio y también llega a servir como límite con el estado de Durango. Ambos ríos son los únicos en México que no desembocan en el mar, sino en la formación de lagunas, de ahí el nombre de Comarca Lagunera (Enciclopedia de los Municipios de México, 2001 y <u>www.torreon.gob.mx</u>).

En relación con su geología (Figura 2), la región se ubica en 3 sub-provincias geomorfológicos:

- 1) Península de Coahuila
- 2) Sierra Torreón-Monterrey (Sistema Orogénico Transverso)
- 3) Cuenca de Parras

La Península de Coahuila esta conformada por un complejo de rocas sedimentarias paleozoicas (270 a 230 millones de años) y rocas extrusivas e intrusivas del final del Jurásico y principios del Cretácico (130 millones de años). Estuvo cubierta por mares de poca profundidad al finalizar el Cretácico, pero continúo formando una masa alta y estable, que durante la Orogenia Laramide del principio del Terciario, sirvió como contrafuerte estructural a los esfuerzos a que permaneció sujeta.

La Sierra Torreón-Monterrey se originó como una consecuencia de los empujes de la Orogenia Laramide, provenientes del sur y del oeste, en una dirección más o menos normal a las márgenes de la Península de Coahuila durante el cretácico (130 a 70 millones de años). En esta zona se ubica la sierra de las Noas localizada al sur de Torreón, la cual se encuentra formada principalmente por lutitas, lutitas arenosas, calizas en estratos delgados a gruesos, caliza arenosa, arenisca y areniscas arcillosas (IMTA, 1990).



Figura 2. Mapa Geológico de la Comarca Lagunera.

Como consecuencia del plegamiento de la Sierra Torreón-Monterrey, empezó a formarse la cuenca de Parras a finales del cretácico (70 millones de años) (Kellum, 1944; Imlay, 1944; Smith, 1970; Charleston, 1973; Tardy, 1972; 1973; 1975). Esta región esta formada por numerosas estructuras individuales, generalmente orientadas noroeste-sureste y separadas por bolsones, que a menudo corresponden a fosas (grabenes). Dentro de esta subprovincia la formación de rocas es diferente, por lo que la edad es también diferente. La ciudad de Torreón se ubica en una zona formada en el cuaternario (1 millón de años a la fecha) como consecuencia de los procesos exógenos (erosión-intemperismo), en este sistema se cuenta con depósitos aluvio-lacustres que colman a valles y bolsones.

V.2. Muestreo

V.2.1. Sitios de colecta

Se diseñó una estrategia de muestreo estratificado a través de la cuadriculación de la ciudad de Torreón, dividiéndose en 99 cuadrantes (11 x 9 cuadros), representando 1 km² cada uno. Se aplicaron ecuaciones secuenciales (Molinero, 2002) para la estimación del tamaño de muestra para una población basado, en un nivel de confianza de 95% y un intervalo de confianza de 15%, como se indica en las siguientes ecuaciones:

Tamaño de la muestra:

$$ss = \frac{Z^2 x (p) x (1-p)}{2}$$

donde:

ss = Tamaño de la muestra

Z = Valor Z (Ejemplo para un nivel de confianza de 95% es de 1.96)

p = proporción de una categoría de la variable (0.5 usado para el tamaño
 de muestra necesitado)

c = Intervalo de confianza, expresado en decimal (Ejemplo $15 = \pm 0.15$)

Corrección de una población finita:

Nuevo ss = <u>ss</u>. 1 + <u>ss-1</u> Pob

donde:

pop = población

por lo que se estableció en un total de 39 estaciones de un total del 99 cuadros con un esquema de distancias radiales que corresponde a un muestreo estratificado (Juárez Villar, 2004), tomando como centro a la planta Met-Mex.

La recolección de las muestras de polvos urbanos (en calles y techos) se realizó en estas 36 estaciones, más 2 fuera del cuadrante (uno en el área urbana y una del área rural de Torreón, al lado de la sierra de las Noas) (Figura 3). Además se recolectaron muestras de suelos y sedimentos en una zona alejada de Torreón, cerca y dentro de la Presa Francisco Zarco localizada en el estado de Durango (25º 15' 37.20" Lat. N y 103º 46' 16.68" Long. O). Estas últimas muestras fueron recolectadas para establecer el origen natural del Pb.



Figura 3. Localización de las estaciones de muestreo en Torreón, Coahuila.

V.2.2. Recolección de muestras

Las muestras de polvos de la calle y de techos se colectaron en las 38 estaciones del área urbana de Torreón en tres visitas realizadas en el período de Abril del 2005 a Abril del 2006. Las localizaciones de las estaciones se enumeran en el anexo I. La mayoría de las estaciones de muestreo consistieron de parques públicos, escuelas, así como viviendas habitadas y deshabitadas. Las muestras fueron recogidas en capas con unos cuantos milímetros de espesor usando utensilios como espátulas, palas pequeñas y cepillos de cerdas previamente lavados con ácido. Las muestras de suelos consistieron de capas superficiales de 0-2 cm de profundidad de áreas sin vegetación. En la mayoría de los casos, las muestras fueron recogidas en un área de 1 a 2 m². Las muestras fueron homogenizadas y tamizadas en el campo para obtener una fracción gruesa usando un tamiz de plástico de ~1 milímetro de luz de malla. Cada muestra recolectada fue empacada en doble bolsas ziplock y transportada al laboratorio en el ICMyL-UNAM en Mazatlán.

Con fines de establecer los niveles que pueden ser considerados de referencia de la mineralogía regional, en este estudio se recolectaron tres tipos de muestras de ambientes no impactados, que incluyeron 1) muestras de suelos colectados cerca de la presa Francisco Zarco (45 km Suroeste de MET-MEX), en el Estado de Durango, en la Sierra Madre Occidental, mismo origen geológico al de los encontrados en el área urbana de Torreón (IMTA, 1990); 2) muestras de sedimentos de capas profundas depositados en la presa Francisco Zarco, la cual regula el flujo de agua y materiales del río Nazas. Para lo cual se recolectó un núcleo sedimentario (25° 15' 37.20" Lat. N y 103° 46' 16.68" Long. O) los cuales fueron seccionados en capas de 1-2 cm; y 3) rocas de la vertiente oeste de la Sierra de las Noas en un área rural (4.5 km al O de Met-Mex).

Además, se colectó una muestra compuesta de escoria de fundición a partir de fragmentos (0.5 a 2 centímetros de diámetro) recogidos en el Instituto Tecnológico de la Laguna (Tec Laguna) adyacente a la planta Met-Mex. Con el propósito de observar la tendencia en la concentración de Pb, en este estudio se recolectó un núcleo de 33 cm de profundidad esta misma estación. Esta estación fue seleccionada debido a que se encuentra a un costado de la planta Met-Mex y se trata de un área con relativamente baja perturbación.

V.3. Análisis

V.3.1. Preparación de las muestras

En el laboratorio las secciones de los núcleos fueron secadas por liofilización durante 48 hr a -40°C y 36x10⁻³ mbar. El sedimento seco fue pesado, homogeneizado y almacenado para sus análisis posteriores en recipientes de plástico con cierre hermético. Las muestras de polvos urbanos fueron secadas al menos por 12 horas en estufa a 60°C para la eliminación de cualquier rastro de humedad. Las muestras secas fueron pasadas a través de un tamiz de acrílico número 200, para separar las partículas menores a un diámetro 74 µm. Los fragmentos de escoria fueron molidos por impacto con martillo, pulverizados con un mortero y pistilo de porcelana y posteriormente tamizados.

V.3.2. Análisis químicos y texturales

Las muestras de suelos y sedimento fueron analizados para cuantificar la concentración de: (1) carbonatos totales (CaCO₃), por titulación del exceso de HCI 1 N con NaOH 0.5 N añadido a una alícuota de sedimento seco y molido (Rauret et al., 1987); (2) carbono orgánico (C_{org}), mediante la oxidación del con dicromato de potasio y titulando con sulfato ferroso amoniacal (Loring y Rantala, 1977). Así mismo se realizó el análisis granulométrico, en la cual una muestra original (sin tamizar) se ataca con peróxido de hidrógeno al 30% para eliminar la materia orgánica, posteriormente se tamiza para la separación de arenas. La separación de limos y arcillas se realiza por pipeteos secuenciales en probetas, considerando la ecuación de la velocidad de sedimentación de Stokes (Folk, 1974).

V.3.3. Digestión de muestras para Pb y Al total

Todas las muestras de polvos, sedimentos y rocas (secas, tamizadas y homogenizadas) fueron procesadas y analizadas en un laboratorio limpio con campanas de flujo continuo y filtración de aire tipo HEPA 100; se usaron ácidos de calidad Trace Metal Grade y Optima, y agua de alta pureza (18.3 MQ cm⁻¹). Alícuotas de las muestras (~0.25 g) fueron digeridas con HCI, HNO₃, HF y H₃BO₄, de acuerdo a los procedimientos de Loring y Rantala (1977) para análisis de metal total, usando un equipo de digestión ModBlock. El procedimiento consiste en adicionar a cada muestra 4 ml de agua regia invertida (HNO₃:HCI, 1:3 v/v) y 6 ml de HF en bomba de teflón. Una vez desgasificadas las muestras, se cierra la bomba de teflón y se digieren durante 12 horas a 120-140°C. Una vez enfriadas las muestras digeridas fueron transferidas a frascos de polipropileno conteniendo
0.5 g de H₃BO₄ y diluidas a 30 ml con agua destilada.

V.3.4. Extracciones selectivas

El procedimiento de extracción secuencial empleado (Figura 4) fue el propuesto por Tessier et al., (1979). Este procedimiento define las siguientes cinco fracciones: intercambiable (Fase 1); carbonatada, enlazada a carbonatos (Fase 2); oxidable, unido a óxidos de hierro y manganeso (Fase 3); enlazada a materia orgánica / sulfuros (Fase 4) y litogénica unido a la fracción residual (Fase 5). El procedimiento se resume a continuación:

Se colocaron ~1 gramo de muestra seca, tamizada y homogeneizada en tubos de polipropileno para centrifuga de 80 ml. La Fase 1 se extrajo con cloruro de magnesio 1 M con agitación mecánica vigorosa por 1 h a temperatura ambiente (25°C) y pH neutro. La extracción de los carbonatos Fase 2 se realizó con solución amortiguadora de acetato acidificado a pH 5, empleando agitación mecánica vigorosa por 6 h a temperatura ambiente (25°C). La Fase 3 o metal asociado a óxi-hidróxidos de Fe y Mn se realizó con la combinación agente reductor-ácido de clorhidrato de hidroxilamina 1 M y ácido acético al 25 % (v/v), en baño maría a 96±3°C por 6 h con agitación ocasional (cada 30-45 minutos). La Fase 4 o metal enlazado a materia orgánica y a sulfuros, fue extraída por oxidación realizada en dos pasos, con peróxido de hidrogeno acidificado (pH 2) y calentamiento en baño maría (85°C±2) por 5 h con agitación intermitente cada 30-45 minutos. Posterior a la oxidación, se enfría la solución y se adiciona NH₄OAc

3.2 M con agitación continua por 30 minutos a temperatura ambiente. La Fase 5 se realizó como fue descrito para la extracción del contenido total. Después de cada extracción la mezcla fue centrifugada a 4000 r.p.m. por espacio de 20 minutos. La solución sobrenadante fue separada empleando pipetas desechables de 10 ml y colocada en frascos de plástico de 25 ml. Los residuos fueron lavados con 8 ml de agua destilada y las soluciones obtenidas fueron descartadas.

V.3.5. Determinación de Pb

La concentraciones de Pb total y sus fases fueron determinadas en un espectrófotometro de absorción atómica por flama (FAAS) y horno de grafito (GFAAS) en el laboratorio de Geoquímica de la Unidad Académica Mazatlán del ICMyL-UNAM, y al menos el 7% de las muestras fueron re-analizadas en un analizador de plasma inductivamente acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución (HR-ICP-MS, Finnigan MAT Element Magnetic) en la UCSC. Para la digestión total y para cada etapa de extracción se prepararon estándares para las curvas y blancos con las soluciones extractantes con el fin de compensar y reducir el efecto matriz. La exactitud de la técnica fue evaluada mediante el uso de material estándar de referencia sedimento IAEA-356 (IAEA, 1994) y de jales mineros RTS-3 (CCRMP) observándose resultados dentro del intervalo de confianza certificado para los valores Pb y ligeramente sobrestimados para el Al (Tabla 2).



Figura 4. Esquema de análisis para la extracción selectiva de plomo en sedimentos (Soto-Jiménez, 1996, modificado de Tessier et al., 1979).

Tabla 2. Comparación de concentraciones de metales pesados en muestra de sedimento certificado IAEA-356 (IAEA, 1994) y de jales mineros RTS-3 (CCRMP) con los obtenidos en el laboratorio.

Analito	Concentración	Intervalo de	Clase ¹	Concentración	Recuperación	Coeficiente de
(Unidad)	establecida	confianza		encontrada	(%)	Variación (%)
IAEA-356						
Al (g/kg)	39.0	31.8 - 44.2	В	39.4 ± 10.4	101.0	11.2
Pb (mg/kg)	347	301 - 365	А	364 ± 32	104.9	8.8
RTS-3						
AI (%)	4.79	4.62 - 4.96	А	5.07 ± 0.51	106	10
Pb (mg/kg)	146	126-166	А	143.8 ± 6.4	98.5	4

¹Indica el grado de confianza: (A) Satisfactoria, (B) Aceptable y (C) No Certificada

V.3.6. Análisis de la composición isotópica

La composición isotópica fue determinada en el Laboratorio de Ciencias de la Tierra de la Universidad de California en Santa Cruz. Primeramente, la totalidad de las muestras seleccionadas para isótopos estables fueron analizadas directamente del digerido en el espectrómetro de masas de alta resolución Element (método rápido). Previamente, Soto-Jiménez et al. (2006) realizaron la evaluación de esta técnica para la determinación de isótopos estables de Pb en sedimentos lacustres y estuarinos validada en función de los resultados obtenidos por el método de las columnas de purificación y análisis por TIMS. De acuerdo a los resultados reportados, no se encuentran diferencias significativas entre ambos métodos.

Por otro lado, alrededor 30% de las muestras (25 de 81) fueron re-analizadas en un espectrómetro de masas múlti-colector (MC-ICP-MS) de ThermoFinnigan Neptune en el laboratorio del Isotopía W.M. Keck de la UCSC. Las muestras fueron procesadas en un laboratorio con condiciones para la determinación de nano-concentraciones y con materiales de teflón sometido a rigurosos procedimientos de limpieza, y mediante el uso de blancos de laboratorio para verificar la "limpieza" del procedimiento. Alícuotas de las soluciones de muestras digeridas (entre 0.5 y 5 ml) fueron primeramente evaporadas y reconstituidas con HCl y HNO₃ de alta pureza. Posteriormente, fueron purificadas haciendo pasar las soluciones reconstituidas en microcolumnas de teflón cargadas con una resina aniónica intercambiable AG1-X8 75-150, lavadas con HCl y HNO₃, y diluidas con HBr (Flegal et al., 1993). Una vez que las muestras fueran cargadas sobre las columnas acondicionadas, el Pb fue arrastrado de la columna con HCl 6M. Las muestras purificadas fueron colectadas en viales de teflón, secadas y redisueltas en 0.5 ml de HNO₃ al 2%. La concentración del Pb de la muestra fue determinada previamente en el HR-ICP-MS para optimizar la cantidad apropiada de talio a agregar a la muestra. El estándar de TI (NBS 997) fue agregado a las muestras para permitir la corrección diagonal total (Rehkamper et al., 1998). La adición ideal de TI es para tener una relación ²⁰⁸Pb/²⁰⁵TI >2. Todos los isótopos de Pb y el TI fueron medidos en tasas de Faraday con 100 proporciones en periodos de integración de 4 s. La corrección diagonal exponencial fue realizada usando el estándar de referencia NIST NBS 997, considerando tener una relación ²⁰⁵TI/²⁰³TI de 0.418911. Réplicas de NIST SRM NBS 987 fueron analizadas al principio de cada sesión y cada cuatro determinaciones. De acuerdo con los análisis de NBS 987 de 3 años (n=76), las relaciones isotópicas de Pb determinadas en el material de referencia son ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 36.675±0.007, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 15.484±0.004, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 16.931±0.003.

V.3.7. Cálculo del factor de enriquecimiento

El factor de enriquecimiento se calculo con la ecuación establecida por Moyers et al., 1977 como se especifica a continuación:

$$FE = [(M/AI)_s / (M/AI)_r]$$

donde

FE = factor de enriquecimiento.

 $(M/AI)_m$ = tasa de plomo respecto al aluminio en las muestras.

(M/AI)_r = tasa de plomo respecto al aluminio en los promedios de suelo a nivel

mundial reportados por Martin y Whitfield, 1983 (35 μ g/g para el Pb y 71000 μ g/g para el Al), o bien, los valores regionales determinados (25.7 μ g/g para el Pb y 23534 μ g/g para el Al).

