



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

**DISTRIBUCION ESPACIAL DE METALES PESADOS EN SUELOS SUPERFICIALES DE
LA CIUDAD DE MEXICO. USO DE RELACIONES ISOTOPICAS DE Pb COMO
TRAZADORES DE FUENTES DE CONTAMINACION EN ZONAS URBANAS**

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A

MARIA TERESA DE JESUS RODRIGUEZ SALAZAR

JURADO EXAMINADOR

DRA. OFELIA MORTON BERMEA (DIRECTORA DE TESIS)
DRA. IRMA AURORA ROSAS PEREZ (PRESIDENTE)
DRA. MARGARITA EUGENIA GUTIERREZ RUIZ (VOCAL)
DRA. LAURA MARGARITA HERNANDEZ TERRONES (SUPLENTE)
DR. FRANCISCO MARTIN ROMERO (SUPLENTE)

**COMITÉ TUTORAL: DR. JESUS SOLE VIÑAS
DR. FRANCISCO MARTIN ROMERO**



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.



Of. No. PCT/ELFM/396/10

Asunto: Aprobación de tema, asesor de tesis
y asignación de jurado para examen de grado.

MARÍA TERESA DE JESÚS RODRÍGUEZ SALAZAR

Estudiante de Doctorado
P r e s e n t e,

El Comité Académico del Posgrado, reunido en sesión ordinaria el 27 de abril del año en curso, aprobó el tema de tesis titulado "Distribución espacial de metales pesados en suelos superficiales de la Ciudad de México. Uso de relaciones isotópicas de Pb como trazadores de fuentes de contaminación en zonas urbanas". Así mismo ratificó a la Dra. Ofelia Mortón Bermea como asesora del mismo y designó a los siguientes investigadores como jurado para su examen de grado.

Dra. Irma Aurora Rosas Pérez	Presidente
Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruíz	Vocal
Dra. Ofelia Mortón Bermea	Secretario
Dr. Francisco Martín Romero	Suplente
Dra. Laura Margarita Hernández Terrones	Suplente

Sin otro particular por el momento, reciba un saludo cordial.

Atentamente,
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Ciudad Universitaria, a 29 de abril de 2010.
COORDINADORA DEL PROGRAMA

DRA. ELSA LETICIA FLORES MÁRQUEZ

ELFM'Imf

AGRADECIMIENTOS ESPECIALES A:

- *La Dirección de Tesis Doctoral, llevada a cabo por la Dra. Ofelia Morton Bermea en el Lab. ICP-MS, Depto. de Geomagnetismo y Exploración del Instituto de Geofísica de la UNAM.*
- *Los Catedráticos Integrantes del Comité Tutorial,, y de los Jurados de Examen de Grado y de Candidatura, por el tiempo dedicado al desarrollo del proyecto doctoral y a la revisión de la tesis, para obtener y proporcionar resultados e información útil a la comunidad interesada en el tema de investigación.*

INTEGRANTES

COMITÉ TUTORAL

Dra. Ofelia Morton B., Dr. Jesús Sole V., Dr.
Francisco M. Romero

JURADO DE EXAMEN DE CANDIDATURA

Dra. Ma. Aurora Armienta Hdz., Dra. Ofelia
Morton B., Dr. Luis W. Daessle H., Dr. Agustín
García R., Dr. Mario Villalobos P.

JURADO DE EXAMEN DE GRADO

Dra. Irma A. Rosas P., Dra. Margarita E. Gutiérrez
R., Dra. Laura M. Hernández T., Dra. Ofelia Morton
B., Dr. Francisco M. Romero

- Las siguientes Dependencias, Autoridades y Personal de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por el apoyo económico, administrativo y/o laboral, otorgado:
 - *Dirección General de Asuntos del Personal Académico, DGAPA*
Proyecto IN117405 Responsable: Dra. Ofelia Morton Bermea
Programa de Apoyos para la Superación del Personal Académico, PASPA
 - *Instituto de Geofísica: Lab. ICP-MS, Depto. de Geomagnetismo y Exploración*
 - *Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra*
 - *Asociación Autónoma del Personal Académico de la UNAM (AAPAUNAM)*

- *Facultad de Química: Laboratorio 113 (Mét. de Sep. Inorg.), Lab. 103 (Espect. de Abs. Atóm.), Departamento de Química Analítica, Coordinación de Asuntos del Personal Académico, Departamento de Superación Académica, Comisiones Dictaminadoras y H. Consejo Técnico.*

La difusión del trabajo experimental se presentó en los siguientes congresos:

- Reunión Anual 2009 de la Unión Geofísica Mexicana, A.C., UGM (Jalisco, México; 8-13 de noviembre del 2009).
- Primera Reunión Bienal de la Asociación Latinoamericana de Paleomagnetismo y Geomagnetismo, LATINMAG (Isla de Margarita, Venezuela, 28 septiembre - 2 octubre 2009)
- XIX Congreso Nacional de Geoquímica del Instituto Nacional de Geoquímica, INAGEQ (Baja California, México; 21-25 de septiembre del 2009).
- 10 th. International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, ICOBTE (Chihuahua, México; 13-16 julio 2009).
- Simposio "Análisis de muestras ambientales por ICP (Plasma Inductivamente Acoplado)", LAFQA, Instituto de Geografía, UNAM (México, D.F., 12 septiembre 2008).

AGRADECIMIENTOS ACADEMICOS

Por la asistencia analítica, académica, técnica, logística y/o administrativa otorgada desde el inicio del proyecto doctoral, durante el desarrollo, y el contenido de la tesis:

Lab. ICP-MS, Depto. de Geomagnetismo y Exploración, Instituto de Geofísica, UNAM

Dra. Ofelia Morton B.
M. en C. Elizabeth Hernández A.

Biól. Rita del Castillo, Q. Janín Guzmán Morales, Angeles Martínez, Biól. Gabriela Morales, Biól. Gloria Quiñones, Daniela Ortega C., Isabel Macías, Maximino Santiago, Pavel Sarmiento, Q. Oscar Venegas

Lab. de Geoquímica, Instituto de Geología, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

M. en C. Ma. Elena García A., C. Evangelina Herrera, Dr. Javier Castro L., Dr. Alfredo Aguillón R., Dr. Rafael Barboza G.

Lab. de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA), Instituto de Geografía, UNAM
Grupo de Biogeoquímica Ambiental, Fac. de Química, UNAM

Dra. Margarita Gutiérrez, Dra. Agueda Ceniceros, M. en C. Gerardo Martínez, Daniel Quiroz, I.Q. Hedgar Hernández, Dr. Mario Villalobos,

Depto. de Caracterización de Contaminantes por Espectroscopia de Absorción y Emisión Atómicas, Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental, Instituto Nacional de Ecología, SEMARNAT

Q. Teresa Ortuño A., Ing. Mercedes Reyes S., I.Q. Gerardo Zaragoza M.

Lab. de Fluorescencia de Rayos-X Instituto de Geología, UNAM

Q. Patricia Girón, Q. Rufino Lozano SantaCruz

Comisión Nacional del Agua

Francisco J. Castillo Alanís

Facultad de Ingeniería, UNAM

Nelly Ramírez, Víctor J. Tapia C.

Facultad de Química, UNAM

M. en C. Cecilia Salcedo, Q.F.B. Eduardo Bonilla Biblioteca de Posgrado (Lic. Edith Jmz, C. Javier García) Colegio de Profesores (Alejandra Mendoza, Claudia Vázquez, y Moisés García)

Instituto de Geología, UNAM

Dra. Teresa Pi Puig, Dra. Olivia Zamora, Dra. Laura Beramendi, Dr. Francisco M. Romero

Técnicos especialistas en ICP-MS, Inglaterra

Jenny Rowland, Chris Rowland

Instituto de Geofísica, UNAM

Dra. Ana Ma. Soler, M. en C. Gabriela Solís, C. Aída Sáenz, Nora Ceniceros, Ma. Flor S. Navarrete, M. en C. Elena Lounejeva, Erick Martínez, Ing. Teodoro Hdz, Dr. Carlos Canet, Dr. Peter Schaff, Dr. Jaime Urrutia F.

**Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra
Instituto de Geofísica, UNAM**

Dra. Leticia Flores, Dra. Blanca Mendoza, Lic. Graciela Solache, Araceli Chaman, Laura Rosario

DEDICATORIAS

Con todo mi cariño, respeto y admiración, dedico y comparto sinceramente este logro personal con:

- **DIOS** (y toda su corte celestial), origen y fuerza creadora de todo lo bueno y del aprendizaje continuo, que he vivido, recibido y disfrutado hasta hoy, en mis 41 años de vida.
- Mis seres mas queridos en esta vida, mis creadores y educadores designados por Ley Divina: **mi Mamá Olga Salazar Rdz. de Rdz. y mi Papá Ricardo Rodríguez García**. Para mí representan el significado del amor en su máxima expresión, predicando con el ejemplo de humildad, sencillez, esfuerzo, trabajo, tolerancia, generosidad, solidaridad y comprensión en cada una de sus acciones hacia sus ascendientes, descendientes, y semejantes. Cada palabra y gesto de apoyo y estímulo, manifestad@ por ustedes, son mi mayor tesoro, mi mejor herencia, y mi presente. Este es un pequeño reconocimiento de lo mucho que merecen por su labor como padres. *Los quiero mucho 'Amá y 'Apá !!!*. Y porque además fueron colaboradores "en activo" de mi trabajo experimental: Mamá gracias por el mapa base del muestreo, y Papá gracias por enseñarme a conducir el auto ("nomás" que Mamá no le dijo al árbol que se quedara en su lugar, y Papá no enseñó a manejar a ese árbol que se movió y se nos atravesó en el camino al muestrear....y el "Platinita" tiene un "pequeño recuerdo" de ese momento...."gajes del oficio"...jijiji).
- Aaaayyyy!!!, con "estos dolores de cabeza y de corazón" literal y metafóricamente (supongo "viceversa" también), mis herman@s: L.A.E. Perla Esmeralda, C.P. Yesenia, y L.A.E. Ricardo Jr. (y sus espos@s: Saúl, José Angel, y Alejandra; respectivamente, porque sé que así le gustará a mis niñ@s que aparezcan sus padres, como aparece la mención super especial a sus abuelos Olga y Ricardo), "nomás" porque nos han dado 7 huerkill@s tremend@s (y l@s que aun faltan por llegar!!) que son la Luz, Alegría y Amor de la *Familia Rodríguez Salazar*, a quienes dedico especialmente esta tesis porque me gustaría ver mi nombre plasmado en las dedicatorias de los documentos de egreso de su formación universitaria: *Yiréh, Marian Itzel, Valeria, Eduardo, Daniel, José Angel-Pepe Jr, y Ricardo Alexis Jr Jr*. Mis sobrinill@s: siempre conserven la sonrisa en sus labios, la espontaneidad y sinceridad que los caracteriza y que nos hace tan feliz!!.

- Mi "Güelita" Panchita (Francisca), y abuel@s en otra dimensión (Josefina, Manuel y Pancho-Francisco). Tí@s que han visto de cerca mi desarrollo personal y profesional, y que han estado al lado de mis padres en la medida de sus posibilidades brindando su apoyo: Tía Esther, Tía Muñe (Juanita), Tío Charro (Manuel), Tío Checo (Sergio), Tío Beto (Dagoberto), y sus Fams.. Y de quienes también aprendí a ser o no-ser, a pesar de la distancia (p que no se sientan los Regi@s y Zacatecan@s), y que hacen también su esfuerzo por estar cerca de mis padres: Tía Ana, Tía Chacha (Angeles), Tío Enrique, Tío Rodolfo, Tío Luis, y Tío Chuy (Jesús), y Fams. Y p' las nuevas generaciones familiares, con quienes gracias a las redes sociales en internet, ya estamos mas en contacto!.
- La Dra. Ofelia Morton B., por aceptarme con entusiasmo en su Grupo de Investigación para desarrollar el proyecto doctoral, recordándome siempre nuestro Norte "S'ñor" con su forma de ser. Y al personal académico, administrativo, y estudiantes de su laboratorio, con quienes me tocó compartir otra bonita etapa de mi vida. Especialmente durante el muestreo en la Cd. de México y el Estado de México, la parte mas divertida por las anécdotas vividas.
- El Personal Académico, Administrativo y también Estudiantes del Departamento de Química Analítica, DEPg., F.Q., U.N.A.M., por los ya GaD XV años de convivencia laboral, que me han dado Excelentes Amig@s desde mi llegada a la UNAM por primera vez en 1992, y ya oficialmente desde 1994 a la fecha. Especialmente a los Laboratorios 103 y 113. Además, estamos festejando los 100 años de nuestra institución (1910-2010) !!! Y gracias a las autoridades de la Fac. de Química y del Depto. de Q. Analítica por el apoyo recibido para mis estudios de Posgrado: Dra. Luz Elena Vera, Dra. Josefina de Gyves, Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel, M. en C. Francisco Rojo, M. en C. Santiago Capella y Dr. Eduardo Bárzana. Y Lorena Hernández, eficiente secretaria del Depto. de Q. Analítica, y a la Sra. Alejandrina Reyes.
- Igualmente al Personal Académico, Administrativo y Estudiantes del Instituto de Geofísica y del Posgrado en Ciencias de la Tierra de nuestra UNAM, por la estancia agradable en el período 2007-2010.

- A la Dra. Liliana Saldívar y Osorio (también con orígenes en "mi Norte"), a quien le digo Mil Gracias por su aprecio y confianza, y por brindarme la oportunidad de ingresar a su Grupo de Investigación (Lab. 103, LEAA), iniciando una nueva etapa en mi vida profesional. Y el apoyo presente desde mucho antes (Ej.: transporte, para la difusión de resultados de Maestría en Congreso Internacional en 1998, Fifth Rio Symposium).
- Mis guías espirituales, laborales y/o de desarrollo humano. Especialmente a Q. Alejandrina Acosta, M. en C. Rosario Covarrubias, M. en C. Ma. Elena Núñez, M. en C. Ana Ma. Núñez, Dra. Claudia Argüello, a l@s Profs. Alicia Zappi, Laura Villalobos y Moisés Mendelewicz. A Ma. Elena Castilla por su amistad.
- Dra. Elenita Rmz, Q. Irene Audelo, y Q. Adolfo García, Integrantes del Consejo Técnico. Q. Carmen Sansón por el impulso en la docencia.
- Profesor@s, Jef@s, Compañer@s y Colegas, que he conocido durante mi desarrollo personal y profesional en Tamaulipas, Nuevo León, Querétaro y Cd. de México; quienes me han enseñado mucho más de lo que los libros y las normas dicen. Prefiero omitir nombres dando su justo lugar a cada uno de ustedes. Aquí va mi Primera Alma Mater: la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Amig@s (UNAM, Hospedaje, Danza, Locución, Paisan@s-Tamaulipas, ETC.....), Ex-alumn@s (Danza, Química), y los diferentes lazos establecidos durante mis actividades, circunstancias y trayectoria de vida. Para evitar errores y sensibilidad por omisión involuntaria, no especifico mas nombres en el presente texto *Dedicatorias*, pero sí les digo que mi mente y mi corazón son capaces de tener siempre un espacio disponible para tod@s ustedes y sus demostraciones de afecto, y agradecer y corresponder a sus atenciones y estimación, GRACIAS!!. La dedicatoria especial irá en el ejemplar digital o impreso, de quien con toda confianza me lo solicite (aunque ya en este momento, tengo 5 destinatari@s por solicitud: Nelly Bautista que ya se "adelantó" a la difusión de esta tesis, Araceli García, a Kike González que ya pidió su cd p compartir con su sister la comis Dulce, Salvador Vallejo por el muestreo de hojas "paseando" por "La Condesa" en el D.F., y un cd mas para Ludivina Glz. de la UTAC- CCT, solicitud de "ahoritita").

- Seres queridos transitando ya en otra dimensión.
- ¿Y porque no?: a las mascotas, en especial a Totto y Fuffo.

Finalmente, *GRACIAS* a tod@s por su apoyo y sus críticas constructivas en cada aspecto de mi vida. Esto fortalece mi espíritu e incrementa el deseo de dar lo mejor de mí, para compartir siempre con ustedes mi pasado, mi presente y mi futuro.

Mayté Rodríguez Salazar
Cd. México, D.F. Otoño 2010

RESUMEN

El objetivo del presente proyecto doctoral es evaluar la distribución espacial de Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, Co y Ba, y determinar la composición isotópica de Pb en muestras de suelo superficial (0-5 cm) de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), con el propósito de identificar y evaluar la principal fuente de contaminación y su firma isotópica.

Para evaluar la distribución espacial de los metales pesados de interés, se llevó a cabo la determinación analítica de la concentración total en las 146 muestras recolectadas en el área de estudio, mediante espectrometría de fluorescencia de rayos-X por dispersión de longitud de onda. Se obtienen los intervalos de concentración para Pb, Cu, Zn, Ba, Co, Cr y Ni: 16-693 mg/kg, 26 – 358 mg/kg, 95 – 1890 mg/kg, 321-869 mg/kg, 11-42 mg/kg, 65-559 mg/kg, y 29-151 mg/kg, respectivamente.

Con base en el muestreo realizado, el análisis estadístico (correlación de Pearson, y análisis Cluster) y la distribución espacial, se identificaron 2 grupos: a) GI: Pb, Cu y Zn, y b) GII: Co, Cr y Ni. Esto se interpretó como presencia de dos fuentes principales de aporte de metales pesados en la ZMVM. El grupo I (GI) presentó los mayores niveles de concentración total en la parte norte y central del área urbana, mientras que los elementos del grupo II (GII) no muestran zonas “hot-spot” en el área de estudio. El Ba se asocia al GI, considerando el conjunto de resultados obtenidos respecto al análisis de la correlación estadística de datos, el nivel de concentración y su patrón de distribución espacial.

La información obtenida del análisis del contenido de Pb, así como el patrón de distribución espacial de la zona de estudio, y el análisis estadístico (Pearson y CA); muestran que los suelos superficiales que presentan mayor concentración de Pb se localizan cerca de las avenidas principales expuestas a alto tránsito vehicular. Lo anterior, también se deduce para el análisis de los datos correspondientes a Cu y Zn. Esto permite sugerir una fuente antropogénica común relacionada a actividades vehiculares, en donde el Pb está controlado por una actividad antropogénica de largo-plazo relacionada al uso de aditivos de Pb en la gasolina en México. considerando que 541 000 toneladas de Pb se usaron durante el período tetra-etil plomo (TEP) en México (1940-1997). Y el contenido de Cu y Zn se relaciona con el desgaste de partes automotrices.

Los resultados de la evaluación de los niveles de concentración, los coeficientes de correlación, y los patrones de distribución obtenidos para Co, Cr y Ni; se interpretaron como aporte determinado por el material parental predominante en el área estudiada. Y el aporte de Ba se relaciona con las dos fuentes principales estimadas en el presente trabajo de investigación (material parental y emisión vehicular).

Para trazar la contaminación por emisiones vehiculares, considerada la principal fuente antropogénica en la ZMVM, se realizó la medición de las relaciones isotópicas, RI ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), mediante espectrometría de masas-plasma acoplado por inducción con analizador de masas cuadrupolo. El análisis se aplicó a 103 muestras del suelo superficial urbano recolectado, y a material relacionado con las principales fuentes de emisión presentes en el área de muestreo: a) la fuente natural (roca parental de composición basáltica); y los materiales relacionados a la fuente antropogénica (yacimientos minerales usados en la producción de gasolina con plomo en México).

Los parámetros instrumentales y analíticos claves en la medición, se lograron optimizar, estos son: a) el tiempo muerto del detector, b) evaluación del parámetro a (“diferenciación de masas”), mediante normalización con el estándar de referencia NIST SRM 981, y c) la compensación de la deriva instrumental empleando ^{205}Tl como estándar interno. Lo anterior quedó confirmado al evaluar la calidad de la metodología analítica en términos de precisión y exactitud empleando tres materiales de referencia, con valores reportados (NIST 2709 y JSO-1) y certificados (AGV-2) para relaciones isotópicas de Pb, realizando el análisis utilizando el valor seleccionado de 35 nanosegundos correspondiente al tiempo muerto del detector.

La precisión de los resultados obtenidos en los materiales de referencia es de 0.06 -1.3 %RSD. Con respecto a los valores reportados o certificados, los datos de % error obtenidos variaron en el intervalo de 0.002-0.625 % para las mediciones llevadas a cabo en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, y de 0.009-0.825% para mediciones realizadas en el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental. La mejor exactitud la muestra el material de referencia AGV-2 con el valor 0.002 % obtenido para la RI $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, y el material NIST 2709 con el valor 0.009 % correspondiente a la RI $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. No se observó tendencia en la calidad de los resultados respecto a la matriz analizada (suelo o roca).

La aplicación de la metodología analítica optimizada, permite distinguir los valores de RI de Pb entre las fuentes principales de contribución de Pb estimadas en el ambiente urbano de la ZMVM (analizadas: la roca parental y los yacimientos minerales usados en la producción de gasolina con plomo en México). Y los valores reportados para la fuente natural (sedimento lacustre), y la fuente antropogénica (gasolina con plomo, y yacimiento mineral). Se obtuvieron los siguientes intervalos de valores en las muestras de suelo superficial urbano de la ZMVM: 37.965-39.718 ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), 18.375-19.204 ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), 1.177-1.218 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) y 2.443-2.496 ($^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$).

En general, se observó que las muestras con bajo contenido de Pb (<50 mg/kg), mostraron alta dispersión en sus valores de RI, la cual está determinada por la composición isotópica (huella isotópica) de fuentes naturales de Pb comunes en el área analizada. La dispersión en los valores de RI, mostrada por las muestras de suelo con intervalo de concentración total de Pb en 51 - 200 mg/kg, se interpretó como una mezcla de valores de RI a partir del material parental y del bajo aporte del Pb procedente de otras fuentes antropogénicas (probablemente de origen industrial). Las muestras con mayor contenido de Pb (> 200 mg/kg), presentaron la menor dispersión en sus valores para RI, lo que sugiere la presencia de una fuente antropogénica principal, representada en este caso por la firma isotópica de la gasolina con plomo.

Con base en el estudio realizado de la composición isotópica de Pb de las muestras analizadas de suelo superficial urbano y la firma isotópica de las diversas fuentes principales de aporte de Pb analizadas, se confirma la influencia principal de la RI de la gasolina con plomo y los yacimientos minerales usados para la producción de TEP, especialmente para los suelos superficiales urbanos con alto contenido de Pb (como ha sido reportado por otros autores a nivel internacional; sin embargo, no se descarta la presencia de Pb en la gasolina actual, tema de estudio a futuro).

ABSTRACT

The aim of this research is to evaluate the spatial distribution of Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, Co and Ba, and to determine the lead isotopic composition in topsoil samples (0-5 cm) of the Metropolitan Zone of the Mexico's Valley (MZMV), with the purpose to identify and to evaluate the main pollution source and their isotopic fingerprint.

In order to evaluate the spatial distribution of heavy metals in study, there was carried out the analytical determination of total concentration in samples collected in the studied area, employing wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. The concentrations values obtained ranged from: 16-693 mg/kg, 26 - 358 mg/kg, 95 - 1890 mg/kg, 321-869 mg/kg, 11-42 mg/kg, 65-559 mg/kg, and 29-151 mg/kg, for Pb, Cu, Zn, Ba, Co, Cr y Ni, respectively.