Un FE =1 es considerado como si el elemento en estudio no está enriquecido por fuentes adicionales sino su origen es netamente natural; si el FE está entre 1 y 10, la contribución es de ambos tipos natural y antropogénico; si el FE es >10, el elemento se considera altamente enriquecido y confirma que una fuente alterna del tipo antropogénica ha contribuido firmemente a la concentración del elemento.987 de 3 años (n=76), las relaciones isotópicas de Pb determinadas en el material.

VI. RESULTADOS

VI.1. Parámetros químicos y texturales de los polvos urbanos

Debido a que en el estudio se esta considerando al complejo metalúrgico Met-Mex Peñoles, como fuente principal de Pb, los diferentes parámetros fisicoquímicos estudiados así como el contenido de metales son presentados en función de la distancia de la estación de colecta con la planta (Tabla 3). Se observa que los carbonatos son sumamente variables teniendo valores desde 0.91% para la estación 26 correspondiente al lecho del río Nazas hasta 43.78 % para la estación 24 localizada a un costado de una marmolera y a unos 500 m de una calera.

El C_{org} osciló desde 0.13 a 4.1 % para las estación 35 y 22 (la colonia Villa de la Merced a 5.41 km y el Bosque Venustiano Carranza a 1.69 km respectivamente). Los resultados de los análisis granulométricos de los polvos revelan la predominancia del contenido de arenas ($65\pm15\%$), seguido de limos ($27\pm13\%$) y arcillas ($8\pm3\%$). De acuerdo a la clasificación de Sheppard (1954), el 65.8% de las muestras correspondieron a arenas limosas, 26.3% arenas y el 7.9% a limo arenoso (Figura 5).

Estación	% CaCO ₃	% C org.	% Arenas	% Limos	% Arcillas	Clasificación
2	27.00	2 20	70.70	12 50	6.62	Arona
2	27.50	3.20 1.18	54 21	35 77	10.02	
8	21.45	0.55	06 35	0.59	3.05	
1	20.50	1.87	60.30 60.34	23.07	6.69	
11	20.30	2.52	79.52	15 29	6.10	Arono
5	23.20	2.00	70.02	10.00	0.10	Arena limooo
5 10	10.41	2.37	50.95 70.61	42.70	0.29	Arena limosa
	12.70	1.39	70.01	21.23	0.10	Arena limosa
0	13.00	1.28	57.33	34.52	0.10	Arena limosa
10	19.71	1.01	71.12	21.76	7.11	Arena limosa
9	4.46	1.36	53.76	29.91	16.33	Arena limosa
	11.13	1.17	68.85	24.22	6.94	Arena limosa
4	10.82	2.05	57.80	31.53	10.67	Arena limosa
12	5.20	0.20	89.39	5.99	4.62	Arena
15	9.53	1.80	55.96	31.86	12.19	Arena limosa
18	15.71	0.43	50.58	40.11	9.30	Arena limosa
22	17.46	4.09	21.40	62.04	16.56	Limo arenoso
19	27.85	0.87	55.80	35.97	8.23	Arena limosa
17	28.09	0.93	53.37	35.28	11.35	Arena limosa
20	26.47	1.68	65.15	23.36	11.50	Arena limosa
14	11.74	2.05	60.99	29.95	9.05	Arena limosa
16	27.98	2.76	66.72	28.40	4.88	Arena limosa
21	14.28	0.47	58.69	31.61	9.70	Arena limosa
24	43.78	1.45	81.52	14.42	4.07	Arena
23	10.29	0.98	85.77	9.31	4.92	Arena
27	17.78	1.16	64.35	26.88	8.77	Arena limosa
29	17.76	2.19	79.94	14.41	5.65	Arena
26	0.91	0.72	97.31	0.34	2.36	Arena
32	21.15	1.70	73.66	21.79	4.55	Arena limosa
30	6.90	0.91	52.10	38.32	9.58	Arena limosa
28	7.70	0.77	67.72	26.14	6.15	Arena limosa
38	18.49	1.90	39.57	51.16	9.28	Limo arenoso
31	10.64	0.72	51.98	38.84	9.17	Arena limosa
34	26.38	1.94	61.79	25.63	12.58	Arena limosa
25	4.55	0.71	76.72	17.60	5.68	Arena
33	9.17	1.25	84.00	10.34	5.66	Arena
35	9.31	0.13	60.76	31.01	8.23	Arena limosa
36	23.94	0.60	56.82	33.01	10.17	Arena limosa
PZ	23.35	1.71	37.14	50.62	12.24	Limo arenoso
Promedio	16.68	1.42	64.84	27.10	8.07	Arena Limosa
S	8.81	0.85	15.92	13.51	3.50	
Min	0.91	0.13	21.40	0.34	0.29	
Max	43.78	4.09	97.31	62.04	16.56	

Tabla 3. Parámetros químicos y texturales de polvos urbanos de Torreón, Coahuila.



Figura 5. Clasificación textural de los polvos.

Los suelos en la región se ubican en una zona formada hace un millón de años como consecuencia de los procesos de erosión e intemperismo; en este sistema se cuenta con depósitos aluvio-lacustres que colman a valles y bolsones. De hecho, el origen de los suelos en la región esta relacionado con los materiales aluviales transportados por el río Nazas Agua-Naval. En tanto que la sierra de las Noas ubicada al sur de Torreón pertenece al cretácico inferior (130 a 70 millones de años) formada principalmente por lutitas, lutitas arenosas, calizas en estratos delgados a gruesos, caliza arenosa, arenisca y areniscas arcillosas que dan origen a una gran diversidad de suelos (IMTA, 1990). Así, tenemos que en nuestra área de estudio predominan yermosoles (suelos áridos), xerosoles (suelos profundos, de textura arcillosa), fluvisoles (suelos aluviales) y en las formaciones orográficas, los litosoles (suelos pedregosos y rocosos) (INEGI, 1976).

VI.2. Aluminio

VI.2.1. Niveles regionales

La determinación natural de aluminio en la región se realizó en suelos y sedimentos de la presa Francisco Zarco (Estación PZ localizada fuera del radio de influencia directa del complejo o de otra fuente puntual de Pb) y en roca de la Sierra de las Noas (Estación 38 localizada en la Comunidad de El Huarache, a 4.5 km al O del complejo Met-Mex). La concentración de Al en suelo al pie del vaso de la presa fue de 1.4%, mientras que en las capas de 6-10 cm de sedimento bajo el agua de la presa fue de 3%. La roca presentó una concentración de 25975 µg/g.

Por lo que, en función de estos datos, se tiene un valor promedio de Al para la zona regional que es de 23534 μ g/g, es decir, 2.4% (Tabla 4).

Estación	Tipo de	Distancia desde	Aluminio en	Plomo en
	muestra	Met-Mex (km)	μg /g	μg /g
38RO	Roca	4.5	2.6	14.6
PZ	Suelo	45	1.4	35.9
PZ	6-10 cm	44	3.1	35.2
Zona rural	suelo			17.1
Promedio			2.4	25.7
S			0.9	11.4
Min			1.4	14.6
Max			3.1	35.9

Tabla 4. Concentración de Al y Pb en zonas consideradas naturales.

VI.2.2. En polvos urbanos de Torreón

La Figura 6a muestra la variación de los contenidos de AI en polvos de calles del área urbana de Torreón. El AI varió de 28039 a 58129 μ g/g (Estación 4 a 1.27 km al N y 22 a 1.69 km al NE del Complejo Met-Mex, respectivamente) con una media geométrica de 45529±8228 μ g/g. Así también se realizó la cuantificación de AI en polvo de techos de Torreón, el cual osciló de 11941 a 53279 μ g/g con una media geométrica de 36913±9948 μ g/g (Figura 6b). Las estaciones con nivel mínimo y máximo fueron la 35 a 5.41 km al SE y la 19 a 1.84 km al S del complejo metalúrgico Met-Mex, respectivamente.



(A)

(B)



Figura 6. Concentración de Al en polvos urbanos de Torreón, en calle (A) y techos (B), en función de la distancia con el complejo metalúrgico.

VI.3. Plomo total

VI.3.1. Niveles regionales

Con fines de establecer los niveles que pueden ser considerados de referencia de la mineralogía regional, en este estudio se analizaron 4 tipos de muestras de zonas no impactadas. Los suelos recolectados cerca de la presa Francisco Zarco, presentaron concentraciones de 35.9 ± 1.3 µg/g. Los sedimentos de capas profundas (6-10 cm) depositados en la presa Francisco Zarco 29.3 ± 6.1 µg/g. Las muestras de la zona rural adyacente a Torreón 17.1 ± 9.8 µg/g. Finalmente la roca de la Sierra de las Noas (4.5 km O de Met-Mex) presentó una concentración de 15 µg/g. El nivel promedio de estas muestras es de 25.7 µg/g, el cual es considerado el valor regional (Tabla 4).

VI.3.2. En polvos urbanos de Torreón

Las concentraciones de plomo en los polvos de calles varían desde un valor máximo de plomo de 11923 μ g/g a un mínimo de 120 μ g/g para la estación 2 a 0.3 km al Oeste y la estación 25 a 6.89 km al Norte del complejo metalúrgico Met-Mex Peñoles, respectivamente (Figura 7). El Pb en los polvos de techos presentaron un máximo de 13692 μ g/g, y un mínimo de 138 μ g/g para la estación 2 y la estación 33 a 5.34 km al Este del complejo metalúrgico Met-Mex (Figura 8). El polvo urbano recolectado en las calles y en los techos de las casas presentaron el mismo patrón

decreciente en la concentración de Pb conforme se alejan del complejo Metalúrgico Met-Mex Peñoles.

Se realizó un análisis de correlación múltiple entre los contenidos de sedimentos finos, carbono orgánico y carbonatos (Tabla 4), las concentraciones de Al y Pb en los polvos urbanos y la distancia de la estación de colecta al complejo metalúrgico (Tabla 5). Los resultados muestran que no hay ninguna correlación entre la distribución textural, C org, CaCO₃ y Al con la distancia del complejo metalúrgico. La Figura 9 muestra la relación entre las concentraciones de Pb (transformada a logaritmos) en el polvo de calle y la distancia. Las concentraciones del metal tienen una clara tendencia a disminuir conforme las estaciones de colecta se alejan de la planta ($R^2 \ge 0.6167$, P<0.05).

Estación	Distancia de		% CaCO ₃	% C ora.	Alumino en	Plomo en
	Met-Mex	Finos		/* - 0.9.	μg /g	μg /g
2	0.30	20.2	27.90	3.20		12188.4747
3	0.40	45.8	14.14	1.18	43826	1108.7939
8	0.56	3.6	21.45	0.55	45210	680.936118
1	0.57	30.7	20.50	1.87	40642	2948.94862
11	0.65	21.5	23.26	2.53	39650	1810.27363
5	0.89	43.1	18.41	2.37	53842	1827.45561
13	0.93	29.4	12.70	1.39	54558	873.227084
6	1.07	42.7	13.06	1.28	47427	8588.82953
10	1.09	28.9	19.71	1.01	37863	3647.02913
9	1.17	46.2	4.46	1.36	54752	649.476067
7	1.23	31.2	11.13	1.17	50249	845.877001
4	1.27	42.2	10.82	2.05	28039	218.978525
12	1.44	10.6	5.20	0.20	48032	170.484957
15	1.58	44.0	9.53	1.80	51572	518.715248
18Ab	1.62	54.0	15.89	0.45	47446	403.872539
18Ar	1.62	44.8	15.52	0.41	48466	973.918636
22	1.69	78.6	17.46	4.09	58129	232.685174
19	1.84	44.2	27.85	0.87	51007	476.275407
17	2.12	46.6	28.09	0.93	28136	253.899896
20	2.28	34.9	26.47	1.68	31384	500.128862
14	2.33	39.0	11.74	2.05	50080	325.665644
16	2.41	33.3	27.98	2.76	29231	644.852142
21	2.68	41.3	14.28	0.47	40289	139.976693
24	2.86	18.5	43.78	1.45	54813	329.168049
23	3.18	14.2	10.29	0.98	36923	197.481918
27	3.59	35.7	17.78	1.16	50182	223.54889
29	3.59	20.1	17.76	2.19	49998	382.231882
26	3.85	2.7	0.91	0.72	49193	496.971604
32	4.05	26.3	21.15	1.70	45390	205.264076
30	4.11	47.9	6.90	0.91	50684	180.855361
28	4.24	32.3	7.70	0.77	53680	155.243858
38	4.50	60.4	18.49	1.90	21045	125.01234
31	4.58	48.0	10.64	0.72	47521	145.79083
34	4.79	38.2	26.38	1.94	35546	220.725217
25	4.89	23.3	4.55	0.71	56294	150.06027
33	5.34	16.0	9.17	1.25	38011	214.884203
35	5.41	39.2	9.31	0.13	49821	146.581337
36	6.38	43.2	23.94	0.60	41168	120.21737

Tabla 5. Concentración de aluminio y plomo en polvos urbanos de Torreón.



Figura 7. Concentración de Pb en polvos de calles del área urbana de Torreón en función de la distancia con el complejo metalúrgico.



Figura 8. Concentración de Pb en polvos de techos del área urbana de Torreón en función de la distancia con el complejo metalúrgico.



Figura 9. Concentración de Pb en escala logarítmica en polvos de calles del área urbana de Torreón en función de la distancia con el complejo metalúrgico.

La Figuras 10 y 11 muestran los mapas de distribución de isolíneas de Pb en polvos de calles y techos en el área estudiada. Los mapas ilustran claramente el incremento de la concentración de Pb en ambos tipos de polvos urbanos en las estaciones alrededor del complejo metalúrgico y que el área de influencia de emisión es hasta los 2 km. Particularmente, en el radio 0-0.4 km las mayores concentraciones se encuentran hacia el Oeste de la planta. En el radio de 0.4 a 0.8 km, el Pb se concentra significativamente hacia el Suroeste, con menores concentraciones al lado Norte, Noreste y Este. Las concentraciones van descendiendo en los radios 0.8-1.2 km, 1.2. a 1.6 km y así sucesivamente.

En las distancias mayores a 2 km la disminución es menor oscilando entre 120 y 731 μ g/g para los polvos de calles, pero significativamente más baja a las encontradas en estaciones a un radio <1.2 km. En tanto que para los polvos de techos está menor disminución se presentó a partir el 3er km, mostrando un comportamiento también relativamente constante (138-783 μ g/g), pero significativamente menor a la encontrada en el radio <2 km. Las estaciones localizadas a >5 km, principalmente al Norte, Noreste y Este del complejo metalúrgico presentaron las concentraciones significativamente mas bajas de Pb en el polvo de techos (<200 μ g/g), igual al comportamiento en los polvos de calles pero a radios >4 km en el mismo sentido. Sin embargo, ninguna de las muestras

analizadas en el área urbana de Torreón tiene concentraciones comparables a las naturales de la región que oscilan en el rango de 15 a 37.2 μ g/g para los suelos y sedimentos de la PZ y de la roca de la Sierra de las Noas.



Figura 10. Mapas de distribución de isolíneas de Pb en polvos de calles del área urbana de Torreón.



Figura 11. Mapas de distribución de isolínea de Pb en polvos de techos del área urbana de Torreón.

VI.4. Asociación del plomo en las diferentes fases geoquímicas

La distribución de fases en las muestras de acuerdo con la técnica de extracción selectiva aplicada en este estudio (modificada de Tessier et al., 1979), se describen a continuación.

Fase 1:

Los valores naturales de Pb para la F1 fueron de 9.2 µg/g para los suelos de la PZ, 7 μ g/g para los sedimentos de capas profundas (6-10 cm) de la PZ, 7 μ g/g para la roca de la estación 38 en la Sierra de las Noas y de 6.7 µg/g para el suelo en la misma estación (Figura 12). En los polvos de calles (Figura 13), la fase 1 presentó un valor promedio de 10.2 \pm 4.7 µg/g oscilando entre 7.3 µg/g (estación 20 a 2.28 km al Sureste del complejo metalúrgico) hasta 34.5 µg/g (estación 6 a 1.07 km al Oeste del complejo metalúrgico). En los polvos de techos (Figura 14), la fase 1 presentó un valor promedio de $9.1 \pm 2.5 \,\mu$ g/g oscilando desde 7 μ g/g (estaciones 33 a 5.34 km al Este) hasta 16.9 μ g/g (estación 21 a 2.68 al Este). La mayoría de las estaciones con los más bajos contenidos de Pb en F1 (8.2±0.5 µg/g) se encuentra en un radio mayor a los 3 km y las altas (11.2±7.4 µg/g) en un radio menor a los 3 km para los polvos de calles y en tanto que para los polvos de techo las concentraciones de Pb en la F1 (8.0 \pm 1.5 μ g/g) también se encuentran en un radio mayor a los 3 km y las altas $(9.8\pm2.8 \mu g/g)$ en un radio de menor a los 3 km, con respecto al complejo metalúrgico.



Figura 12. Distribución de Pb en las diferentes fases geoquímicas en las muestras de polvos de áreas naturales.