To be based on the statistical analysis (Pearsons correlation, and Cluster analysis) and the spatial distribution, 2 groups were identified: a) GI: Pb, Cu and Zn, and b) GII: Co, Cr and Ni. This was interpreted as a presence of two main contribution sources of the heavy metals in the MZVM. The group I (GI) showed the highest total concentration levels in the north and central part of the urban area, whereas the elements of the group the II (GII) do not showed "hot-spot" in the area of study. The Ba is associated with the GI, regarding the set of results obtained about the data statistical correlation analysis, concentration level and their spatial distribution pattern.

The data obtained from the Pb analysis content, their spatial distribution pattern in the studied area, and the statistical analysis (Pearson and CA); indicate that the highest total concentration values in topsoils, were found in sites located near the main streets exposed to high vehicular traffic. This was also found for Cu and Zn data. Then, it allows to suggest an anthropogenic common source related to vehicular traffic, where Pb content is controlled by a long - term anthropogenic activity related to the leaded gasoline used in the past in Mexico. About 541 000 tons of Pb were used during the tetraethyl lead (TEL) period in Mexico (1940-1997). And the content of Cu and Zn relates to automobile parts wearing.

The results obtained about the evaluation of concentration levels, the statistical analysis and the spatial distribution patterns for Co, Cr and Ni, were interpreted as a contribution determined by the prevailing parent material in the MZMV. And both principal sources regarded in the present research (parent material and vehicular emission), were signed as the contribution sources for Ba.

To trace the environmental pollution by vehicular emissions, considered as the main anthropogenic source in the studied area, the measurement of the isotopic relations, IR ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) was performed using inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry. The analysis was applied to 103 samples of the collected urban topsoils, and to the material related to the main emission sources existing in the sampling area: a) the natural source (basalt parent rock); and the materials related to the anthropogenic source (domestic ores used in the production of leaded gasoline in Mexico).

Significant instrumental and analytical parameters in the measurement, were optimized: a) detector dead time, b) evaluation of the parameter a ("mass bias"), applying normalization with the NIST SRM 981 reference material, and c) correction of the instrumental drift using ^{205}Tl as internal standard. The quality of the analytical methodology was evaluated in terms of precision and accuracy using three reference materials with reported (NIST 2709 and JSO-1) and certified values (AGV-2) for Pb isotopic ratios, using the selected value of 35 nanoseconds as a detector dead time.

The data precision obtained in the reference materials ranged from 0.06% to 1.3 %RSD. While the percentage of error ranged from 0.002 % to 0.625 % for measurements carried out in the Universidad Autónoma de San Luis Potosí, and from 0.009% to 0.825 % for measurements performed in the Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental. The best accuracy results were obtained for the AGV-2 reference material (0.002 % obtained for the IR $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) and for the NIST 2709 (0.009% corresponding to the IR $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). No trend was observed in the quality of the results regarding the analyzed sample matrix (soil or rock).

This optimized analytical methodology allows to distinguish the values of Pb IR among the main Pb sources considered in the urban environment of the MZVM (analyzed: parent rock and domestic ores used in the production of mexican leaded gasoline). And the reported values for the natural source (lacustrine sediment), and the anthropogenic source (leaded gasoline, and domestic ores). The intervals of values obtained for the urban topsoil samples of the MZMV were: 37.965-39.718 ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), 18.375-19.204 ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), 1.177-1.218 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) y 2.443-2.496 ($^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$).

Samples with low Pb content (<50 mg/kg), showed high dispersion in their IR values determined by the isotopic composition (isotopic fingerprint) of natural Pb common sources in the analyzed area. The dispersion in IR values showed by the samples with total Pb content of 51 - 200 mg/kg, was interpreted as a mixture of IR values from the parent material and from low contribution of other Pb anthropogenic sources (probably industrial origin). And samples with highest Pb content (> 200 mg/kg) displayed low dispersion in their IR values, which suggests the presence of a main anthropogenic source represented by the isotopic composition of the leaded gasoline.

Taking in account all of these observations about the Pb isotopic composition of the urban topsoil samples and the isotopic fingerprint of the main analyzed sources of Pb contribution, it has been confirmed the significant influence of the IR of leaded gasoline and of the domestic ores used in the TEL production, specially for the urban topsoils samples with high lead content (this has been reported worldwide by other authors; although it is not ruled out the Pb content in gasoline currently available, this is a topic to study in the future).

INDICE

	Página
I. Introducción	1
I.1 Antecedentes	1
I.1.1 Distribución espacial de metales pesados en suelos superficiales urbanos	6
I.1.2 Uso de relaciones isotópicas de Pb como trazadores de fuentes de contaminación en zonas urbanas	12
I.2 Objetivos	17
I.2.1 General	17
I.2.2 Particulares	17
I.3 Hipótesis	19
II. Metodología	20
II.1 Muestreo	20
II.2 Preparación de muestras	21
II.2.1 Preparación de muestras para análisis de metales totales mediante WDXRF	21
II.2.2 Preparación de muestras para análisis de RI de Pb mediante ICP-QMS	21
II.3 Métodos analíticos	22
II.3.1 Análisis de metales totales mediante WDXRF	22
II.3.2 Análisis de RI de Pb mediante ICP-QMS	22
II.3.2.1 Estudios del tiempo muerto del detector	23
II.3.2.2 Evaluación del parámetro a (“mass bias”)	23
II.3.2.3 Calidad de los métodos analíticos	25
II.3.2.4 Aplicación de la metodología analítica optimizada para el análisis de RI de Pb mediante ICP-QMS	25

III. Resultados y discusión	28
III.1 Distribución espacial de metales pesados en suelos superficiales de la Cd. de México	28
III. 1.1 Artículo resultante:	
III.1.1.1	
Rodríguez-Salazar, T., Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Lozano-SantaCruz, R., Tapia-Cruz, V., 2010. The study of the metal contamination in urban topsoils of the metropolitan area of Mexico City using GIS. <i>Environmental Earth Sciences, antes Environmental Geology</i> (Publicado en línea, DOI: 10.1007/s12665-010-0584-5, 20 de Mayo del 2010)	42
III.2 Uso de relaciones isotópicas de Pb como trazadores de fuentes de contaminación en la ZMVM	50
III.2.1 Artículos resultantes:	
III.2.1.1	
Rodríguez-Salazar, M.T., Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., García-Arreola, M.E., Ortuño-Arzate, M.T., 2010. Development and validation of an analytical method for the determination of lead isotopic composition using ICP-QMS. <i>Geofísica Internacional</i> 49, 113-117	63
III.2.1.2	
Morton-Bermea, O., Rodríguez-Salazar, T., Hernández-Alvarez, E., García-Arreola, M.E, Lozano, R., 2010. Lead isotopes as tracers of anthropogenic pollution in urban topsoils of Mexico City. <i>Chemie der Erde - Geochemistry</i> (en proceso de revisión)	69
IV. Conclusiones	96
IV.1 Generales	96
IV.2 Particulares	97
V. Referencias	103
VI. Apéndices	117
VI.1 Tablas del capítulo I (Introducción)	117
VI.2 Tablas del capítulo II (Metodología)	121
VI.3 Tablas del capítulo III (Resultados y discusión)	128

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Antecedentes

De acuerdo al informe del proyecto de las Perspectivas Mundiales de Urbanización (World Urbanization Prospects: 2001, título en inglés), preparado por las Naciones Unidas, se espera que la población del mundo crezca de 6.1 billones en el 2000 a 8.3 billones en el año 2030 (Wong et al., 2006). Las estadísticas indican que aproximadamente el crecimiento esperado durante estas tres décadas se dará en las áreas urbanas y no habrá crecimiento de la población rural. Sin lugar a dudas, el ambiente urbano llegará a ser el hábitat principal, por primera vez en la historia. Desde una perspectiva ambiental y de salud, esta tendencia social-geográfica tendrá una influencia negativa en nuestro entorno inmediato y en la calidad de la salud humana.