Figura 13. Distribución de Pb en sus diferentes fases geoquímicas en polvos de calles del área urbana de Torreón.



Figura 14. Distribución de Pb en sus diferentes fases geoquímicas en polvos de techos del área urbana de Torreón.

Fase 2:

Para la F2 o carbonatada los valores naturales de Pb fueron de 10.6 μ g/g para los suelos de la PZ, 11 μ g/g para los sedimentos de capas profundas (6-10 cm) de la PZ, 3 μ g/g para la roca de la estación 38 en la Sierra de las Noas y de 41 μ g/g para el suelo en la misma estación. Los polvos de calle tuvieron un valor mínimo de 18 μ g/g para la estación 36 y un máximo de 4846 μ g/g para la estación 6, localizadas a 6.38 al Este y 1.07 km al Oeste, respectivamente. La media geométrica fue de 380±879 μ g/g. Los valores más bajos (81±79 μ g/g) se presentaron en radios superiores a 1.2 km y los valores mas altos (1188±1441 μ g/g) en el radio menores a 1.2 km. En lo que respecta a los polvos de techo, el Pb en la Fase 2 tiene un valor mínimo de 23 μ g/g para la estación 33 y como valor máximo de 5373 μ g/g para la estación 2 ubicados a 5.34 km al Este y 0.3 km al Oeste, respectivamente. La media geométrica fue de 735±1,125 μ g/g. Los valores mas bajos (81±51 μ g/g) se presentaron en radios mayores a los 4 km, en tanto que los valores mas altos (953±1227 μ g/g) en el radio menor a los 4 km.

Fase 3:

El plomo asociado a los oxihidróxidos de Fe y Mn o Fase 3 en las muestras con niveles naturales de Pb fueron de 3.6 μ g/g para los suelos de la PZ, 4 μ g/g para los sedimentos de capas profundas (6-10 cm) de la PZ, 4 μ g/g para la roca de la estación 38 en la Sierra de las Noas y de 17.7 μ g/g para el suelo en la misma estación. En lo que respecta a los polvos de calles, estos tienen una concentración mínima de 3 μ g/g para la estación 31 (4.58 km al Sureste del complejo

metalúrgico) y un máximo 5226 μ g/g para la estación 2 (0.3 km al Oeste), con una media geométrica de 379±932 μ g/g. Los valores más bajos (41±34 μ g/g) se encontraron en un radio >3 km en tanto que los más altos (557±1055 μ g/g) en el radio menores a los 3 km. En tanto que para el polvo de techos el Pb en la Fase 3 osciló de 24 μ g/g (Estación 25, a 4.89 km al N del complejo metalúrgico) a 5296 μ g/g (Estación 2) con una media geométrica de 989±1447 μ g/g. Los valores más bajos (78±41 μ g/g) y más altos (1536±1604 μ g/g) tuvieron el mismo comportamiento que los polvos de calles.

Fase 4:

Los niveles naturales de Pb incorporado a la materia orgánica y/o sulfuros (Fase 4) fueron de 1.4 μ g/g para los suelos de la PZ, 1 μ g/g para los sedimentos de capas profundas (6-10 cm) de la PZ, de 2.5 μ g/g para el suelo de 38 la estación en la Sierra de las Noas. No se detectó Pb-F4 en la roca de la Sierra de las Noas. En lo referente al polvo de calles se tiene como valor mínimo 1.8 μ g/g para la estación 31 y como valor máximo 510 μ g/g para la estación 2. Tales estaciones se encuentra a 4.58 km al Sureste y 0.3 km al Oeste, respectivamente. Los valores más bajos (8.6±9.3 μ g/g) se presentaron en un radio superior a los 1.2 km, en tanto que los más altos (109±155 μ g/g) se presentaron en el radio menor a los 1.2 km. La concentración geométrica media fue de 35.6±89.7 μ g/g. En los polvos de techos, el Pb asociado a la Fase 4 tuvo un valor mínimo de 3 μ g/g (Estación 25) y un valor máximo 789 μ g/g (Estación 8), ubicadas a 4.89 km al Norte y 0.56 km al Suroeste del complejo metalúrgico, respectivamente. Los valores más bajos

(6.7±4.6 μ g/g) se registraron en un radio mayor a los 3 km, mientras que los valores mas altos (159±203 μ g/g) se registraron en el radio menor a los 3 km.

Fase 5:

Finalmente en las fracción residual las concentraciones de Pb en muestras con niveles naturales fueron de 11.6 μ g/g para los suelos de la PZ, 8 μ g/g para los sedimentos de capas profundas (6-10 cm) de la PZ, 3 μ g/g para la roca de la estación 38 en la Sierra de las Noas y de 57.2 μ g/g para el suelo en la estación 38. Los polvos de calles varían de 58 μ g/g (Estación 4) y 4563 μ g/g (Estación 2) ubicadas a 1.27 km al Norte y 0.3 km al Oeste, respectivamente, con una media geométrica de 363±774 μ g/g. Los valores más bajos (110±30 μ g/g) se presentaron en un radio mayor a los 3 km, en tanto que los más altos (500±109 μ g/g) en un radio menor a los 3 km. En los polvos de techo el valor mínimo fue de 74 μ g/g (Estación 36) y máximo de 3774 μ g/g (Estación 2), con una media geométrica de 584±865 μ g/g. Los valores más bajos (110±35 μ g/g) y más altos (868±996 μ g/g) se registraron en radios iguales a los polvos de calles.

VI.5. Factor de enriquecimiento

Empleando el Al como elemento normalizador y tomando las concentraciones de referencia para la corteza terrestre mundial de Martin y Whitfield (1983), de 35 µg/g para Pb y 71 % para Al, así como los valores naturales de la región de 25.7 µg/g para Pb y 23534 para Al, se determinó el Factor de Enriquecimiento (FE) del Pb para los polvos de calles (Tabla 6) y los polvos de los techos (Tabla 7). De acuerdo a los resultados tomando los valores de referencia Martin y Whitfield

(1983), se observó una gran variabilidad para los polvos de las calles desde un FE=4 para la estación 25 (4.89 km al Norte del complejo metalúrgico) hasta un valor máximo de 1616 en la estación 2 (a 0.3 km al Oeste del complejo metalúrgico). Mientras que usando los valores de referencia de la región, los valores oscilaron desde 2 hasta 729 para las mismas estaciones. En lo que se refiere al FE en polvos de techo, también se observó una enorme variación desde un FE=8 para estación 36 (6.38 km al Este del complejo metalúrgico) hasta un valor máximo de 1,063 en la estación 2 (a 0.3 km al Oeste del complejo metalúrgico), y de 4 a 480 para las mismas estaciones, respectivamente. Por otro lado, en las muestras naturales de la estación 38 y la PZ (áreas no impactadas) se observa un FE=1 para la Roca de la estación 38, un FE=2 para el núcleo (6-10 cm) de la estación PZ y un FE=6 para el suelo de la misma estación, usando los valores de referencia de Martin y Whitfield (1983).

VI.6. Perfil de suelos y de núcleo sedimentario

Los resultados del perfil de suelos recolectado en la estación 3 en el Tec-Laguna, a un costado de la planta Met-Mex (0.4 km al Este), se presentan en la Figura 15. Las concentraciones variaron de 1,046 a 3,094 µg/g, con máximos encontrados en las profundidades 20-25 cm y mínimos en las capas mas profundas (>30 cm) y en las superficiales (0-3 cm). Esto es un indicativo de que la emisión de Pb ha variado en el tiempo, relacionado probablemente con los volúmenes de producción de minerales procesados y con los programas de control ambiental implementados por parte del complejo metalúrgico.

Tabla 6. Factor de Enriquecimiento del Pb en polvos de calles en Torreón, Coahuila.

Fotopión	Dist. desde	Alumino en	Plomo en	FE		
Estacion	Met-Mex (km)	μg /g	μg /g	Corteza terrestre ¹	Reginoal	
2	0.30	15981	11923	1616	729	
3	0.40	43826	1192	69	31	
8	0.56	45210	551	25	11	
1	0.57	40642	3273	169	76	
11	0.65	39650	3061	159	72	
5	0.89	53842	1593	60	27	
13	0.93	54558	929	35	16	
6	1.07	47427	8701	415	188	
10	1.09	37863	3482	201	91	
9	1.17	54752	634	23	11	
7	1.23	50249	920	39	17	
4	1.27	28039	227	16	7	
12	1.44	48032	155	7	3	
15	1.58	51572	477	19	8	
18Ab	1.62	47446	422	18	8	
18Ar	1.80	48466	1087	46	21	
22	1.69	58129	176	6	3	
19	1.84	51007	443	18	8	
17	2.12	28136	267	19	9	
20	2.28	31384	557	36	16	
14	2.33	50080	331	13	6	
16	2.41	29231	731	51	23	
21	2.68	40289	99	5	2	
24	2.86	54813	162	6	3	
23	3.18	36923	316	17	8	
27	3.59	50182	191	8	3	
29	3.59	49998	203	8	4	
26	3.85	49193	428	18	8	
32	4.05	45390	183	8	4	
30	4.11	50684	167	7	3	
28	4.24	53680	195	7	3	
31	4.58	47521	154	7	3	
34	4.79	35546	175	10	4	
25	4.89	56294	120	4	2	
33	5.34	38011	200	11	5	
35	5.41	49821	157	6	3	
36	6.38	41168	151	9	4	
Promedio		44731	1190	86	39	
S		9456	2402	270	122	
Min		15981	99	4	2	
Max		58129	11923	1616	729	
¹ Martin y Whitfield, 1983.						

Fotosián	Dist. desde	Alumino en	Plomo en	FE	
Estacion	Met-Mex (km)	μg /g	μg /g	Corteza terrestre ¹	Regional
2	0.30	31974	13692	1063	480
3	0.40	19897	5324	753	340
8	0.56	47164	8016	345	156
1	0.57	72415	9111	248	112
11	0.65	22831	6967	661	298
5	0.89	35105	2778	161	72
13	0.93	43988	1617	88	40
10	1.09	39385	3719	190	86
9	1.17	42925	3772	178	80
7	1.23	36323	8542	479	216
4	1.27	108916	862	16	7
12	1.44	31528	1041	67	30
15	1.58	43125	1039	49	22
22	1.69	42823	897	42	19
19	1.84	53279	2090	80	36
20	2.28	35427	657	38	17
14	2.33	43317	680	33	15
16	2.41	38549	1855	98	44
21	2.68	40990	998	49	22
24	2.86	27743	695	51	23
23	3.18	41739	458	22	10
27	3.59	40986	504	25	11
29	3.59	46560	328	14	6
26	3.85	28210	783	91	41
32	4.05	36623	408	23	10
28	4.24	37340	348	19	9
31	4.58	36544	481	27	12
34	4.79	39970	256	13	6
25	4.89	50789	214	9	4
33	5.34	14128	138	20	9
35	5.41	11941	222	38	17
36	6.38	46199	178	8	4
Promedio		40273	2458	156	70
S		16995	3338	248	112
Min		11941	138	8	4
Max		108916	13692	1063	480

Tabla 7. Factor de Enriquecimiento del Pb en polvos de techos en Torreón, Coahuila.

¹ Martin y Whitfield, 1983.



Figura 15. Variación del Pb con la profundidad en la estación 3 del Tec-Laguna.

La distribución del Pb en las diferentes fases geoquímicas se presenta también en la Figura 16. Como ocurrió con las muestras de polvos, la Fase 1 mostró los niveles más bajos de Pb oscilando entre 8 y 11 µg/g con un promedio de 9.3±1.3µg/g, mostrando un perfil constante, la F2 presentó la mayor variación oscilando de 115 μ g/g hasta 1232 μ g/g con un promedio de 640±356 μ g/g. Las concentraciones más altas (1232 µg/g) fueron observadas en la profundidad de 16-24 cm y las más bajas (115 μg/g) en 2-4 cm. Respecto a la F3 la variación también fue alta, presentando valores desde 200 µg/g hasta 749 µg/g, con una media de geométrica de 492±229. Los valores más altos (749 y 707 µg/g) se registraron en las profundidades de 2-4 cm y 11-16 cm respectivamente, en tanto que los más bajos (200 y 256 μ g/g) en la superficie (0-2 cm) y las profundidades 24-33 cm respectivamente. En lo que se refiere a la F4 ésta al igual que la F1 presenta valores muy bajos, oscilando entre 7 y 44 μ g/g, con una media de 20±13 μ g/g, con los valores más altos (44 μ g/g) en la profundidad de 16-24 cm y los más bajos (7 μ g/g) en la superficie (0-2 cm). El Pb en la F5 presenta valores que van desde 146 µg/g hasta 774 µg/g con un promedio de 435±192 µg/g, presentando los valores más altos (774 μ g/g) en la profundidad de 16-24 cm y los más bajos $(146 \mu g/g)$ en la profundidad de 2-4 cm.

Así también, fue analizado un núcleo sedimentario de la presa Francisco Zarco (a 45 km al SO de Torreón), para observar el comportamiento de la concentración de Pb en los últimos años en un área no impactada (Figura 17). En este núcleo los niveles oscilaron de 25 a 45 μg/g con una media geométrica de 34.4±8.9μg/g, con

una clara tendencia a incrementarse desde las capas más profundas hasta las capas sub-superficiales (1-3 cm, 41-45 μ g/g). En las capas de sedimento depositado más recientemente se observa un incremento (49 μ g/g), casi 2 veces mayor a los niveles de las capas más profunda de 26 μ g/g (8-10 cm).

La distribución del Pb en las diferentes fases geoquímicas se presenta también en la Figura 18. Como ocurrió con las muestras de polvo y suelos, la Fase 1 y la Fase 4 mostraron los niveles más bajos de Pb, oscilando en la F1 de 6 μ g/g a 7.2 μ g/g con una media geométrica de 6.4 \pm 0.4 μ g/g con un perfil muy constante. La F2 presentó valores que van desde 9.5 hasta 14.7 μ g/g, con un valor promedio de 12 \pm 1.9 μ g/g, presentando los valores más altos (>11.2 μ g/g) en las capas superficiales de 0-6 cm y profundas 8-10 cm y los valores más bajos (<9.5 μ g/g) en la sección de 6-8 cm. Para la F3 los valores de Pb oscilaron entre 2.8 y 9.9 μ g/g (6.0 \pm 3.1 μ g/g) con los valores más altos (>6.4 μ g/g) en las capas superficiales de 0-6 cm y los más bajos (<2.8 μ g/g) en las capas superficiales de 0-6 cm y los más bajos (<2.8 μ g/g) en las capas superficiales de 0-6 cm y los más bajos (<2.8 μ g/g) en las capas superficiales de 0-6 cm y los más bajos (<2.8 μ g/g) en las capas superficiales de 0-6 cm y los más bajos (<2.8 μ g/g) en las capas más profundas 6-10 cm. En lo que respecta a la F4 los valores oscilan entre 0.7 y 2.9 μ g/g, con un valor promedio de 1.6 \pm 0.9 μ g/g relativamente constante en todo el perfil. Finalmente la F5, la cual presentó valores desde 3.5 a 14.2 μ g/g, se incrementó desde las capas profundas hacia la superficie.


Figura 16. Figura 15. Distribución de Pb en sus diferentes fases geoquímicas en el perfil del suelo de la estación 3 del Tec-Laguna.



Figura 17. Perfil de la concentración de Pb en la Presa Francisco Zarco (PZ) como un área no impactada.



Figura 18. Perfil de la distribución del Pb en las diferentes fases geoquímicas en la Presa Francisco Zarco (PZ) como un área no impactada.

VI.7. Composición isotópica de Pb

Un total de 81 muestras de polvos urbanos (calles y techos), suelos y sedimentos, así como la roca representativa de la geología de la región fueron analizadas para isótopos estables de Pb (²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb). En este estudio, todas las relaciones isotópicas del Pb fueron determinadas (por ejemplo, ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, etc.). Sin embargo, dado que las normalizaciones con ²⁰⁶Pb o ²⁰⁷Pb son las más empleadas en estudios ambientales (Faure, 1986), solo se presentan las relaciones Pb²⁰⁴/²⁰⁷Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb (Anexo II). Al lado de los valores aparece indicado el equipo empleado para su análisis, todas las muestras que indican que fueron analizadas por el Neptune fueron también analizadas en el Element.

Las composiciones isotópicas en función de la distancia variaron dentro de un estrecho margen, desde mínimos de 0.0530 a máximos de 0.0723 en la relación ²⁰⁴Pb/²⁰⁷Pb, los cuales presentaron una media geométrica de 0.0639 y una desviación de 0.0023. Los valores máximos se presentaron en las muestras de polvos de techos de la estación 1 y 10 en la fracción total. En tanto que los valores mínimos se presentaron en el núcleo de la estación 3 (Tecnológico La Laguna, a 400 m al este del complejo metalúrgico) en las muestras de Fase 1. La relación isotópica ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb oscilo entre 1.1916 como valor mínimo y 1.2352 como valor máximo, con una media de 1.2016 y desviación de 0.0026. Los valores máximos se registraron para los polvos de calles de la estación 38, la cual fue la de mayor

valor, en tanto que los valores mínimos fueron para las muestras de polvos de calles de la estación 11 en su fracción total y en sus Fases 2, 3, 4 y 5. Finalmente para la relación isotópica de ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb sus valores fueron desde 2.4549 hasta 2.4795 con una media geométrica de 2.4683 y una desviación de 0.0041, los valores mayores fueron encontrados en la muestra superficial del núcleo de la estación 3 en su Fase 1 y en la muestra de polvo de techos de la estación 10 en su fracción total, en tanto que sus valores mínimos se encontraron en las muestras debajo de la superficie del núcleo de la estación 3 en su frases 4 y 5. Las variaciones de las tres relaciones isotópicas fueron relativamente bajas, sin embargo, la muestra que presentó mayor variación fue la muestra de Roca de El Huarache (38RO) con un valor de 1.2352 para la ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb.

VII. DISCUSION

Las emisiones atmosféricas de los complejos metalúrgicos, que incluyen la fundición y refinamiento de metales preciosos (oro y plata) y otros de uso industrial (ejem. cadmio, cobre, plomo y zinc), constituyen hoy en día la principal fuente de contaminación de metales al aire, sedimentos y ambientes acuáticos a nivel mundial (Landrigan et al., 1975; Roels et al., 1980; Nriagu y Pacyna, 1988; McMichael et al., 1985; WHO, 1989; Baghurst et al., 1992; Diaz-Barriga et al., 1997; Romieu et al., 1997; Benin et al., 1999). Esto ha sido particularmente evidenciado en algunas ciudades con industria metalúrgica en México (Diaz-Barriga, et al., 1997; Benin et al., 1999; Vargas et al., 2001; Albalak et al., 2003).

VII.1. Parámetros químicos y texturales de los polvos urbanos

Se observa una gran variabilidad en los resultados de carbonatos teniendo una concentración media de 16.68±8.81% y esto se ve reflejado claramente por el tipo de suelos existentes en la comarca lagunera la cual esta formada principalmente por lutitas, lutitas arenosas, calizas en extractos delgados a gruesos, caliza arenosa, arenisca y areniscas arcillosas (IMTA, 1990), lo cual da origen a una gran diversidad de suelos. En lo que se refiere al C_{org} los valores presentes son relativamente bajos con una media de 1.42±0.85% lo cual refleja claramente la aridez de la región y que no permite la formación abundante de material orgánico sobre el suelo. En lo que respecta a las características texturales del suelo (Sheppard, 1954), las muestras pertenecieron claramente al grupo de arenas limosas (65.8%) y arenas (26.3%) y con solo un 7.9% a limo arenoso (Figura 5), esto como consecuencia de los procesos de erosión e intemperismo de rocas,

depósitos aluvio-lacustres (IMTA, 1990) principalmente por el rió Naza-Agua Naval, siendo de suma importancia debido a que los metales tienden a adherirse mayormente a los suelos limoarcillosos debido a su alta relación superficie-volumen (Loring y Rantala, 1977).

VII.2. Contenido regional de aluminio y plomo

La determinación natural de aluminio en la región tiene un valor promedio de 23534 μ g/g (Tabla 4). Presentando valores por debajo de los 71000 μ g/g establecido por Martin y Whitfield (1983) como valor promedio el suelo a nivel global. En lo que se refiere al plomo el nivel promedio es de 25.7 μ g/g, el cual es considerado el valor regional en la zona (Tabla 4), valor por debajo de los 35 μ g/g establecido por Martin y Whitfield (1983). Estos contenidos regionales son los valores que caracterizan a la región lagunera y que sirven de base para la determinación de los factores de enriquecimiento en los puntos muestreados.

VII.3. Concentración de Pb vs distancia

Para un contaminante depositado atmosféricamente y emitido de una fuente puntual, puede esperarse una relación inversa entre la distancia y la concentración, con alguna modificación del patrón producida por los vientos predominantes (NSF, 1977). En este estudio una significante correlación fue obtenida entre las concentraciones de Pb y la distancia a Met-Mex. La influencia mayor se observó en un radio menor a 3 km. Comparativamente con lo encontrado por Benin et al. (1999), la correlación fue menor (r^2 de 0.26 a 0.24), lo

cual puede ser el resultado de la perturbación de los suelos debido a actividades humanas o procesos naturales. Las acciones implementadas por el Programa de Remediación de Peñoles que incluyó la remoción y/o sustitución de suelos contaminados por limpios, la limpieza continua de las áreas urbanas alrededor de la planta, y otras actividades comunes como las excavaciones y movimientos de tierra, han provocado que se haga menos evidente la relación entre la concentración del metal y la distancia con la fuente emisora. Además de la influencia que los procesos naturales tienen sobre la re-distribución del metal. Tales procesos incluyen la erosión de suelos, re-distribución y depósito de suelos por la acción del viento y del agua, lo cual produce importantes perturbaciones acentuados por el clima árido, la falta de vegetación y por los frecuentes eventos de tolvaneras.

Mediante el análisis vectorial de los datos de velocidad y dirección de vientos en la región durante Abril del 2005 a Abril del 2006, periodo en que se realizó este estudio, se observan dos modelos de distribución de fuerzas eólicas. Empleando sólo los datos de predominancia regulares de vientos (Figura 19), se observa que las resultantes mensuales más grandes son para los meses de mayo, junio, julio, agosto, septiembre y octubre del 2005; con dirección O para agosto, S para mayo y SO para el resto de los meses. Estos resultados muestran el patrón de concentración de Pb alrededor del complejo metalúrgico, reflejando claramente el efecto de los vientos regulares, los cuales vienen principalmente del Noroeste, así como del Norte y Este, además de otros factores tales como la transportación y la distribución de los minerales dentro del complejo. Benin et al. (1999) y Dirección

General de Ecología del Estado de Coahuila (Valdez Perezgasga y Cabrera Morales, 1999), reportaron también que aunque las altas concentraciones de Pb se encontraban en todas direcciones, las estaciones con los niveles más elevados se localizan hacia el lado Suroeste y Norte en ambos estudios. Sin embargo, haciéndo nuevamente el análisis vectorial de los datos de velocidad y dirección de vientos, pero para los registros más altos, considerando los valores superiores al valor promedio de vientos más 2 desviaciones estándar (el promedio fue de 11.5±6.3 km/h, por lo que los valores para el nuevo calculo vectorial deben de ser igual o superior a 24 km/h); en la Figura 20 se muestra como las resultantes de las direcciones de los vientos son relativamente un poco mas homogéneas hacia los 4 puntos cardinales, siendo los mayores hacia el Norte y Noroeste; sin embargo, esto no se ve reflejado en la concentración de Pb hacia esta zona, lo cual se puede atribuir a que el número de días ventosos no tienen tanto peso respecto a los vientos regulares.

Comparativamente con los resultados en este estudio y los reportados por Benin y la Dirección General de Ecología del Estado de Coahuila, se observa una tendencia a la disminución de las concentraciones de Pb. De acuerdo con los resultados de Benin et al. (1999), en 1995 las muestras de polvos de calles localizadas dentro de un radio de 3.2 km del sitio industrial, mostraron una concentración media de 2448 µg/g (IQR: 179-4884 µg/g) con un percentil 95 de 13231 µg/g. De acuerdo a los resultados de los dos estudios reportados y de este trabajo, el nivel de contaminación para el plomo y otros metales estuvo inversamente relacionado con la distancia a partir de la refinería de metales,

implicando a la planta Met-Mex como la fuente de contaminación. En 1999, la Dirección General de Ecología del Estado de Coahuila (Valdez Perezgasga y Cabrera Morales, 1999) encontraron los siguientes niveles de plomo: 3121-43966 μ g/g, 1423-32152 μ g/g, 814-3649 μ g/g, y 357-2349 μ g/g dentro de un radio de 0.4, 0.8, 1.2 y 1.6 km (Tabla 9).



Figura 19. Distribución de fuerzas eólicas empleando solo datos de predominancia regular de vientos (Abril del 2005 a Abril del 2006).



Figura 20. Distribución de fuerzas eólicas empleando los vientos mas fuertes (Abril del 2005 a Abril del 2006).

Tabla 9. Concentración de Pb de la Dirección General de Ecología del Estado de Coahuila tomadas en círculos concéntricos tomando como centro a la empresa Met-Mex Peñoles (Marzo 1999).

Plomo							
Punto	Distancia de la planta (metros)						
Cardinal	400	800	1200	1600			
N	34947	2572	814	357			
NE	3212	6110	2978	997			
E	4422	2806	3649	1546			
SE	6873	1423	1820	814			
S	3121	32152	3223	2349			
SO	43966	5221	1515	651			
0	31009	3721	1810	1241			
NO	2918	3182	1495	824			
Concentración de Pb en μg/g							

El patrón de distribución de Pb en los mapas de isolineas muestran una disminución en sus concentraciones en los polvos urbanos alrededor de la metalúrgica, los cuales han disminuido a cerca de la mitad respecto a las concentraciones de 1995 y 1999 (Figura 21). Tales disminuciones en los niveles de Pb en la zona urbana alrededor del complejo, son el resultado del Programa de Remediación y de Limpieza continua implementado por Met-Mex. Sin embargo, aunque los niveles de Pb en el polvo urbano han disminuido significativamente, aun se encuentran muy por encima de los considerados naturales para la región evidenciado por FE>10, a partir del cual se considera altamente enriquecido y confirma que una fuente alterna del tipo antropogénica ha contribuido firmemente a la concentración del elemento (Moyers et al., 1977). Además, que los niveles de

Pb en un radio <2 km están muy por encima de los sitios considerados niveles restaurados por USEPA de 250 µg/g (EPA, 1997) (Cleanup goals for Superfund sites under the Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act, CERCLA) y por encima de los niveles potenciales dañinos para la salud de la población, en particular de niños (500-1000 ppm; ATSDR, 1988).

VII.4. Emisión de Pb: Caso peñoles

Torreón, con una población de aproximadamente 530,000 personas (INEGI, 2001), cuenta con una fundidora de Plata-Zinc-Plomo-Cadmio, Met-Mex Peñoles, ubicada en Torreón desde 1902. Met-Mex es el complejo metalúrgico más importante a nivel nacional y la más grande de Latinoamérica, así como el cuarto más grande complejo metalúrgico de compuestos no ferrosos y la refinería con mayor producción de plata y bismuto a nivel mundial. Este complejo representa la principal fuente de empleos directos e indirectos y de ingresos para la población local, pero también la principal fuente de contaminación del ambiente y de la salud de los pobladores (Albert y Badillo, 1991; Benin et al., 1999; Valdez Perezgasga y Cabrera-Morales, 1999 y referencias incluidas; García-Vargas et al., 2001).



Figura 21. Mapa de distribución de isolíneas de Pb de los datos de Benin (1995), Dirección General de Ecología del Estado de Coahuila (1999) y el ICMyL-UNAM (2005-2006) del área urbana de Torreón.

Basados en los factores de emisión de Pb para industrias fundidoras, reportados en la literatura y de acuerdo a los volúmenes de producción de Met-Mex previos a la aplicación del Programa de Remediación y Reducción de contaminantes a mediados de 1999, calculamos que la planta estuvo emitiendo entre 32.70 y 108.9 toneladas de Pb al ambiente por año (basada en la producción entre 1990 y principios de 1999), contabilizando un volumen total de 930.5 Ton para ese periodo (Figura 22). Estas cantidades son menores a las reportadas para la planta ASARCO en el Paso Texas en periodo mas corto, cuyas emisiones de Pb en el material particulado fueron de 1116 toneladas de Pb entre 1969 y 1971 (CDC, 1997).

VII.5. Emisiones actuales de Pb por Met-Mex

Este complejo industrial contiene una fundidora de plomo (con una capacidad de 180,000 ton/año de bullion de plomo); una refinería de plomo-plata (80 y 1.2 millones de onzas/año de plata y oro respectivamente, y 2000 ton/año de bismuto); una refinería electrolítica (220,000 ton/año de zinc); planta de aleación (130,000 y 50,000 ton/año de zinc y plomo, respectivamente); y otras plantas para producir cadmio, ácido sulfúrico, dióxido de sulfuro líquido y sulfatos de metales (Peñoles, 2002). Durante los últimos años (1996-2002), la producción de plomo y zinc refinado promedia 160,000 y 200,000 ton por año, respectivamente (Peñoles, 2003).



Figura 22. Producción anual de plomo por Met-Mex e inventario de emisiones de Pb estimadas en función de dos escenarios: *E1: Escenario 1 con factores de emisión limitado y abatido de 615 y 98 kg/Ton de Pb (Inco, 1998); *E2: Escenario 2 con factores de emisión limitado y abatido de 500 y 150 kg/Ton de Pb (Pacyna, 2000).

Considerando los factores de emisión abatido y limitado de contaminantes de industrias con controles estrictos para la emisión de contaminantes, oscilando entre 615 y 98 kg/Ton (Inco, 1998) y 500 y 150 kg/Ton (Pacyna. 2000) de Pb y considerando los volúmenes de producción, estimamos una emisión de 16.7 toneladas de Pb por año desde 1999 al 2006 según Inco (1998), en tanto que una emisión de 23.6 toneladas de Pb por año desde 1999 al 2006 según Pacyna (2000). Estas tasas de emisión son 6 y 3.4 veces menores a las estimadas para antes de 1999, lo cual se ve reflejado en los niveles Pb ambiental (Figura 22).

VII.6. Asociación geoquímica del Pb

El determinar la distribución del Pb en las diferentes fracciones geoquímicas es de enorme importancia ambiental, ya que de ello depende su movilidad y biodisponibilidad (Jenne y Luoma, 1977; Förstner, 1993; Prusty et al., 1994; Buatier et al., 2001; Pagnanelli et al., 2004). El fraccionamiento del Pb está influenciado por la naturaleza del mineral que le dió origen, por las características del suelo o sedimentos donde se acumula (mineralogía y textura), por factores ambientales (pH y Eh y otros factores externos como el clima temperatura y humedad), y por procesos industriales y/o biogeoquímicos a los que el elemento fue sometido (Rosental et al., 1986; Novotny, 1995; Alloway, 1995; Usero, et al., 1997; Sauquillo et al., 2003).

La producción de Ag, Zn, Cd, y Pb en México se deriva de minerales sulfurosos (INEGI, 2001). Met-Mex, el principal productor de Ag a nivel mundial y uno de los principales de Pb, Cd y Zn de México y del mundo, también basa su producción en

el procesamiento de minerales sulfurosos. De acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, las formas de emisión del Pb procesando minerales sulfurosos es en la forma de galena (PbS), anglesita (PbSO₄) y platnerita (PbO) (EPA, 1986). Aunque no se conoce claramente qué cambios ocurren en la composición química del Pb en la atmósfera y durante su depósito, se sabe que parte del Pb atmosférico puede ser transformado como cerusita (PbCO₃) (EPA, 1986). Estos minerales han sido encontrados en otros distritos mineros y sitios impactados por emisiones de fundidoras de Pb proveniente de minerales sulfurosos (e.g. Davis et al., 1992; Chlopecka et al., 1996; Lee et al., 1997). Por tanto, aunque es necesaria la realización de estudios de difracción de rayos X para determinar los minerales presentes en los polvos urbanos de Torreón, consideramos la presencia de los minerales de Pb mencionados.

De hecho, de acuerdo a los resultados de las extracciones selectivas, el polvo urbano de Torreón fue principalmente incorporado en las fases carbonatada (F2), oxidada (F3) y reducida (F4). Para el Pb en los polvos de calles y techos la F2 contribuyó con el 33 y 30% del total (con una media geométrica de 380±879 y 735±1,125 µg/g, respectivamente). El plomo asociado a los oxihidróxidos de Fe y Mn (F3) representó una contribución de 32 y 41% del total, equivalente a una media geométrica de 379±932 µg/g para polvos de calles y de 989±1,447 µg/g para polvos de techos. Una alta afinidad de los óxidos de Fe-Mn por el Pb ha sido anteriormente reportada (Xian, 1989, Chlopecka et al., 1996). Por su parte el plomo incorporado a la materia orgánica y/o sulfuros (Fase 4) contribuyó con el 3 y 4% del total, con una media geométrica de $35.6\pm89.7 \mu g/g$ y de $102\pm170 \mu g/g$ para polvos de calles y techos, respectivamente. La relativamente baja concentración de materia orgánica en los suelos y polvos urbanos de la mayoría de sitios estudiados, es indicativo de la baja presencia de sustancias húmicas tales como ácidos húmicos y fúlvicos con carboxilatos y fenolatos como grupos funcionales, los cuales son reconocidos por formar fuertes complejos con el Pb y otros metales (Chaney, 1988; Buffle et al., 1990; Buffle y Filella, 1995; Sekaly et al., 1999).