A pesar de que desde la antigüedad se ha reconocido la presencia de altas concentraciones de metales en el medio ambiente como producto de las diversas actividades humanas (Nriagu, 1996), es a partir del desarrollo industrial y como consecuencia de la liberación excesiva al ambiente de los elementos potencialmente tóxicos (EPT), que surgen numerosos estudios científicos del fenómeno geoquímico ambiental dentro de las áreas urbanas.

Numerosas actividades humanas cotidianas, incluidas las municipales, industriales, comerciales, operaciones agrícolas etc, generan una variedad de contaminantes considerados potencialmente tóxicos al medio ambiente, (Tabla VI.1.1 del Apéndice VI.1) (Nriagu, 1979, 1996; Nriagu y Pacyna, 1988). Estas actividades son especialmente intensas en ambientes urbanos (Nriagu, 1988; Kreimer, 1992; Thornton, 1993).

Los metales pesados (o EPT) no son biodegradables y tienden a acumularse en la naturaleza. Las emisiones elevadas de estos elementos con el tiempo producen un enriquecimiento anómalo, causando la contaminación por el metal, en la superficie del material acumulado. La presencia prolongada de los EPT en ambientes urbanos particularmente en suelos, produce un aumento significativo de la exposición de la población urbana vía inhalación, ingestión y contacto (Mielke y Reagan, 1998; Boyd et al., 1999; Mielke et al., 1999), ocasionando daños a la salud humana.

Los metales en un medio ambiente urbano incluyen elementos esenciales y no-esenciales, cuya toxicidad depende del nivel de concentración vinculado a su función bioquímica y/o fisiológica en los organismos. Elementos tales como cobre (Cu), manganeso (Mn), hierro (Fe), zinc (Zn), cobalto (Co), cromo (Cr), selenio (Se), yodo (I), boro (B) y molibdeno (Mo) son denominados “micronutrientes” o “elementos traza esenciales”, debido a que los organismos requieren pequeñas pero críticas concentraciones para un desarrollo normal (Plant et al., 2001; Rodríguez-Salazar, 2001). Una deficiencia en la aportación del micronutriente ocasionará enfermedades debido a una disfunción metabólica. Existen también elementos sin función bioquímica esencial llamados “elementos no-esenciales”, denominados incorrectamente “tóxicos”, entre estos se encuentran arsénico (As), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), plutonio (Pu), antimonio (Sb), talio (Tl) y uranio (U). La toxicidad se refiere a cualquier efecto tóxico o adverso que un agente físico o químico, puede producir dentro de un organismo (Williams et al., 2000), y se presenta cuando el nivel de concentración excede el nivel de tolerancia, pero no provocan desórdenes en el organismo cuando se encuentran en baja concentración.

Las implicaciones a la salud humana debido a la contaminación urbana de elementos traza potencialmente tóxicos, son generalmente difíciles de evaluar debido a la complejidad de los factores bioquímicos involucrados. La biotoxicidad inducida a través de la exposición al elemento, es la consecuencia de reacciones bioquímicas que interrumpen los procesos biológicos mediante el bloqueo de grupos funcionales de biomoléculas (desplazando los iones de elementos traza esenciales en las biomoléculas, o modificando la configuración activa de tales moléculas), (Rodríguez-Salazar, 2007) La biotoxicidad se induce por: a) exposición directa a las sustancias químicas (por ejemplo, en ambientes laborales vía inhalación o contacto dérmico), b) exposición indirecta a través de la transferencia de la cadena alimenticia, e ingestión eventual.

El Pb es relativamente común en la corteza terrestre. El Pb entra al cuerpo humano principalmente vía inhalación e ingestión. Las fuentes de exposición a este metal varían acorde al uso histórico y actual en cada país. Meyer (2008) reporta diversas fuentes descritas en la literatura: procesos de extracción del metal, remedios medicinales tradicionales, aparatos electrónicos, efectos del uso de la gasolina con plomo, reciclado de batería, y pintura. Los niños son la población mas expuesta a este metal, al ingerir suelo contaminado con Pb procedente de residuos de pintura de casas, debido a las características fisiológicas en esta etapa de desarrollo

(Watt et al., 1993; Nriagu et al., 1996a; Shen et al., 1996; Mielke et al., 1999; Adriano, 2001; Lottermoser, 2002; Binns et al., 2004, Meza-Figueroa et al., 2007). Las actividades infantiles que dan lugar a lo anterior son: a) el juego de exploración del ambiente, llevándose las manos a la boca con suelo contaminado, y b) la “pica” (específicamente la geofagia) que se da por deficiencia nutricional en minerales (Abrahams, 2002; Abrahams et al., 2006). Los efectos tóxicos del Pb se manifiestan como una disfunción en la producción de la hematina, en el sistema nervioso central, y en el sistema renal. El Pb inhibe varias enzimas, especialmente la ALA-deshidratasa (ALA=Acido aminolevulínico), que es crucial en la síntesis del hemo (nombre común de la ferroporfirina que existe en forma libre o como grupo prostético de hemoproteínas: hemoglobinas, eritrocruorinas, mioglobinas, algunas peroxidasas, catalasas y citocromos). Los sitios de bioacumulación de Pb en el ser humano son: los huesos, riñones e hígado. (Nriagu, 1988; Albert, 2004; Rodríguez-Salazar, 2007)

Otra consecuencia directa de la contaminación al medio ambiente por los metales traza, está relacionada con las propiedades de migración de éstos a los cuerpos receptores de agua, deteriorando la calidad de los ecosistemas acuáticos.

Dada la preferencia creciente del ambiente urbano como hábitat humano, y las potenciales implicaciones a la salud que genera el enriquecimiento de metales traza en diversos materiales ambientales, durante los últimos 20 años se ha desarrollado una nueva disciplina denominada *Geoquímica Ambiental Urbana*. Esta disciplina tiene como objetivo evaluar el impacto de las actividades típicas de comunidades urbanas. Este término fue propuesto inicialmente por Thornton en 1990 y describe las actividades de investigación relacionadas con la geoquímica ambiental en ambientes urbanos (Thornton, 1991). De esta manera, la Geoquímica Ambiental Urbana puede definirse como *el estudio científico que, con base en la química de la Tierra sólida, sus componentes acuosos y gaseosos y las formas de vida, estudia las condiciones físicas, químicas, y biológicas de un ambiente urbanizado* (Siegel, 2002). La Geoquímica Ambiental Urbana proporciona información sobre la movilización, dispersión, depositación y distribución de elementos considerados tóxicos en el ecosistema urbano. El dominio de este conocimiento es una herramienta muy importante a considerar en la planeación urbana, que puede facilitar el

desarrollo de ambientes urbanos saludables y sustentables. (Vlahov y Galea, 2002; Brown, 2003; de Hollander y Staatsen, 2003; Northridge et al., 2003; Pacione, 2003; van Kamp et al., 2003).

En la actualidad, la Geoquímica Ambiental Urbana es una disciplina establecida sólidamente. Desde su inicio como tal, se ha intensificado de modo relevante el conocimiento del comportamiento de los metales traza en materiales ambientales urbanos.

Durante los primeros años de desarrollo de la Geoquímica Ambiental Urbana, se realizó un esfuerzo enorme en investigaciones relacionadas con la presencia de Pb en el ambiente urbano. Muchos de estos trabajos están relacionados con la evaluación de Pb en suelos expuestos a tránsito vehicular y en partículas atmosféricas. De la misma manera, comenzaron a aparecer trabajos relacionados con la calidad ambiental urbana en términos del contenido de metales pesados en suelos urbanos, entre ellos Cu, Zn, B (Purves, 1966, 1968; Purves y Mackenzie, 1969).