Aunque el aporte de Pb por la F1 es bajo respecto a las otras fases (contribuyó con el 1 y 0.4% del total, con una media geométrica de $10.2\pm4.7 \mu g/g$ y de $9.1\pm2.5 \mu g/g$ para polvos de calles y techos, respectivamente), su alta movilidad y toxicidad lo convierte en una fase importante a estudiar. La predominancia de Pb en la fase intercambiable puede estar relacionada a su asociación con cloruros (cotunita, PbCl₂) formados durante la emisión del complejo metalúrgico (Ettler y Johan, 2003). El Pb detrítico o residual (F5) representó entre un 31 y 24% del total, con un rango de 58 a 4563 μ g/g para polvos de calles y de 74 a 3774 μ g/g para polvos de techos. Estos niveles están muy por encima a los niveles naturales de 15 a 35 μ g/g. Estudios previos han señalado que el Pb asociado en la fracción residual proviene principalmente de fuente natural (Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001). Sin embargo, dado los niveles tan elevados en algunas estaciones cercanas al complejo metalúrgico, consideramos que este Pb no es natural sino antropogénico. Tales resultados pueden ser interpretados como un indicador de la

extracción incompleta del Pb incorporado entre diferentes componentes del suelo, y que, podría reflejar las diferentes tasas de incorporación de Pb dentro de varias fracciones de suelo. Esta extracción incompleta pudiera estar relacionada a minerales sulfurosos, como galena completamente procesada y emitida en forma de finas partículas de polvo.

VII.7. Movilidad del Pb

La movilidad del Pb en suelos y polvos urbanos afectados por el complejo metalúrgico fue determinada empleando las fases intercambiables y extractables con ácido acético como más fácilmente disponibles (Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001; Soto-Jiménez et al., 2001; Kabala y Singh, 2001). Por esta razón, los factores de movilidad fueron calculados según Kabala y Singh (2001):

Los valores calculados empleando las medias geométricas para cada distancia (Tabla 10 y 11) muestran una movilidad perceptiblemente más alta del Pb para los polvos cercanos a la fuente de emisión. La movilidad máxima se observó en la estación 26 y 27 localizada en el radio de 3-4 km (65-70%), mientras que las más bajas a un radio >1.8 km (<8%). El porcentaje de contribución de la F1 permaneció relativamente constante con la distancia del complejo, en tanto que la contribución de F2 se redujo en las estaciones más alejadas de la fuente de emisión.

Radio desde	Dist. desde	E ata alián	Fases (µg de Pb g ⁻¹)		Promedio	Movilidad del	Promedio por
Met-Mex	Met-Mex (Km)	Estacion	F1	F2	(µg de Pb g ⁻¹)	Pb	radio
0 - 0.4 km	0.30	2	10	1880	11923	15.9	29.4
	0.40	3	9	503	1192	43.0	
	0.56	8	9	212	551	40.0	38.7
0.4 - 0.8 km	0.57	1	9	2033	3273	62.4	
	0.65	11	9	410	3061	13.7	
	0.89	5	9	505	1593	32.3	40.2
	0.93	13	18	344	929	39.0	
0.8 - 1.2 km	1.07	6	35	4846	8701	56.1	
	1.09	10	12	844	3482	24.6	
	1.17	9	14	297	634	49.0	
	1.23	7	11	351	920	39.4	35.6
1.2 - 1.6 km	1.27	4	9	83	227	40.5	
	1.44	12	8.2	41	155	32.0	
	1.58	15	9.2	136	477	30.5	
	1.62	18Ab	12.5	125	422	32.5	24.6
1.6 - 2 km	1.62	18Ar	8.1	176	1087	16.9	
	1.69	22	9.1	65	176	42.0	
	1.84	19	8.3	23	443	7.2	
	2.12	17	12.0	59	267	26.5	26.2
	2.28	20	7.3	79	557	15.6	
2 - 3 km	2.33	14	8.4	67	331	22.9	
	2.41	16	13.7	117	731	18.0	
	2.68	21	8.3	31	130	30.5	
	2.86	24	10.9	126	316	43.4	
	3.18	23	8.6	39	191	24.7	34.5
3 - 4 km	3.59	27	8.4	61	203	34.1	
	3.59	29	8.5	51	416	14.2	
	3.85	26	8.5	270	428	65.0	
	4.05	32	7.9	49	183	31.2	25.1
	4.11	30	7.4	31	167	23.1	
4 - 5 km	4.24	28	7.5	26	195	17.0	
	4.58	31	7.6	25	154	20.9	
	4.79	34	8.5	48	175	32.4	
	4.89	25	8.5	22	120	25.6	
	5.34	33	9.0	38	200	23.4	21.5
> 5 km	5.41	35	7.8	30	157	23.8	
	6.38	36	8.3	18	151	17.1	
	<u> </u>	Promedio	10	380	1198	30	31
		S	4.7	878.6	2398.4	13.6	6.8
		Min	7	18	120	7	21
		Max	35	4846	11923	65	40

Tabla 10. Movilidad del Pb en polvos de calles del área urbana de Torreón.

Radio desde	Dist. desde	Estación	Fases (µg de Pb g ⁻¹)		Promedio	Movilidad del	Promedio por
Met-Mex	Met-Mex (Km)	ESIACION	F1	F2	(µg de Pb g ⁻¹)	Pb	radio
0-0.4 km	0.3	2	14	5373	13692	39.3	46.0
	0.4	3	9	2793	5324	52.6	
	0.56	8	8	595	8016	7.5	22.1
0.4 - 0.8 km	0.57	1	10	2851	9111	31.4	
	0.65	11	14	1894	6967	27.4	
	0.89	5	8	787	2778	28.6	27.0
0.8 - 1.2 km	0.93	13	8	532	1617	33.4	
	1.09	10	10	1116	3719	30.3	
	1.17	9	8	585	3772	15.7	
	1.23	7	11	1660	8542	19.6	33.8
1.2 - 1.6 km	1.27	4	14	497	862	59.2	
	1.44	12	8	473	1041	46.2	
	1.58	15	8	100	1039	10.4	
1.6 - 2 km	1.69	22	7	370	897	42.1	44.0
	1.84	19	7	953	2090	46.0	
	2.28	20	9	41	657	7.7	26.0
	2.33	14	10	87	680	14.2	
2 - 3 km	2.41	16	9	678	1855	37.0	
	2.68	21	17	123	998	14.0	
	2.86	24	7	390	695	57.1	
	3.18	23	8	148	458	34.0	47.8
3 - 4 km	3.59	27	7	346	504	70.0	
	3.59	29	7	135	328	43.3	
	3.85	26	8	338	783	44.1	
	4.05	32	9	93	408	24.9	33.9
	4.24	28	9	87	348	27.6	
4 - 5 km	4.58	31	7	191	481	41.3	
	4.79	34	7	57	256	25.0	
	4.89	25	12	96	214	50.8	
	5.34	33	7	23	138	21.7	27.1
> 5 km	5.41	35	7	52	222	26.5	
	6.38	36	7	52	178	33.3	
		Promedio	9	735	2458	33	34
		S	2.5	1124.6	3337.8	15.6	9.6
		Min	7	23	138	8	22
		Max	17	5373	13692	70	48

Tabla 11. Movilidad del Pb en polvos de techos del área urbana de Torreón.

Dado que algunas formas químicas pueden ser modificadas por cambios en las condiciones ambientales o por procesos biogeoquímicos, la movilidad del metal puede cambiar temporalmente (Ma y Uren, 1998). Por ejemplo, el Pb existente en fases reactivas (F1 y F2) puede ser transformado a formas menos reactivas con el tiempo por incorporación en óxidos de Fe-Mn o a materia orgánica, o bien Pb asociado a óxidos amorfos pobremente cristalizados puede ser liberado e incorporado a F1 o Pb asociado a sulfuros puede ser oxidado y transformado en sales mas solubles, y por tanto, mas móviles (Means et al., 1978; Cleveland y Rees, 1981; Kuo et al., 1983; Killey et al., 1984; McCarthy y Zachara, 1989; Ma y Uren, 1998).

VII.8. Geoquímica de los isótopos de Pb

Los depósitos de Ag que contienen Pb y otros metales se extienden desde Sonora en el noroeste, hacia el sur a través de México central, pasando de Zacatecas a Pachuca (West y Augelli, 1989). Las principales regiones productoras de Pb en el país son Saucillo, Chih. (23.3%); Noria de los Ángeles, Zac. (14.7%); San Francisco del Oro, Chih. (9.5%); Santa Bárbara, Chih. (9.5%); Zimapan, Hgo. (7.4%); Mazapil, Zac. (6.5%) y Sombrerete, Zac. (5.3%) (CRM, 1988; INEGI, 2004). Sin embargo, a pesar de la variedad de minerales de Pb en México (>130 minas explotadas a lo largo del tiempo) que son empleados en las actividades industriales, estos minerales no muestran diferencias significativas en la edad geológica y en la abundancia relativa de isótopos. La edad geológica para los depósitos de minerales es estimada para el período terciario (30-65 millones de años; Chow et al., 1975; Doe, 1970). Por lo que las composiciones isotópicas de la mayoría de las minas explotadas en el pasado y en el presente, tienen un estrecho intervalo de variación (Cumming et al., 1979; Soto-Jiménez et al., 2006).

Cumming et al. (1979) reportaron las composiciones isotópicas de las minas más productivas de México, las cuales incluyen a las procesadas por Met-Mex (Figura 23). La Figura 24 muestra el volumen de minerales provenientes de diferentes minas en los últimos años procesadas por Met-Mex (http://www.peñoles.com). Las composiciones isotópicas (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb) para estas minas oscilan de 1.196 a 1.204 y de 2.465 a 2.479, respectivamente (Figura 25). Por comparar con otros países con mayor producción de minerales de Pb, las minas mexicanas tienen firmas más radiogénicas (206Pb/207Pb y 208Pb/207Pb) que los minerales de Canadá (1.0943-1.1715 y 2.3652-2.4384) y Australia (1.0671-1.1118 y 2.3389-2.3770), menores a los valores máximos de los minerales de Estados Unidos de Norteamérica (1.1588-1.2314 y 2.4261-2.4703), y similar a aquellos de Perú, Chile y Yugoslavia (Doe, 1970; Chow et al., 1975; Cumming et al., 1979). Debido a que las composiciones isotópicas de Pb no son alteradas a través de las transformaciones asociadas con la metalúrgica (Doe, 1970), su determinación isotópica revela inexorablemente su origen.

Aunque no es posible establecer los volúmenes de minerales provenientes de las diferentes minas procesadas históricamente por Met-Mex, para determinar con precisión la composición isotópica del material particulado emitido, al menos es posible predecir valores con alto grado de certeza dado que la empresa ha procesado prácticamente solo minas nacionales, las cuales tienen una muy

estrecha variabilidad isotópica. Por lo tanto, el Pb ambiental en el área urbana de Torreón puede ser explicado en términos de una mezcla binaria entre el Pb de las minas de México y el derivado del intemperismo natural de las rocas.



Figura 23. Composiciones isotópicas de las minas más productivas de México reportadas por Cumming et al. (1979).



Figura 24. Volumen de minerales provenientes de diferentes minas en los últimos años procesadas por Met-Mex.



Figura 25. Composición Isotópicas de minerales provenientes de diferentes minas en los últimos años procesadas por Met-Mex.

En la Figura 26 se grafican los resultados de las composiciones isotópicas (²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb). El Pb urbano asociado con las fases intercambiables, óxidos y materia orgánica y sulfuros presentó relaciones isotópicas (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb) de 1.191 a 1.222 y 2.461 a 2.479, respectivamente. En tanto que el Pb asociado con la fracción residual posee valores de 1.192 a 1.235 y 2.459 a 2.470, respectivamente. Graficando los valores correspondientes a las minas mexicanas y a los reportados en rocas de la Sierra Madre Occidental como representativos del Pb antropogénico y natural, respectivamente, es posible observar una mayor aproximación de las firmas isotópicas de las muestras de polvo y suelos urbanos con las composiciones isotópicas del Pb de minas mexicanas reportadas como fuentes de minerales para Met-Mex.

VII.9. Origen del Pb en Torreón

Aunque el Pb en el ambiente usualmente consiste de contribuciones de múltiples fuentes (Romieu et al., 1997; Tong et al., 2000) en México la mayoría del plomo emitido al ambiente ha sido derivado principalmente de minas nacionales. Como se ha mencionado estas minas tienen una composición isotópica relativamente constante y distintiva de otras minas del mundo. Esto fue recientemente evidenciado a través de un estudio cronológico de las relaciones isotópicas en diferentes ambientes sedimentarias costeros y lacustre de México (Soto-Jiménez et al., 2006). Los autores también reportaron que la mayor parte del Pb ambiental esta relacionado con el uso de este metal en las gasolinas durante el periodo de 1940s a 1997.



Figura 26. Relación isotópica Pb de muestras analizadas por el ICMyL-Unidad Mazatlán, las principales minas mexicanas y las minas mexicanas procesadas por el complejo metalúrgico Met-Mex Peñoles.

Rabinowitz (1995) y Fachetti (1988) han discutido las limitaciones y aplicabilidad de la isotopía estable de Pb a la identificación de la fuente ambiental de contaminación. Una de las principales limitaciones se relaciona a la presencia de Pb en el ambiente derivado de más de una fuente antropogénica que tienen una misma procedencia geológica. Esto es particularmente importante en áreas urbanas que fueron afectadas por décadas por la emisión de Pb derivado de la quema gasolina con TEL y que además se realizan actividades mineras o metalúrgicas. Tal es el caso de áreas urbanas de ciudades como San Luis Potosí, Ciudad Juárez, Zacatecas, Monterrey, México y por supuesto, Torreón (Albert y Badillo, 1991; Diaz-Barriga et al., 1995: 1997; Romieu et al., 1997; Alanís, 1999). En estas ciudades es difícil distinguir isotópicamente el Pb derivado de la gasolina y de la actividad minera y metalúrgica, debido a que la composición isotópica del Pb ambiental de una fuente u otra no son significativamente diferentes. Otras fuentes del metal que pudieran incidir en estas áreas urbanas es la derivada de las pinturas a base de Pb, lo cual ha sido reportada como una fuente importante en diferentes ciudades del mundo (Finkelman, 1996).

VII.10. Gasolina vs complejo metalúrgico

En un estudio realizado en el 2003 en un ambiente urbano de la Cd. de Culiacán (NO de México, a la misma latitud de Torreón) sin industria metalúrgica o minera reciente, se determinaron concentraciones de Pb en polvos urbanos <200 ppm (Soto-Jiménez, comunicación personal). Los resultados isotópicos muestran que más del 90% del Pb ambiental es todavía derivado del Pb residual de la gasolina. Las elevadas concentraciones de Pb encontradas en los polvos urbanos de

Torreón (155 a 13,692 ppm) y su distribución en función de la distancia de Met-Mex (r= <2 km) no permiten explicar de una manera lógica que este Pb sea originado principalmente de la contaminación de la TEL-gasolina. Además, se detuvo el uso de plomo en la gasolina a partir de 1997, casi dos años antes de que los programas de remediación y limpieza se iniciaran en las áreas impactadas (en 1999).

Por otro lado, la composición isotópica que se encuentra en el polvo de calles y de techos (de 1.1916 a 1.2352 para la ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb y de 2.4549 a 2.4795 para la ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb) recientemente depositado, tiene los mismos valores (1.1862-1.2037 para ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb y 2.4521–2.4704 para ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb) a los reportadas en el material atmosférico emitido actualmente por la planta (Moyeda, 2007). Además en nuestro estudio minimizamos otras fuentes (ejemplo pinturas y aceites) ya que las muestras fueron colectadas en las calles, escuelas, parques, sobre techos no impermeabilizados, alejados de otras fuentes puntuales como talleres de pintura, de reparación de vehículos, llanteras, etc. Por lo tanto, dado los resultados en este estudio se puede establecer con un alto grado de certeza científica que la fuente principal de Pb en el área urbana de Torreón se deriva de la emisión de la planta fundidora Met-Mex Peñoles. Sin embargo, en los puntos de muestreo mayores a los 1200 m, donde la concentración de Pb son mas bajas y comparándolas con otras áreas urbanas no expuestas a emisiones por fundidoras, no es posible distinguir la influencia del Pb de la gasolina y la emisión de una fundidora.

VII.11. Contribución relativa de las fuentes de Pb

Mediante la aplicación de un modelo de mezcla binario simple propuesto por Monna et al., (1997), es posible valorar el origen del Pb. Este modelo se basa en el cálculo de contribuciones de dos fuentes, una antropogénica y una natural. La ecuación es la siguiente:



donde X_A es la fracción porcentual de contribución antropogénica y $(^{206}Pb/^{207}Pb)_{muestra}$, $(^{206}Pb/^{207}Pb)_A$ y $(^{206}Pb/^{207}Pb)_B$ son las relaciones isotópicas en la muestra, antropogénica y natural respectivamente.

En el caso de los suelos y polvos estudiados, es posible evaluar la contribución del porcentaje de Pb natural derivado del intemperismo de las rocas y del Pb antropogénico de la industria metalúrgica. Los resultados del modelo para la mayoría de las muestras analizadas son consistentes con una gran contribución de Pb derivado de las emisiones de Met-Mex. La información isotópica sobre muestras cercanas a Peñoles, permite establecer que >90 % esta relacionado con las minas mexicanas de Pb.

VIII. CONCLUSIONES

Las concentraciones regionales de Pb en la región, obtenido mediante el análisis de suelos, sedimentos y roca madre del mismo origen geológico recolectado en sitios no impactados, oscilan entre 15 y 35.9 μ g/g (26.4±10.9 μ g/g). El contenido de Al para estas muestras de referencia osciló entre 13,988 y 30,639 μ g g⁻¹ (23534±8590 μ g/g). Estos niveles regionales de Pb y Al son comparables a los valores reportados para la corteza terrestre.

El intervalo de concentraciones de Pb en los polvos urbanos (calles y techos) osciló entre 120 y 11923 μ g/g y de 138 a 13692 μ g/g, respectivamente. Este contenido de Pb no se correlacionó con el Al, reflejando una procedencia distinta a la del intemperismo natural de las rocas.

Los niveles de concentración de Pb en los sitios urbanos de Torreón reflejan factores de enriquecimiento que varían entre 2 y 710.

Los niveles de Pb en este trabajo son significativamente más bajos a los reportados por Benin en muestras recolectadas en 1995 (787-13231 μ g/g) y los de la Dirección General de Ecología del Estado de Coahuila en muestras de 1999 (3121 y 43966 μ g/g).

Se observa una fuerte correlación entre los niveles de Pb con respecto a la distancia del complejo metalúrgico Met-Mex, con una tendencia a disminuir a mayor distancia. Esto es una indicación de que el complejo es la fuente

determinante de Pb en el área urbana de Torreón. El lado Oeste-Suroeste (<1.2 km del complejo metalúrgico), con una mayor predominancia del viento soplando en esa dirección, resultó ser la zona mas afectada. Aunque los niveles por debajo del nivel de acción de la EPA (<250 mg/g), se alcanzan en las estaciones más allá de los 4 km casi en todas direcciones.

La asociación geoquímica del Pb en los polvos urbanos fué distribuida en promedio en la fase oxidada (F3, 41%) > fase carbonatada (F2, 30%) > fase residual (F5, 24%), fase reducida (F4, 4%) > fase intercambiable (F1, 0.4%) para calles, en tanto que para polvos de techos en promedio en la fase carbonatada (F2, 33%) > fase oxidada (F3, 32%) > fase residual (F5, 31%), fase reducida (F4, 3%) > fase intercambiable (F1, 1%). Esto significa que al menos un 66% y 71.4% del total del Pb de calles y techos en los sitios impactados se encuentra en las fracciones bio-disponibles (F1+F2+F3) en las áreas urbanas en un radio de <3 km en polvo de calles y <4km en polvo de techos y por ende, es potencialmente disponible para la población que vive en las colonias de la zona.

El Pb emitido por el complejo metalúrgico (1.1862 – 1.2037 para ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb y 2.4521 – 2.4704 para ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb) y depositado en la zona urbana de Torreón a <4 km (1.1916 a 1.2352 para la ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb y de 2.4549 a 2.4795 para la ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb) tienen la misma señal a la reportada para las minas de Pb de México procesadas por Met-Mex (de 1.196 a 1.204 para la ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb y de 2.465 a 2.479 para la ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb). Basado en un balance de materia binario considerando la composición isotópica del mineral procesado y el de las rocas

naturales, se obtiene que más del 90% del Pb depositado en la zona urbana de Torreón procede del Pb procesado por el complejo.

IX. LITERATURA CITADA

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1988. The nature and extent of lead poisoning in children in the United States: A report to Congress, July 1988.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1992. "Case Studies in Environmental Medicine (CSEM)", Lead Toxicity, Course SS3059 (rev. en 2000).
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Informe final. 1993. Servicio de Salud Pública, Departamento de Salud y Servicios Sociales de EU, en Nomination Dossier on Lead, 1998.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1999. "Toxicological Profile for Lead". Servicio de Salud Pública, Departamento de Salud y Servicios Sociales de EU. En la Sección 2.6. Disponible en <u>http://www.atsdr.cdc.gov/</u> toxprofiles/tp13.html.
- Alanís, J.M. 1999. Demandarán a Pyosa, la SSA y Profepa por la contaminación con plomo en Monterrey, Crónica de Hoy, 14 de julio de 1999.
- Albalak, R., McElroy, R.H., Noonan, G., Buchanan, S., Jones, R.L., Flanders,
 D.W. 2003. Blood lead levels and risk factors for lead poisoning among children in a Mexican smelting community. Arch Environ Health 58:172– 183.
- Albert, L. A. y Badillo, F. 1991. Environmental lead in Mexico. Rev Environ Contamination Toxicol 117:1-49.
- Alloway, B. J. 1995. The Mobilisation of Trace Elements in Soils. En: Contaminated Soils. 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Edit. INRA, París, 525 pp.
- Armienta M.A., R. Rodriguez y O. Cruz. 1997. Arsenic content in hair of people exposed to natural arsenic polluted groundwater at Zimapán, México, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 59 (1997), pp. 583–589.
- Bacon, J.R. y Dinev, N.S. 2005. Isotopic characterisation of lead in contaminated soils from the vicinity of a non-ferrous metal smelter near Plovdiv, Bulgaria. Environmental Pollution, 247-255.
- Baghurst, P., Tong, S., McMichael, A., Robertson, E., Wigg, N., Vimpani, G.
 1992. Determinants of blood lead concentrations to age 5 years in a birth cohort study of children living in the lead smelting city of Port Pirie and surrounding areas. Arch Environ Health 47:203–210.

- Bargalló, M. 1966. La química inorgánica y el beneficio de los metales en el México prehispánico y colonial. UNAM. México, D.F.
- Benin, A.L., Sargent, J.D., Dalton, M., Roda, S. 1999. High concentration of heavy metals in neighborhoods near ore smelter in Northern Mexico. Environmental Health Perspectives 197:279-284
- Benoit G. y Hemond H.F., 1991: Evidence for diffusive redistribution of 210Pb in lake sediments. Geochemica et Cosmochimica Acta 55: 1963-1975.
- Brannon, J.M., Engler, R.M., Rose, J.R., Hunt, P.G. y Smith, I., 1976. Selective analytical partitioning of sediments to evaluate potential mobility of chemical constituents during dredging and disposal operations. United States Army Engineer Waterways Operations, Experiment Station Environmental Effects Laboratory, Report D.76.7.
- Brown, J.S., 1967. Isotopic zoning of lead and sulfur in southeastMissouri. Genesis of stratiform lead–zinc–fluorite deposits(Mississippi Valley type deposits). Econ. Geol., New York, 410–425.
- Bryan, G.W. and Langston, W.J. 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Environmental Pollution 76: 89-131

- Buatier, Martine D., Sobanska, Sophie y Elsass, Françoise. 2001. TEM-EDX investgation on Zn- and Pb-contaminated soils. Applied Geochemistry, 16, p.1165.
- Buchauer M.J. 1973. Contamination of soil and vegetation near a zinc smelter by zinc, cadmium, copper, and lead. Environ. Sci. and Tech. 7:131-135.
- Budd, P., Montgomery, J., Cox, A., et al, 1998. "The distribution of lead within ancient and modern human teeth: Implications for long-term and historical exposure monitoring", Science Total Environmental18, 220(2-3). 121-136, en ATSDR.
- Buffle, J., Altmann, R.S., Filella, M. y Tessier, A. 1990. Complexing by natural heterogeneous compounds: Site occupation distribution functions, a normalized description of metal complexing. Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 1535–1553.
- Buffle, J. y Filella, M. 1995. Global Environmental Change Science: Education and Training, D.J. Waddington (Ed.). NATO ASI Series. Series I: Global Environmental Change. 29, 101-111.
- Calderón Salinas, J., Valdez-Anaya, B., Mazuñiga-Charles, Albores Medina, A 1996. Lead exposure in population of mexican children. Human and Experimental Toxicology. 15: 305-311.

- Carrillo, A. and Drever, J,I. 1998. Environmental Assessment of the Potential for Arsenic Leaching into Groundwater from Mine Wastes in Baja California Sur, México. *Geofisica internacional 37(1): 35-39.*
- Carrillo, A, Drever, J.I. and Martínez, M. 2000. Arsenic Content and Groundwater Geochemistry of the San Antonio-El Triunfo, Carrizal, and Los Planes Aquifers In Southernmost Baja California, Mexico. *Environmental Geology* 39 (11): 1295- 1303.
- Carrizales, L., Razo, I., Téllez-Hernández, J.I., Torres-Nerio, R., Torres, A., Batres, L.E., Cubillas, A.C. and Díaz-Barriga, F. 2000. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. Environmental Research, 101, 1-10.
- Cebrian, M.E., Albores, A., García-Vargas, G.G., Del Razo, L.M. and Ostrosky-Wegman, P. 1994. Chronic arsenic poisoning in humans: the case of Mexico. In: J.O. Nriagu, Editor, Arsenic in the Environment, Part 11: Human Health and Ecosystem Effects, John Wiley, New York, p. 93.
- Chaney RL (1988) Metal speciation and interactions among elements affect trace element transfer in agricultura1 and environmental food-chains. In JR Kramer, HE Allen, eds, Metal Speciation: Theory, Analysis, and Application. Lewis Publishers, Chelsea, MI, 221-260 pp.

- Charleston, S., 1973, Stratigraphy, tectonics and hydrocarbon potential of the lower Cretaceous, Coahuila series, Coahuila, Mexico: Michigan, University of Michigan, Tesis doctoral, 268 p.
- Chlopecka, A., Bacon, J. R., Wilson, M. J. y Kay, J. 1996. Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southmest Poland. J. Environ. Qual. 25, 69-75.
- Chow, T.J., Snyder, C.B., and Earl, J.L. 1975. Isotopic compositions of lead as pollutant source indicators In: Proc United Nations FAO Intl At Ener Assoc Symp (pp. 95-108), IAEA-SM-191/4.
- CDC (Center for Disease Control). 1997. Food safety from farm to table: A new strategy for the 21st century. (<u>http://www.cdc.gov/</u>)
- Cleveland, J. M., y Rees, T. F. 1981. Characterization of plutonium in Masey Flats radioactive trench leachates. Science, 212, 1506-1509.
- CRM. 1988. Sumario estadístico de la Minería Mexicana 1983-1987. México, D.F. 12-121 pp.
- Croudace I.W. and Cundy A.B. (1995) A record of heavy metal pollution in recent sediments from Southampton Water, Southern England: a geochemical and isotopic study. Env. Sci. Technol., 29, 1288-1296.

- Cumming, G. L., Kesler, S. E., y Krstic, D. 1979. Isotopic composition of lead in Mexican mineral deposits. Econ. Geol.. 74, 1395-1407.
- Davis, A., Ruby, M. V. y Bergstrom, P. D. 1992. Bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Montana, Mining District. Environmental Science and Technology, 26: 461-468.
- Departamento de Salud de Texas. Disponible: ttp://www.tdh.state.tx.us/lead/ chilbody.htm
- De Michele, S.J. 1984. Nutrition of lead. *Comp. Biochem. Physiol.* 78A:401-408.
- Diaz-Barriga, F., Carrizales, L., Calderón, J., Batres, L., Yánez, L., Tabor, M.
 W. y Castelo, J. 1995. Measurement of placental levels of arsenic, lead and cadmium as a biomarker of exposure to mixtures. *Biomonitors and Biomarkers as Indicators of Environmental Change*. 10, 139-148.
- Diaz-Barriga, F., Batres, L., Calderón, J., Lugo, A., Galvao, L., Lara, I., Rizo, P., Arroyave, M.E., McConnell, R. 1997. The El Paso smelter 20 years later: residual impact on Mexican children. Environ Res. 74:11-16.

Doe, B.R. (1970) Lead Isotopes. New York. Springer-Verlag.

- Dudka, S. and D. C. Adriano (1997). "Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review." Journal of Environmental Quality 26(3): 590-602. (SREL Reprint No. 2186).
- Enciclopedia de los Municipios de México. 2001. Centro Nacional de Desarrollo Municipal, Gobierno del Estado de Coahuila: Torreón. Disponible: <u>www.elocal.gob</u>. mxlworkltemplates/enciclo/coahu ila/mpios/05035a. htm
- EPA. 1986. Air Quality Criteria for Lead, Vol. 1. EPA-600/8-83/028aF , Environmental Criteria and Assessment Office, Research Triangle Park, NC. Environmental Protection Agency.
- EPA. 1991. Maximum Contaminant Level Goals and National Primary Drinking
 Water Regulations for Lead and Copper. Federal Register
 1991;56:26460, 26477. Environmental Protection Agency.
- EPA. 1997. Engineering Bulletin: Technology Alternatives for the Remediation of Soils Contaminated with As, Cd, Cr, Hg, and Pb. EPA/540/S-97/500.
 Washington, DC:U.S. Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response, 1997.
- Esterman, A. J. y Maynard, E. J. 1998. Changes in airborne lead particulate in Port Pirie, South Australia, 1986–1996. *Environmental Research*. *79:122–132.*

- Ettler, V. y Johan, Z. 2003. Mineralogy of metallic phases in sulphide mattes from primary lead smelting. Comptes Rendus Geoscience 335 (14), 1005-1020.
- Ettler, V., Vanek, A., Mihaljevic M., and Bezdicka P. 2005. Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. Chemosphere, 58, 1449-1459.
- Facchetti, S. 1988. Lead in petrol. The isotopic lead experiment. Act. Chem. Rev. 12: 370-374.
- Faure, G. R. 1977. PRINCIPLES OF ISOTOPE GEOLOGY. John Wiley and Sons, New York. 464 pages.
- Faure, G.R. 1986 Principles of Isotope Geology. 2nd ed. John Wiley & Sons. New York. 589 pp.
- Finkelman, J. 1996. Phasing out leaded gasolina Hill not end lead poisoning in developing countries. Environmental Health Perspectiva, 104, 1.
- Flegal, K. M., Brownie C., Haas J. D. 1986. The effects of exposure misclassification on estimates of relative risk. Am J Epidemiol 123:736– 751.

- Flegal, A.R. y Stukas, V.J. 1987. Accuracy and precision of lead isotopic composition measurements in seawater. Marine Chemistry, 22, 163-177.
- Flegal A.R., Duda T.F. y Niemeyer S. 1989. High gradients of lead isotopic composition in North-east Pacific upwelling filaments. Nature 339 6224: 458–460.
- Flegal, A.R. y Smith, D.R. 1992. Blood lead concentrations in preindustrial humans, New England J Med, 326: 1293-4, en ATSDR Case Studies in Environmental Medicine, Lead Toxicity, Course SS3059, (revisado en 2000).
- Flegal A.R., Maring H. y Niemeyer S. 1993. Anthropogenic lead in Antarctic sea water. Nature 365 6443: 242–244.
- Flegal, A.R. y Smith D.R. 1995. Measurements of environmental lead contamination and human exposure. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 143: 1–45.
- Folk, R.L. 1974. Petrology of sedimentary Rocks. Hemphills Pub. Co., Austin, Texas, p. 151.

- Förstner, U., Camcho, W., Conradt, K., Jaksch, H., Schimkus, C. and Schoer, J., 1981. Chemical speciation of heavy metals in waste materials (seawage sludge, mining waste, dredge materials, polluted sediments) by sequential extraction. Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment Amsterdam, CEP Consultants Eds., Edinburgh, 698-704.
- Förstner, U. 1985. Chemical forms and reactivities of metals in sediments, in Chemical Methods for Assessing Bio-available metals in sludges and soil. Leschber, R. D., Davis, R.D. and Hermite, L. Eds., Elsevier, New York. 1.
- Förstner, U. 1993. Feature Extraction in Digital Photogrammetry, Photogrammetry Record, 14(82): 595-611.
- Franzin, W.G., Mcfarlane, G.A. y Lutz, A. 1979. Atmospheric fallout in the vicinity of a base metal smelter at Flin Flon, Manitoba, Canada. Environ.Sci. Technol. 13: 1513–1522
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. y Beaudin, L. 2005. Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69, 3199-3210.

- García Vargas, G.G., Rubio Andrade, M., Del Razo Jimenez, L.M., Borja Aburto, V., Vera Aguilar, E., Cebrián García, M. E. 2001. Lead exposure in children living in a smelter community in the Region Lagunera, Mexico. J. Toxicol. Environ. Health. 62: 417-429.
- Gary Greenberg, M.D. 1999. Lead in Children: Old Story, New Data", Rachel's Environment & Health Weekly 633.
- Ghazi, A.M., Vanko, D.A., McCandless, T.E., Ruiz, J., and Roedder, E. 1994.
 Trace and rare earth element analysis in single fluid inclusions : An application of laser ablation ICP-MS (LA-ICP-MS). Eos, Trans. Amer. Geophys. Union, 75, 695.
- Gibbs, R.J. 1973. Mechanism of trace metal transport in rivers. Nature, 180: 71-73.
- Gupta, S.K. and Chen, K.Y., 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. Environ. Lett., 10: 129-158.
- Haack, U., Kienholz, B., Reimann, C., Schneider, J. y Stumpfl, E.F. 2004.Isotopic composition of lead in moss and soil of the European Arctic.Geochimica et Cosmochimica Acta, 68: 2613-2622.
- Harrison, R. y Laxen, D.P.H. 1981. Lead Pollution. Causes and Control. Chapman and Hall, NY. p. 168.