Durante las pasadas tres décadas, la temática de los estudios realizados dentro de la Geoquímica Ambiental Urbana tuvo una relación muy fuerte con el desarrollo de grandes centros industrializados en Norteamérica y Europa, donde se ubicaban la mayor parte de los centros urbanos (Thornton y Webb, 1979; Thornton y Plant, 1980). Esto comenzó a cambiar a finales de los años 80 cuando otras regiones en desarrollo comenzaron a expandirse rápidamente, y los signos de la contaminación potencial por metales pesados comenzaron a aparecer. Especialmente en el sureste de Asia, el rápido desarrollo económico e industrial, aunado a la falta de políticas de control ambiental, ha llevado a un aumento en el interés por cuantificar las emisiones antropogénicas de metales traza y por evaluar sus consecuencias ambientales.

A pesar de que los trabajos relacionados con la contaminación por Pb continúan siendo los más reportados, otros EPT como el Cd, Cu, Ni y Zn son frecuentemente evaluados. Similar al caso del Pb, estos metales pesados son de gran uso comercial y están dentro de los elementos más emitidos al ambiente con efectos toxicológicos a los humanos expuestos excesivamente a ellos. La transición de evaluaciones ambientales monoelementales a estudios multielementales, se ha favorecido por el desarrollo y la creciente disponibilidad de la instrumentación analítica.

La evolución de la conciencia ambiental y de salud, ha llevado a las instancias gubernamentales a establecer regulaciones legislativas con el propósito de controlar el riesgo asociado con el incremento excesivo de metales en el ambiente. En México, por ejemplo, la norma de carácter obligatorio *NOM-147-SEMARNAT/SSAI-2004* es la norma oficial mexicana *que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio* (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, SEMARNAT, 2004). Y relacionada con el tema, se dispone también de la norma de carácter voluntario *NMX-AA-132-SCFI-2006* para llevar a cabo el *muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra* (Secretaría de Economía, 2006). La Secretaría de Salud (Secretaría de Salud, 1993a, 1993b, 2000, 2002a, 2002b), ha establecido normas específicas para Pb: *NOM-004-SSAI-1993* (pinturas y barnices), *NOM-026-SSAI-1993* (calidad del aire ambiente), *NOM-199-SSAI-2000* (plomo en sangre), *PROY-NOM-211-SSAI-2002* (alimentos) y *NOM-231-SSAI-2002* (artículos de alfarería vidriada).

I.1.1 Distribución espacial de metales pesados en suelos superficiales urbanos

Como ya se ha mencionado previamente, la evaluación del grado de contaminación en zonas urbanas es frecuentemente evaluada en términos del contenido de metales en suelos.

Los suelos son cuerpos naturales compuestos por una mezcla compleja de minerales, agua, microorganismos y materia orgánica. Sposito (2008) define el suelo como un medio poroso creado en la superficie terrestre a través de procesos de erosión originados por fenómenos biológicos, geológicos, e hidrológicos. Los suelos se diferencian de las rocas erosionadas, debido a que muestran estratificación vertical (horizontes del suelo) producida por la influencia continua de los organismos y el agua que se filtra. La formación del horizonte es resultado de una combinación de procesos geológicos, químicos, y biológicos que generalmente ocurre durante períodos largos de tiempo. Desde el punto de vista químico, los suelos son sistemas abiertos y biogeoquímicos que contienen sólidos, líquidos y gases, capaces de intercambiar materia y energía con la atmósfera, biósfera e hidrósfera.

El origen de los suelos naturales está totalmente determinado por el intemperismo de materiales parentales, entonces se puede decir que los suelos tienen características mineralógicas y geoquímicas similares a la roca parental de la cual proceden. De esta manera, la evaluación de la composición mineralógica y química del material parental permite tener una estimación del nivel de concentración de los metales traza del suelo circundante, lo que se conoce como valor “de fondo” (Wong et al., 2006). Así, es posible identificar contribuciones externas cuando se tienen concentraciones por encima de los valores de fondo, entre estas, las de origen antropogénico. Esta explicación es aceptada y ampliamente utilizada en la evaluación de la contaminación por metales traza en suelos naturales, sin embargo, para el caso de estudio de la contaminación en suelos urbanos, tiene que ser considerada con limitaciones considerando el origen del material urbano. Wong et al. (2006).

El ambiente urbano, es único en el sentido de que ha sido modificado por las actividades humanas con el fin de lograr satisfacer las necesidades del mayor número posible de habitantes en un espacio limitado. Algunas características distintivas de un típico ambiente urbano incluyen:

una población numerosa, y un relativo alto nivel de productividad primaria impulsada por actividades no-agrícolas. El ambiente urbano, incluye además: infraestructura subterránea y no-subterránea, red de pavimentos, y alta densidad de sistemas de transporte motorizado. Esta modificación, da lugar a características físicas, químicas y biológicas que hacen el ambiente urbano diferente a un ecosistema natural. Los suelos urbanos difieren de aquellos de áreas agrícolas o forestales, ya que se describen como el producto de la mezcla de los suelos originales transformados profundamente por la actividad humana a través del mezclado, introducción y traslado de material parental exógeno, y por la contaminación (De Kimpe y Morel, 2000). Frecuentemente se definen como "made ground" (hechos por molienda o mezcla) y por lo mismo, generalmente no presentan un perfil estratificado de formación de suelo, ni está relacionado directamente con los materiales geológicos vecinos. Generalmente los suelos urbanos presentan una profundidad no mayor de 50 cm, y se consideran sitio de acumulación para los EPT en ecosistemas terrestres, aunque no es fácil reconocer el enriquecimiento de la superficie por metales traza, debido a que están intensamente alterados por actividades antropogénicas. Los suelos urbanos se distinguen también de los fuertemente alterados encontrados en áreas industriales (presas, minas, jales, y campos de aviación).

En zonas urbanas, los metales traza pueden ser emitidos al medio ambiente por un gran número de fuentes antropogénicas. Dentro de las actividades reconocidas como de alto impacto, están las actividades relacionadas con el tránsito vehicular (combustión fósil, desgaste de piezas automotrices) actividades industriales, actividades de disposición de residuos municipales (incineración y rellenos sanitarios) y la corrosión de materiales de construcción (Barltrop, 1979; van der Sloot et al., 1996; Nadal et al., 2004). A pesar de esto, es bien sabido que las emisiones atmosféricas son la principal fuente urbana de contaminación. Los EPT tienden a adherirse a material particulado (Vesper y White, 2003). Dando como resultado partículas atmosféricas que representan una mezcla heterógena compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos procedentes de emisiones primarias de contaminantes, reacciones secundarias y re-suspensión de polvo y otras partículas generadas por abrasión mecánica de superficies tales como llantas y carreteras. Las diversas fuentes de emisión de estas partículas determinan la composición del material particulado (PM, Particulate Matter), y sus efectos toxicológicos.

Al respecto, García-Cuéllar et al. (2003); reportan que los componentes de material particulado urbano, específicamente PM-10 (partículas de diámetro aerodinámico equivalente o menor a 10 μm , perjudiciales para la salud debido a que no son retenidas por el sistema de limpieza natural del tracto respiratorio), dañan la estructura del ácido desoxirribonucleico (DNA) provocando la aparición de enfermedades humanas como cáncer. Este daño surge por especies de oxígeno reactivas generadas por peróxido de hidrógeno (H_2O_2), un inductor de radicales hidroxilo en presencia de iones de metales de transición. Rosas-Pérez et al. (2007); mencionan que la composición y concentración del PM urbano de la Cd. de México (mezcla compleja de metales de transición, endotoxinas, partículas relacionadas con la combustión, componentes biológicos y del suelo) juegan un importante papel para la evaluación del riesgo a la salud humana. Encontraron diferentes patrones de composición del PM, y por tanto diversos efectos tóxicos a nivel celular.