- H. Ayuntamiento de Torreón. 2005. Disponible en : <u>http://www.torreon.gob.mx</u>.
 Revisado en Enero de 2007.
- Hawk, B.A., Schroeder, S.R., Robinson, G. 1986. Relation of lead and social factors to IQ of low SES children: a partial replication., Am J Ment Defic 91: 178-183, en A TSDR, 1992 (rev. en 2000).
- Hemberg, S. 2000. Lead poisoning in a historical perspective. AM L IND Med 38: 244-254.
- Hilts, S.R., Goodarzi, F., Sanei, H., Labonte, M., Duncan, W.F. y Bock, S.E. 2003. Effect of smelter emission reductions on children's blood lead levels. Science Total Environmental. 303:51–58.

http://www.epa.gov/airtrends/lead2.html. Revisado en Octubre de 2006.

- http://espanol.weather.com/weather/local/MXCL0014. Revisado en Junio de 2006.
- Hunter Health. 2003. North Lake Macquarie Blood Lead Monitoring Service. Summary of Results (July 2001-June 2002). Public Information Paper. Newcastle, Australia: Hunter Health. February, 1–4.
- IAEA. 1994. Report on the world-wide and regional intercomparison from determination of trace elements in polluted marine sediments IAEA-356. Mónaco, 56:48-50.

- ILZSG. 1984. International Lead and Zinc Study Group. World Directory. Lead and Zinc Mines and Primary Metallurgical Works. London. pp. 24-28.
- Imlay, R. W., 1944, Cretaceous formations of Central America and Mexico: American Association of Petroleum Geologists, Bulletin, 28, 1077–1195.
- IMTA. 1990. Estudio Hidrogeoquímico e isotópico del acuífero granular de la Comarca Lagunera. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Comisión Nacional del Agua. México.
- INCO. 1988. Inco 1987 Annual Report. Toronto
- INEGI. 1976. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Industria Minero Metalúrgica en México. Banco de Información Económica. Aguascalientes, Ags., México. Num 02.
- INEGI. 2000. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Estadísticas Históricas de México. Tomo I. Aguascalientes, Ags. 504 pag.
- INEGI. 2001. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Industria Minero Metalúrgica en México. Banco de Información Económica. Aguascalientes, Ags., México. Feb 27, Num 025; Abril 30, Num 053.

- INEGI. 2004. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. http://www.inegi.gob.mx/est/default.aspx?c=6340
- Industrias Peñoles, S.A. de C.V. 2002. Environmental Annual Report. Cuauhtémoc, México, DF.
- Jenne, E.A. and Luoma, S.N., 1977. Forms of trace elements in soil, sediments, and associated waters: an overview of their determination and biological availability. In: R.E. Wildung and H. Drucker (Editors), Biological Implications of metal in the environment. NTIS (Natl. Tech. Info. Serv.), Springfield, Va., CONF-750929, 110-143.
- Juárez Villar, M. E., 2004. Manual: Calculo de Incertidumbre para laboratorios de prueba. México, DF.
- Kabala, C. and Singh, B.R. 2001. Fractionation and mobility of Cu, Pb and Zn in soil profiles in the vicinity of a Cu smelter. J. Environ. QuaL. 30: 485-492.
- Kellum, L.B., 1944, Geologic history of northern Mexico and its bearing on petroleum exploration: American Association of Petroleum Geologists, Bulletin, 28, 301–325.

- Killey, R.W.D., McHugh, J.O., Champ, D.R., Cooper, E.L., Young, J.L.1984.Subsurface Cobalt-60 Migration from a Low Level Waste Disposal Site.Environ. Sci. Technol. 18: 148-157.
- Koppel, V., Grunenfelder, M., 1979. Monazite and zircon U–Pbages from the Ivrea and Ceneri zones. Mem. Inst. Sci. Geol.Univ. Padova 33, 257
- Kuo, S., Heilman, P.E. y Baker, A.S. 1983. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. Soil Sci. 135:101–109.
- Kurkjian, R. y Flegal, A.R. 2003. Isotopic evidence of the persistent dominance of blood lead concentrations by previous gasoline lead emissions in Yerevan, Armenia. 93, 308-315
- Kurkjian, R., Dunlap, C. y Flegal, A.R. 2002. Lead isotope tracking of atmospheric response to post-industrial conditions in Yerevan, Armenia. Atmospheric Environment, 36: 1421-1429
- Kurkjian, R., Dunlap, C. y Flegal, A.R. 2004. Long-range downstream effects of urban runoff and acid mine drainage in the Debed River, Armenia: insights from lead isotope modeling. Applied Geochemistry, 19: 1567-1580.

- Kylander, M.E., Weiss, D.J., Jeffries, T.E., Kober, B., Dolgopolova, A., Garcia-Sanchez, R. and Coles, B.J. 2007. A rapid and reliable method for Pb isotopic analysis of peat and lichens by laser ablation-quadrupoleinductively coupled plasma-mass spectrometry for biomonitoring and sample screening. Analytica Chimica Acta, 582: 116-124.
- Landrigan, P.J., Gehlbach, S.H., Rosenblum, B.F., Shoults, J.M., Candelaria,R.M., Barthel, W.F., et al. 1975. Epidemic lead absorption near an oresmelter. The role of particulate lead. N. Engl J Med 292:123–9.
- Lee, P.K., Touray, J.C., Bailiff, P., y Ildefonse, J.P., 1997, Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France: The Science of the Total Environment, 201: 1–15.
- Landsdown, R., Yule, W., Urbanowicz, M.A., et al. 1986. "The relationship between blood-lead concentrations, intelligence, attainment and behavior in a school population: The second London study", Int Arch Occup Environ Health, 57: 225-235.
- Lidsky, T.I. y Schneider, J.S. 2003. Lead Neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates. Brain. 126: 5-19.
- Lin Fu, J.S. 1973. Vulnerability of children to lead exposure and toxicity: Part one, New England Journal of Medicine 289. 1229-1333.

- Loring, O.H. y Rantala, R.T.T. 1977. Geochemical Analysis of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter. Technical report 700:58.
- Loska, k., Wiechua, D. y Korus, I. 2004. Metal contamination of farming soils affected by industry. Environment International, 30: 159-165.
- Ma, Y. B. y Uren, N. C. 1998. Transformations of heavy metals added to soil application of a new sequential extraction procedure. Geoderma. 54, 157-168.
- Manz, M. and Castro, J.L. 1997. The Environmental Hazard Caused by Smelter Slags from the Sta. Maria De La Paz Mining District in México. Environmental Pollution 98(1): 7-13.
- Martin, J.M., and Withfield, M.1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean, in Traces Metals in Sea Water, edited by C.S. Wong et al., pp.265-296, Plenum, New York.
- Maynard, E., Raylene, T., Simon, S., Phipps, C., Ward, C. and Calder, I. 2003. An evaluation of recent blood lead levels in Port Pirie, South Australia. The Science of The Total Environment, 303: 25-33.
- McCarthy J. F. y Zachara J. M. (1989). Subsurface Transport of Contaminants. Environ. Sci. Technol., 23(5), 496-502.

McMichael, A., Baghurst, P., Robertson, E., Vimpani, G., Wigg, N. 1985. The Port Pirie cohort study; blood lead concentrations in early childhood. Med J Aust 143:499–503.

Means, J. L., Crerar, D. A., and Duguid, J. O.: 1978. Science 200, 1477

- Metals and Minerals Latin America. 2000. Environmental agency ends restrictions on Peñoles: Metals and Minerals Latin America 2000, 5(10): 1-26.
- Mirlean, N., Robinson, D., Kawashita, K., Vignol, M.L., Conceicao, R. and Chemale, F. 2005. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. Atmospheric Environment, 39: 6204-6212.
- Molinero, L.M. 2002. Cálculo del tamaño de muestra. Métodos secuenciales. Disponible en: <u>www.seh-lelha.org/stat1.htm</u>._Revisado en Agosto del 2005.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., and Lewis, J.T. (1997)
 Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. Environ Sci Tech 31, 2277-2286.

- Morrison, A.L. 2003a. An assessment of the effectiveness of lead pollution reduction strategies in North Lake Macquarie, NSW, Australia. Sci Total Environ 303:125–138.
- Moyeda Sánchez, C.I. 2007. Estudio de la contaminación por metales (Pb, Cd, Zn) en el área urbana de Torreón, Coahuila influenciada por la industria metalúrgica. Mazatlán, Mexico.
- Moyers, J., Randweiler, L., Hopt, S.Y. y Korte, N. 1977. Evaluation of Particulate Trace Species in Southwest Desert Atmosphere. Environ. Sci. Technol. 11: 789-795.
- National Science Foundation (NSF). 1977. Lead in the environment. NSF/RA-770214. Bogess,W.R, ed., NSF, Washington, D.C. (cited in EPA 1986a).
- Needleman, H.L. et al. 1979. "Deficits in psychological and classroom performance of children with elevated dentine lead levels", New England J Med., 1979,300: 689-695, en Canadian Association of Physicians for the Environment, Draft Briefing Paper, 081-1995.
- Needleman, H.L. et al. 1990. "Low-level lead exposure and the IQ of children. A meta-analysis of modern studies", JAMA, 263: 673-678, 1990, en Canadian Association of Physicians for the Environment, Draft Briefing Paper, 08-1-1995.

- Nirel, P., Thomas, A.J. y Martin, J.M. 1985. A critical evaluation of sequential extraction techniques. In: R.A. Bullman and J.R Cooper, Speciation of fission and activation products in the Environment. Elsevier, 19-26.
- Novotny, V. 1995. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. En: Heavy Metals. Problems and Solutions. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 414 pp.
- Nriagu, J.O. 1979. Global inventory of nature and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. Nature. 279: 409-411.
- Nriagu, J. 0. 1991. Human influence on the global cycling of trace metals. In: Proc. 8th Intern. Conf. on Heavy Metals in the Environment, 1, pp.1. CEP, Edinburgh.
- Nriagu, J.O. y Pacyna, J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. Nature 333:134-139.
- Olmsted, J., and Williams, G.M. 1997. Chemistry: The Molecular Science. Second edition. Wm. C. Brown Publishers. USA. 1056 pp.
- Ornelas M, Sanín LH, Romieu I, Díaz-Barriga F, Reza S. Evaluación del riesgo de la intoxicación por plomo en la zona aledaña al fundidor de Avalos, Chihuahua. Reunión Anual de la AFMES; 1999 junio 2-4; San Antonio, Texas, EUA.

- Pacyna, P. 2000. Performance Evaluation of the TFRC Rate Based Congestion Control Protocol in a Diffserv Environment, Polish-German Teletraffic Seminar, 95-102.
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V., Toro, L. 2004. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. Environmental Pollution, 132, pp. 189-201.
- Patterson, C.C. and Settle, D.M. (1987) Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the land and seas in remote regions on a global scale. Mar Chem 22, 137-162.
- Peñoles Annual Report. 2002. Industrias Peñoles, S.A. de C.V. Mexico City. 66 p. <u>http://www.penoles.com.mx/pdf/</u> PenolesER_2002.pdf.
- Peñoles Annual Report. 2003. Industrias Peñoles, S.A. de C.V., Mexico City. 70 p. <u>http://www.penoles.com.mx/pdf/</u> PenolesER_2003.pdf.
- Pickering, W.F. 1986. Metal ion speciation-Soil and sediments. A review. Ore Geol.. Rev., 1:83-146.

- Pineda-Zavaleta, A.P., García-Vargas, G., Borja-Aburto, V.H., Acosta-Saavedra, L.C., Vera-Aguilar, E., Gómez-Muñoz, A., Cebrián M.E. and Calderón-Aranda, M.S. 2004. Nitric oxide and superoxide anion production in monocytes from children exposed to arsenic and lead in region Lagunera, Mexico. Toxicology and Applied Pharmacology, 198: 283-290.
- Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (Profepa). 1999. Evolución reciente de la contaminación atmosférica generada por la empresa Met-Mex Peñoles en Torreón, Reporte actualizado en sep. 1999. México DF.
- Prusty, B. G., Sahu, K. C., Godgul, G. 1994. Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India. I. Contamination of stream sediments. Chemical Geology. 112, 275-291.
- Rabinowitz, M. B. 1995. Stable Isotopes of Lead for Source Identification. Journal of Toxicology: Clinical Toxicology. 33(6):649656.
- Ragaini, R. C., Ralston, H. R. y Roberts, N. 1977. Environmental trace metal contamination in Kellogg, Idaho near a lead smelting complex: Environmental Science and Technology. 11, 773–781.
- Rauret, G., Rubio, R., Lopez Sanchez, J.F. y Casassas, E. 1987. Determination and speciation of copper of a river Mediterranean (River Tenes, Catalonia, Spain). Wat. Res. 22 (4):449-455.

- Rehkamper, M., Halliday, A. N., Christensen, J. N., Lee, D. C., Hall, C. M., Ballentine, C. J., Yi, W., Luo, X. y Barfod, D. 1998. ICP multiple-collector mass spectrometry and in situ high precision isotopic analysis. (In Reviews in Economic Geology, McKibben, M. A., Shanks, W. C., Ridley, W. I. Eds, pp. 37-51.).
- Roels, H., Buchet, J., Lauwerys, R., Bruaux, P., Claeys-Thoreau, F., Lafontaine, A., et al. 1980. Exposure to lead by the oral route and the pulmonary routes of children living in the vicinity of a primary lead smelter. Environ Res 22:81–94.
- Romieu, I., Palazuelos, E., Hernández-Ávila, M., Ríos, C., Muños, I., Jiménez,C. y Cahero, G. 1994. Sources of lead exposure in Mexico City. Environ.Health. Perspect. 102: 384-389.
- Romieu, I., Lacasana, M., McConnell, R and the Lead Research Group of the PanAmerican Health Organization. 1997. Lead exposure in Latin America and the Caribbean. Environ Health Perspect 105:398-405.
- Rosen, J.F. 1992. "Health Effects of Lead at Low Exposure Levels", American Journal of Diseases of Children 146: 1278-1281.
- Rosental, R., Eagle, G. A. y Orren, M. J. 1986. Trace metal distribution different chemical fractions of nearshore marine sediment. Est. Coast Shelf Science. 22, 303-324.

Roskill Report on Metals and Minerals. 1996. www.roskill.co.uk.

- Salomons, W. and Förstner, U. 1980. Trace metals analysis on polluted sediments, Part 11. Evaluation of environmental impact. Environ. Technol. Lett., 1: 506-517.
- Sauquillo, A., Rigol, A. y Rauret, G. 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. Trends in Analytical Chemistry, 22, pp. 152-159.
- Schettler, G. y Romer, R.L. 1998. Anthropogenic influences on Pb/Al and lead isotope signature in annually layered Holocene Maar lake sediments. Appl. Geochem. 13:787–797.
- Sheppard, F. P. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. J. Sedim. Petrol.151-158.24(3)
- Schroeder, S.R., Hawk, B., Otto, D.A. 1985. Separating the effects of lead and social factors on IQ. Environ Res, 38: 144-54. Citado en ATSDR, 1992 (rev. en 2000). Case Studies in Environmental Medicine (CSEM), Lead Toxicity, Course SS3059.
- Sekaly, R.P., Alam A., Cohen, L.Y. y Aouad, S. 1999. Early activation of caspases during T lymphocyte stimulation results in selective substrate cleavage in nonapoptotic cells. J. Exp. Med., 190: 1879–1890.

- Shen, G.T. y Boyle, E.A. 1987. Lead in corals: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean, Earth Planet. Sci. Lett. 82:289-304.
- Shirahata, H., Elias, R.W. y Patterson, C.C. 1980. Chronological variations in concentrations and isotopic compositions on anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond, Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 149–162.
- Smith, C. I. 1970. Lower Cretaceous sedimentation and tectonics of the Coahuila and West Texas platforms: in The geologic framework of the Chihuahua Tectonic Belt: Midland, West. Texas Geol. Soc., p. 75-82
- Soto-Jiménez, M.F. y Paez-Osuna, F. 2001. Cd, Cu, Pb, and Zn in Lagoonal Sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California): Bioavailability and Geochemical Fractioning. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 66(3): 350-356.
- Soto-Jiménez, M. F. y Paez-Osuna, F. 2001. Distribution and Normalization of Heavy Metal Concentrations in Mangrove and Lagoonal Sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California) Estuarine, Coastal and Shelf Science. 53, 259-274.