Los metales asociados a las partículas, se encuentran dispersos en el aire hasta que estas partículas se depositan en el suelo o en el agua. La dispersión y la distribución de los metales traza depende en gran medida del tamaño y de las propiedades de la superficie sobre la cual los metales son depositados. Las partículas depositadas en el suelo pueden ser fácilmente reubicadas por diversos factores físicos y micro-ambientales, lo que modifica también la distribución de los metales en los perfiles de suelo. Entre estos factores se encuentran: la solubilidad de los metales, propiedades del suelo, la topografía y la dirección del viento. La posición y topografía de edificios influyen en la dirección del viento en el ambiente urbano, ya que los movimientos de aire pueden ser canalizados, obstruidos, y/o confinados de diferente manera. Raga et al. (2000); realizaron una investigación con base en un período de muestreo de 5 años, encontrando que la distribución de las PM-10 son diferentes en temporada de clima seco o lluvioso en la Cd de México.

Los suelos naturales no alterados cuando se sobresaturan, permiten el transporte vertical y horizontal del agua, la cual puede contener iones metálicos disueltos, o coloides que pueden pasar a través de los poros. Sin embargo, en un ambiente urbano la percolación del agua de lluvia se reduce de manera significativa por efecto de la presencia de la infraestructura subterránea que a

su vez limita la presencia del suelo en capas inferiores. Lo anterior, permite la acumulación de los EPT en las capas superiores del suelo.

Los suelos pueden ser considerados como la “piel” de los ecosistemas, por tanto, el contenido de metales en suelos urbanos es generalmente considerado como indicador importante de exposición para la salud. A la fecha, han surgido diversos estudios relacionados con la evaluación de los EPT en el medio ambiente (Tabla VI.1.2 del Apéndice VI.1). Salvagio-Manta et al. (2002) analizan el contenido de V, Mn, Cd, Ni, Zn, Ni, Cr, Co, Cu, Pb, Hg, y Sb; en muestras de suelo superficial urbano. Los datos obtenidos en este estudio demuestran que los niveles de concentración de metales pesados en suelos urbanos pueden ser usados como poderosos trazadores geoquímicos para monitorear el impacto de la actividad humana, con la condición de que los niveles de concentración “de fondo”, han sido correctamente establecidos e interpretados.

Dado el rápido desarrollo del ambiente urbano, y las implicaciones a la salud por efecto de la contaminación por metales traza, muchos fenómenos encontrados en tales escenarios ambientales se han investigado recientemente empleando la incorporación de tecnologías de digitalización y/o visualización, tales como: los Sistemas de Información Geográfica (SIG), y los sistemas GPS (Global Positioning System), para la presentación e interpretación de datos espaciales y no-espaciales, y el ajuste de modelos geoquímicos. La relación entre las fuentes emisoras de contaminación y los niveles de contaminación en zonas urbanas, depende de la infraestructura y de la planeación regional. El estudio de la distribución espacial de metales en ambientes urbanos se considera una herramienta fundamental para identificar los puntos de mayor exposición a altos niveles de concentración (zonas “hot-spots”), y evaluar las fuentes potenciales de contaminación en el área de interés. Actualmente, los sistemas de información geográfica son empleados para la elaboración de mapas geoquímicos y visualizar la distribución espacial de EPT, permitiendo la representación y el análisis de la información en un contexto geográfico, con el propósito de simular y exponer posibles escenarios futuros con las medidas de remediación convenientes.

En los últimos años han sido reportados importantes trabajos relacionados con el uso de esta herramienta, con el propósito de mostrar la distribución espacial de EPT en zonas urbanas (Facchinelli et al., 2001; Li et al., 2001; Lee et al., 2006; Zhang et al., 2008; Franco-Uría et al.,

2009 ; Yang et al., 2009 ; Davis et al., 2009). Por su parte Li et al. (2004), produce mapas geoquímicos de metales pesados en los suelos urbanos de Kowloon empleando los métodos SIG. Los autores reportan incremento en los niveles de concentración encontrados para Ni, Cu, Pb y Zn en los suelos analizados, y una correlación significativa entre ellos, indicando una fuente de contaminación común. Yang et al. (2009) utilizaron SIG para obtener los mapas correspondientes a la distribución espacial de ocho elementos analizados en muestras de suelo de la zona urbano-rural de Taihang Piedmont, China. En este trabajo se observa que la roca parental y/o las emisiones antropogénicas presentes en la zona de estudio, determinan la dependencia espacial de los metales pesados analizados. Por su parte, Lee et al. (2006); emplean SIG, y análisis estadístico para evaluar la contaminación de suelos por metales traza (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en los suelos superficiales de la Isla de Hong Kong. Encontraron que los suelos superficiales en las áreas urbanas y suburbanas del área de estudio, están enriquecidos con Cu, Pb, y Zn, y confirman el valor de SIG, y de los métodos estadísticos multivariados para evaluar la contaminación por metales en escenarios urbanos complejos, con base en el tratamiento e interpretación de los resultados analíticos obtenidos. Imperato et al. (2003), muestra los resultados del análisis llevado a cabo en Nápoles, Italia para determinar la concentración de Cu, Cr, Pb y Zn en suelos superficiales urbanos. El contenido de los metales pesados refleja enriquecimiento del suelo superficial y en conjunto con los mapas geoquímicos generados, se revela la presencia de la contaminación por los metales analizados debido principalmente a la industria y el tránsito vehicular. Salvagio-Manta et al. (2002), realizaron una investigación en el área urbana de Palermo, Italia. Los autores identificaron dos conjuntos de metales pesados como indicadores de influencias naturales y antropogénicas, utilizando: los mapas de distribución espacial, el contenido de metales pesados encontrados en el área urbana, y la aplicación de análisis estadísticos básicos y multivariados (análisis cluster y de componentes principales). Los indicadores de contaminación antropogénica reconocidos son: Pb, Zn, Cu, Sb y Hg, señalando el tránsito vehicular como la principal fuente de dispersión de la contaminación en los suelos urbanos. Mientras que Mn, Ni, Co, Cr, V, y Cd proceden del material parental (origen litogénico).

A la fecha, son pocos los trabajos reportados en relación a la contaminación urbana por metales pesados en la zona metropolitana del valle de México. Rosas-Pérez et al. (2007); emplearon

análisis estadístico multivariable para demostrar que las muestras de PM-10 recolectado en 3 diferentes puntos de muestreo de la Cd. de México, presentan diferentes patrones de composición. Se identificaron tres grupos de composición: 1)S,K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Pb; 2)Cl, Cr, Ni, Cu; y 3)endotoxinas, carbono orgánico y elemental. García–Cuéllar et al. (2003); concluyen con base en los resultados de su investigación, que el contenido de metales en las PM-10 de la Cd. de México producen daño a la estructura del DNA por un mecanismo de oxidación. Las diferencias observadas en los puntos de muestreo de los análisis realizados, se explican por el contenido de metal en el PM con relación a su fuente de emisión.

El impacto de las emisiones vehiculares en suelos superficiales en la zona urbana del Valle de México, fue reportado por Morton-Bermea et al. (2002). En un trabajo mas reciente, Morton-Bermea et al. (2009); reportan el grado de contaminación en términos de la acumulación de metales pesados con respecto a los valores de fondo. Sin embargo, a la fecha no existen trabajos reportados sobre la distribución espacial de metales en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), que permita identificar las zonas “hot-spots”, y evaluar la correlación entre los metales de interés a analizar.

En la primera parte de esta tesis, se muestran los resultados del análisis de metales pesados realizado a 146 muestras de suelo superficial de la ZMVM, incluyendo las áreas suburbanas y agrícolas ubicadas alrededor. La determinación analítica de la concentración total de Pb, Cu, Zn, Ba, Cr, Co y Ni, se llevó a cabo mediante espectrometría de fluorescencia de rayos-X por dispersión de longitud de onda (WDXRF, Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence). Se muestran los mapas geoquímicos elaborados para evaluar visualmente la distribución y la correlación de los metales pesados en el área de estudio, e identificar los sitios de muestreo expuestos a elevadas concentraciones para trazar la fuente de emisión principal en la zona de estudio. El área de estudio cubre una extensión de 1200 km², con mas de 20 millones de habitantes, representando a una ciudad altamente urbanizada e industrializada, con alta densidad vehicular, como consecuencia del desarrollo sustancial producido durante los últimos 30 años.