- Soto-Jiménez, M. F., Páez-Osuna, F. y Morales-Hernández, F. 2001. Selected trace metals in oysters (*Crassostrea iridescens*) and sediment from the discharge zone of the submarine sewage outfall in Mazatlán Bay (southeast Gulf of California): chemical fractions and bioaccumulation factors. Environmental Pollution. 114, 257-370.
- Soto-Jiménez, M.F., Hibdon, S.A., Rankin, C.W., Ruiz Fernandez, Paez Osuna, F. y Flegal, A.R. 2006. Chronicling a century of lead pollution in Mexico: stable isotopic composition analyses of dated sediment cores.
 Env. Science and Technology. 40, 764-770.
- SSA. 2002. Norma Oficial Mexicana NOM-199-SSA1-2000, Salud ambiental. Niveles de Pb en sangre y acciones como criterios para proteger la salud de la población expuesta no ocupacionalmente. Publicada en el Diario Oficial el 18 de octubre de 2002. Mexico, D.F.
- Sturges, W.T. and Barrie, L.A. (1987) Lead 206/207 isotope ratios in the tmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. Nature 329, 144–6.
- Svanberg, F., Mateo, R., Hillstrom, L., Green, A.J., Taggart, M.A. Raab, A., Mecharg, A.A. Lead isotopes and lead shot ingestion in the globally threatened marbled teal (*Marmaronetta angustirostris*) and white-headed duck (*Oxyura leucocephala*). Sci. Total Environ. 2006; 370:416-424.

- Swarup, D., Patra, R.C., Naresh, R., Kumar, P., Shekhar, P. y Balagangatharathilagar, M. 2006. Lowered blood copper and cobalt contents in goats reared around lead–zinc smelter. Small Ruminant Research, 63, 309-313.
- Tardy, M. 1972. Sobre la estratigrafía de la Sierra Madre Oriental en el sector transversal de Parras, Coahuila: distinción de las series coahuilense y parrense. Soc. Geol. Mex. Bol., 33-2.
- Tardy, M. 1973. Les phases tectoniques du secteur transverse de Parras, Sierra Madre Orientale (Mexique). Bull. Soc. Géol. Fr., (7), XV, No. 3-4.
- Tardy, M. 1975. La nappe de Parras: un trait essentiel de la structure laramienne du secteur transverse de la Sierra Madre Orientale, Mexique. Bull. Soc. Geol. Fr., (7), XVII, No. 1.
- Telisman, S., Cvitkovic, P., Jurasovic, J., Pizent, A., Gavella, M. and Rocic, B.
 2000. Semen Quality and Reproductive Endocrine Function in Relation
 to Biomarkers of Lead, Cadmium, Zinc, and Copper in Men.
 Environmental Health Perspectives 108:45-53.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. y Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51 (7):844-851.

- Tong, S., Von Schirnding, Y.E., Prapamontol, T. Environmental lead exposure: a public health problems of global dimensions. Bulletin of the World Health Organization, 2000, 78 (9) 1068-1077.
- Usero, J., Campos, J.M., Gracia, I. 1997. Contaminación por metales en sedimentos acuáticos. Tecnología del agua. 166, 44-50.
- Van Alphen, M., 1999. Atmospheric heavy metal deposition plumes adjacent to a primary lead-zinc smelter. The Science of the Total Environment 236. 119–134.
- Valdez-Perezgasga, F. y Cabrera-Morales, F. 1999. La contaminación por metales pesados en Torreón, Coah., México. Texas Center for Policy Studies-CLDHAC. 46 pp.
- Vargas, G., Andrade, M.R., Razo, L.D., Aburto, V.B., Aguilar, E.V., Cebrian, M. 2001. Lead exposure in children living in a smelter community in Region Lagunera, Mexico. J Toxicol Environ Health 62:417–29.
- Véron, A.J., Church, T.M., Patterson, C.C. y Flegal, A.R. 1994. Use of stable lead isotopes to characterize the sources of anthropogenic lead in North Atlantic surface waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 3199-3206.

- Véron, A.J., Church, T.M. y Flegal, A.R. 1998. Lead Isotopes in the Western North Atlantic: Transient Tracers of Pollutant Lead Inputs. Environmental Research, 78, 104-111 A.
- Véron, A.J., Flament, P., Bertho, M.L. Alleman, L. Flegal, A.R. y Hamelin, B. 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. Atmospheric Environment, 33, 3377-3388.
- William, Eckel, P., Rabinowitz, M.B. y Foster, G.D. 2002. Investigation of unrecognized former secondary lead smelting sites: confirmation by historical sources and elemental ratios in soil. Environmental Pollution, 117, 273-279.
- West, R. C. y Augelli, J. P. Middle America: Its Lands and Peoples, 3rd edition. Prentice-Hall, 1989.
- World Health Organization (WHO). 1989. Environmental Health Criteria 85. Lead. Geneva, World Health Organization.
- Xian, X. 1989. Effect of chemical form of cadmium, zinc, and lead in polluted soil on their uptake by cabbage plants. Plant Soil. 113: 257-264.
- Yoshinaga, C., Sedey, A., Coulter, D., y Mehl, A. 1998. Language of early and later-identified children with hearing loss. Pediatrics 102(5), 1161-1171.

- Yule, W., Lansdown, R, Millar, LB. et al. 1981. The relationship between blood lead concentrations, intelligence and attainment in a school population: a pilot study, Dev Med Child Neurol, 23: 567-576, en ATSDR, 1992 (rev. en 2000).
- Zentner, L. E. A. y Rondó P. H. C. 2004. Lead contamination among pregnant Brazilian women living near a lead smelter. International Journal of Gynecology & Obstetrics, 87, 147-148.

ANEXOS I

Estación	Punto	Dist. desde	Latitud	Lonaitud	Elevación	Dirección
	cardinal	Met-Mex (km)			(m)	
1	N	0.57	25° 32' 03.48"	103º 26' 35.82"	1142	Av. Joaquin Martinez Calle: Felipe Carrillo Puerto
2	0	0.30	25° 31' 46.80"	103º 26' 39.00"	1145	Calz. Gral. Raul Madero, entre Comonfort
3	E	0.40	25º 31' 47.70"	103º 26' 15.00"	1131	Tecnologico de la Laguna
4	N	1.27	25º 32' 23.23"	103º 26' 43.62"	1133	Parque Alameda, Col. Morelos
5	NO	0.89	25° 32' 01.68"	103º 27' 06.00"	1131	Calz. Gral. R. Madero G. Calle: Prolongación, entre Jímenez
6	0	1.07	25º 31' 29.28"	103º 27' 10.14"	1158	Cerro de las Noas. Col. 1ero de Mayo.
7	0	1.23	25° 31' 32.28"	103º 27' 03.84"	1136	Calz.Gustavo A. Madero, entre 16 de Sep.Col. 1ero de Mayo
8	SO	0.56	25º 31' 39.90"	103º 26' 50.40"	1142	Dentro de Peñoles
9	S	1.17	25º 31' 08.82"	103º 26' 48.78"	1138	Calz. Rio Bravo # 518, entre prolong. Matamoros
10	S	1.09	25° 31' 09.00"	103º 26' 31.56"	1133	Calle: Primera del Barreal, Col. Vicente Gro., entre Av. 3ra.
11	SE	0.65	25° 31' 28.80"	103º 26' 15.90"	1131	Av. Cuautemoc (Secundaria la ETI)
12	E	1.44	25º 32' 02.16"	103º 25' 39.06"	1133	Calle: Beganias, Zona Residencial, entre calle: Mayran
13	NE	0.93	25º 31' 03.96"	103º 24' 28.74''	1131	Av. Cuautemoc y Calle: Av. Manuel Oviedo
14	N	2.33	25° 32' 59.46"	103º 26' 27.06"	1131	Av. 6 de Octubre, Calle: Francisco I. Madero
15	NO	1.58	25° 32' 22.68"	103º 27' 13.86"	1131	Calle: Ramon Corona, Av. Morelos (Presidencia)
16	0	2.41	25º 32' 01.02"	103º 27' 54.18"	1141	Av. Central Frente a la Unidad Deportiva Compresora
17	SO	2.12	25º 31' 10.44"	103º 27' 41.40"	1187	Col. Nueva creación (Avenida hacia el cristo de la Noas)
18 Ab	SO	1.80	25° 30' 55.98"	103º 27' 05.46"	1199	Calle: Francisco I. Madero, Col. Cerrada Insurgentes
18 Ar	SO	1.62	25° 30' 50.40"	103º 27' 06.12"	1216	Sobre el cerro de la Col. Cerrada Insurgentes
19	S	1.84	25º 30' 55.56"	103º 26' 35.82"	1203	Parte del Cerro de las Noas, cercade la Col. Vicente Gro.
20	SE	2.28	25º 31' 06.96"	103º 25' 17.70"	1130	Calzada los Angeles Calle: Q Av. Segunda
21	E	2.68	25º 32' 14.34''	103º 24' 59.22"	1125	Av. Hidalgo, calle: H. Colegio Militar
22	NE	1.69	25º 32' 41.28"	103º 25' 53.88"	1128	Av. Bravo, calle: Juan Pablos (Bosque Venustiano Carranza)
23	N	3.18	25º 33' 17.82"	103º 27' 16.80''	1126	Blvd. Rio Nazas, entre J. Gonzalez Calderon v Urraza.
24	SE	2.86	25° 30' 28.68"	103º 25' 33.12"	1125	Av. Cuautemoc (En el Panteón)
25	N	4.89	25° 34' 33.72"	103º 26' 30.72"	1123	Calle: ELArce, Col. Roble II
26	0	3.85	25° 32' 35.94"	103º 28' 28.62"	1135	Av. Rio Nazas, Col.Lecho del Rio Nazas, entre Col. Consuelo
27	F	3.59	25° 31' 24.00"	103º 24' 23.82"	1125	Av. Saltillo 400, calle Paseo Tecnológico, entre Olvido
28	E	4.24	25° 32' 16.20"	103º 24' 13.80"	1122	Av. Juarez, Blvar, México, Frente a la Central Camionera
29	NE	3.59	25° 33' 10.50"	103º 25' 08.16"	1125	Calle: Astlan, Col. Abastos, entre Cuatrocienegas
30	N	4.11	25° 33' 56.22"	103º 26' 07.98"	1123	Av. Amburgo v Av. San Isidro. Frente al Club San Isidro
31	SE	4.58	25° 29' 58.62"	103º 24' 38.04"	1118	Blvd. Pedro V. Rodríguez, Calle: La Jova
32	F	4.05	25° 30' 44.34"	103º 24' 23.28"	1125	Diagonal Las Fuentes v Av. Saltillo 400
33	F	5.34	25° 31' 31 74"	103º 23' 28 32"	1112	Lago term Col Carmen Romano entreAv La laguna de Yuri
34	NF	4.79	25° 33' 03.72"	103° 24' 10.74"	1123	Calle: Honduras, Col. Allende, entre Calz, Emilio Carranza
35	SE	5 41	25° 30' 24 72"	103º 23' 36 12"	1130	Calle Del Teflon, Col Villa de la Merced entre Av Del bosque
36	F	6.38	25° 30' 13 74"	103º 22' 48 84"	1131	Av Universidad Col Rincon de la Merced
38		4 50	250 30' 14 40"	1030 30' 12 24"	1149	Detrás de los Cerros de la Noas, Poblado El Huarache
P7	so	45.00	25° 15' 37.20"	103° 46' 16.68"	1209	Presa Francisco Zarco, Carretera Torreon-Durango

ANEXOS II

Muestra		Equine			
Muestra	²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	Equipo	
TP1-1 F1	0.0619	1.1997	2.4754	Element	
TP1-1 F2	0.0640	1.1976	2.4689	Neptune	
TP1-1 F2	0.0641	1.1993	2.4722	Element	
TP1-1 F3	0.0640	1.1980	2.4694	Neptune	
TP1-1 F4	0.0640	1.1985	2.4698	Neptune	
TP1-1 F4	0.0645	1.2021	2.4678	Element	
TP1-1 F5	0.0640	1.1992	2.4705	Neptune	
TP1-1 T	0.0640	1.1982	2.4696	Neptune	
TP1-1 T	0.0711	1.2004	2.4723	Element	
TP2-2 F2	0.0640	1.1989	2.4693	Neptune	
TP2-2 F3	0.0640	1.1989	2.4695	Neptune	
TP2-2 F4	0.0640	1.1993	2.4697	Neptune	
TP2-2 F5	0.0640	1.1990	2.4696	Neptune	
TP2-2 T	0.0640	1.1991	2.4696	Neptune	
TP9-1 F2	0.0640	1.2010	2.4714	Element	
TP10-1 F2	0.0639	1.1964	2.4717	Element	
TP10-1 F5	0.0657	1.2001	2.4697	Element	
TP10-1 T	0.0723	1.1982	2.4773	Element	
TP11 -3	0.0640	1.1981	2.4686	Neptune	
TP26-1 F3	0.0645	1.2023	2.4673	Element	
TP26-1 T	0.0663	1.2021	2.4704	Element	
TP37-3 F2	0.0640	1.2021	2.4679	Neptune	
TP37-3 F3	0.0639	1.2039	2.4663	Neptune	
TP37-3 F4	0.0639	1.2040	2.4667	Neptune	
TP37-3 T	0.0639	1.2032	2.4672	Neptune	
TSU3-1/1 F1	0.0530	1.1946	2.4795	Element	
TSU3-1/1 F2	0.0633	1.1983	2.4673	Element	
TSU3-1/1 F3	0.0649	1.2040	2.4670	Element	
TSU3-1/1 F3	0.0626	1.1983	2.4737	Element	
TSU3-1/1 F4	0.0637	1.1994	2.4608	Element	
TSU3-1/1 F5	0.0648	1.2047	2.4592	Element	
TSU3-1/1 T	0.0652	1.2046	2.4666	Element	

Muestra	²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	Equipo
TSU3-1/2 F2	0.0630	1.1936	2.4734	Element
TSU3-1/2 F3	0.0644	1.1997	2.4674	Element
TSU3-1/2 F4	0.0642	1.2003	2.4660	Element
TSU3-1/2 T	0.0641	1.2001	2.4626	Element
TSU3-1/3 F1	0.0540	1.1960	2.4735	Element
TSU3-1/3 F2	0.0635	1.1982	2.4705	Element
TSU3-1/3 F4	0.0644	1.2029	2.4631	Element
TSU3-1/3 T	0.0640	1.1972	2.4733	Element
TSU3-1/5 F1	0.0591	1.1938	2.4741	Element
TSU3-1/5 F2	0.0637	0.0637 1.1978 2.4675		Element
TSU3-1/5 F3	0.0646	1.2022	2.4662	Element
TSU3-1/5 F4	0.0641	1.1990	2.4611	Element
TSU3-1/5 T	0.0646	1.2065	2.4678	Element
TSU3-1/7 F1	0.0577	1.1981	2.4626	Element
TSU3-1/7 F2	0.0634	1.1942	2.4702	Element
TSU3-1/7 F3	0.0644	1.2015	2.4673	Element
TSU3-1/7 F4	0.0644	1.2012	2.4649	Element
TSU3-1/7 F5	0.0646	1.1972	2.4672	Element
TSU3-2	0.0640	1.1993	2.4694	Neptune
TSU11 -3/2 F2	0.0641	1.1921	2.4626	Neptune
TSU11 -3/2 F3	0.0640	1.1926	2.4630	Neptune
TSU11 -3/2 F4	0.0641	1.1916	2.4620	Neptune
TSU11 -3/2 F5	0.0641	1.1921	2.4626	Neptune
TSU11 -3/2 T	0.0640	1.1926	2.4633	Neptune
TSU30-1 F3	0.0652	1.1994	2.4645	Element
TSU30-1 F4	0.0644	1.2034	2.4684	Element
TSU30-1 F5	0.0649	1.2062	2.4674	Element
TSU30-1 T	0.0640	1.2055	2.4630	Element
TSU37-1 F2	0.0638	1.2034	2.4714	Element
TSU37-1 F3	0.0647	1.2028	2.4643	Element
TSU37-1 F4	0.0642	1.2033	2.4641	Element
TSU37-1 T	0.0645	1.2067	2.4549	Element
TR038-F5	0.0637	1.2352	2.4682	Neptune

Musstra		Equipe			
Muestra	²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	Equipo	
TSU20-1 F2	0.0635	1.1992	2.4658	Element	
TSU20-1 F3	0.0645	1.2224	2.4691	Element	
TSU20-1 F4	0.0643	1.2146	2.4694	Element	
TSU20-1 F5	0.0645	1.2145	2.4664	Element	
TSU20-1 T	0.0641	1.2139	2.4700	Element	
PZSD-1/1 F2	0.0639	1.2027	2.4748	Element	
PZSD-1/1 F3	0.0643	1.2075	2.4695	Element	
PZSD-1/1 F4	0.0639	1.2068	2.4695	Element	
PZSD-1/5 F2	0.0640	1.2052	2.4723	Neptune	
PZSD-1/5 F2	0.0634	1.2057	2.4695	Element	
PZSD-1/5 F3	0.0640	1.2053	2.4724	Element	
PZSD-1/5 F3	0.0650	1.2054	2.4704	Element	
PZSD-1/5 F4	0.0640	1.2042	2.4713	Neptune	
PZSD-1/5 T	0.0640	1.2066	2.4734	Neptune	
PZSU-1 F2	0.0638	1.2007	2.4716	Element	
PZSU-1 T	0.0646	1.2025	2.4674	Element	