I.1.2 Uso de relaciones isotópicas de Pb como trazadores de fuentes de contaminación en zonas urbanas

Adicionalmente a los estudios relacionados con la evaluación de las concentraciones totales de metales en suelos, se han desarrollado y aplicado técnicas isotópicas para la identificación de las fuentes naturales o antropogénicas de emisión de metales al ambiente. Los estudios se han limitado especialmente al Pb en diversos materiales ambientales (aire, agua, suelo, material vegetal). Con base en estudios realizados en diversas zonas urbanas del mundo, se ha observado que el Pb es el metal traza más enriquecido en zonas urbanas y que su nivel de concentración está estrechamente relacionado con el tránsito vehicular (Duzgoren-Aydin et al., 2004; Lee et al., 2006)

En los últimos años el desarrollo de técnicas analíticas sensitivas y de alta precisión han permitido la determinación de relaciones isotópicas (RI) de Pb en diversos tipos de materiales ambientales y geológicos con excelentes resultados (Farmer et al., 1996; Moor et al., 1996; Monna et al., 1997; Shotyk et al., 1998; Lima et al., 2005). La RI representa la composición isotópica distintiva (firma o huella isotópica) de un material determinado.

Es bien sabido que los suelos en áreas expuestas a un alto nivel de urbanización e industrialización rápida y sin control, se modifican profundamente. En estos casos, se considera frecuentemente que los suelos no contaminados pueden ser de diversos orígenes genéticos (y en consecuencia diferentes firmas isotópicas de Pb) debido a su transportación ó reubicación en la zona urbana, a partir de otros sitios. Por tanto, la composición isotópica de Pb en suelos urbanos resulta de la mezcla de las diferentes fuentes de contribución del Pb natural y del Pb antropogénico, permitiendo trazar la fuente principal mediante la tendencia observada en sus relaciones isotópicas, con ayuda de la composición química, y del análisis estadístico de correlación entre variables (Cheng y Hu, 2010).

Particularmente, en la zona metropolitana de la Cd de México se espera un cambio en la composición isotópica de Pb en el medio ambiente regional, debido a la reducción paulatina en el uso de la gasolina con plomo iniciada en 1986 hasta su oficial prohibición en 1997 (PEMEX,

2004). Soto-Jiménez y Flegal (2009), presentan una evaluación de diferentes fuentes de contaminación por Pb en la región del Golfo de California (noroeste de México) y encuentran una contribución significativa de las emisiones producidas por la gasolina con plomo utilizada en el pasado, durante el período del tetraetilo de plomo (TEP) en México (1940-1997). Lo anterior, con base en que la producción de los aditivos usados en las gasolinas con plomo en México, se realizó predominantemente a partir de yacimientos minerales del país (Cumming et al., 1979; Soto-Jiménez et al., 2006).

El Pb tiene cuatro isótopos naturales: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . La relación isotópica de Pb puede cambiar lentamente debido a la producción de los isótopos radiogénicos ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb , generada por el decaimiento radioactivo de los isótopos ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th , respectivamente. Solamente el ^{204}Pb es no-radiogénico. La composición isotópica de Pb es generalmente reportada a través de las RI $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, siendo $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ la relación preferida ya que puede ser determinada analíticamente con alta precisión, considerando la abundancia relativamente alta y similar de ambos isótopos. Esta se emplea ampliamente en el estudio de la isotopía de Pb como trazador de fuentes de contaminación por Pb en materiales ambientales (Tabla VI.1.3 del apéndice VI.1). Sin embargo, una fundamental aplicación de la isotopía de Pb es como herramienta geocronológica, donde se involucra la normalización respecto a ^{204}Pb , el único isótopo estable de abundancia constante sobre la Tierra.

La composición isotópica de diferentes minerales que contienen Pb, es originada a partir de diversos procesos, en los que se encuentran: la proporción de U–Th–Pb en el sistema, el decaimiento radioactivo de U y Th para producir Pb, y la mezcla con Pb de diferentes fuentes de aporte. Por tanto, los valores de las relaciones isotópicas de Pb son características de las fuentes de emisión de Pb, y si la contaminación es generada por un solo proceso, el elemento contaminante contendrá la misma firma isotópica que su fuente (Wong y Li, 2004; Komárek et al., 2008; Cheng y Hu, 2010).

El análisis por espectrometría de masas de ionización térmica (TIMS, Thermal Ionization Mass Spectrometry) es, sin duda, la metodología más adecuada para las mediciones isotópicas. Sin embargo, el alto costo instrumental y el minucioso pretratamiento de muestra requerido, son limitaciones muy importantes para el uso rutinario de la técnica instrumental. En los últimos diez años, ha sido explorado en estudios isotópicos de Pb, el uso de la espectrometría de masas-plasma acoplado por inducción con analizador de masas cuadrupolo (ICP-QMS, Inductively Coupled Plasma-Quadrupole Mass Spectrometry). Las ventajas principales del empleo de esta técnica analítica (rápida preparación de muestra, costo de análisis menor a los de TIMS y robustez instrumental) hacen de ICP-QMS más práctica de usar en modo rutinario respecto a TIMS, en el área ambiental (Townsend et al., 1998; Vanhaecke et al., 1998; Al-Ammar y Barnes, 2001; Marguá et al., 2007). El incremento en la disponibilidad de ICP-QMS en la infraestructura de los laboratorios, ha permitido el interés y desarrollo de estudios relacionados con isotopía de Pb mediante esta técnica analítica, en los últimos años (Weiss et al., 2000; Mukai et al., 2001; Gallon et al., 2006; Marguá et al., 2007). Sin embargo, debido al diseño instrumental y, en especial al funcionamiento del analizador de masas de cuadrupolo, esta técnica se considera limitada en precisión y exactitud (Townsend et al., 1998; Vanhaecke et al., 1998; Marguá et al., 2007).

Durante la última década se han reportado diversas investigaciones sobre la evaluación de los factores instrumentales y analíticos (diferenciación de masas, tiempo de detector, interferencias isobáricas, deriva instrumental), que afectan la medición de las RI, y por tanto, la precisión y la exactitud de los datos isotópicos obtenidos por ICP-QMS. Entre estos, el principal es el denominado efecto “mass bias” (“diferenciación de masas”, Vanhaecke et al., 1998; Al Ammar y Barnes, 2001). Este efecto se debe a la diferencia en la transmisión de iones de diferente masa, desde los conos de muestreo hasta el detector. Representa que la relación isotópica observada o medida, se desvía del valor “verdadero” como función de la diferencia en masa entre los dos isótopos. Se estima mediante el cálculo del parámetro “mass bias” (a , desviación de masa), con carácter positivo o negativo.

Un procedimiento disponible para la corrección del efecto de “diferenciación de masas”, tiene como objetivo mejorar la exactitud y la precisión de las mediciones. El procedimiento consiste en:

- a) La determinación y selección del tiempo óptimo correspondiente al sistema de conteo de iones (tiempo muerto del detector).
- b) La evaluación del parámetro “mass bias”, utilizando una solución certificada de estándar isotópico.
- c) La aplicación del parámetro “mass bias” obtenido con el material de referencia (estándar isotópico), a la medición de muestras reales.

El tiempo muerto del detector es el tiempo requerido para la detección y procesamiento electrónico del impulso del ión. Cocherie et al. (1998), y Vanhaecke et al. (1998); reportan el procedimiento para la determinación del tiempo óptimo. En este, se miden las relaciones isotópicas a diferentes concentraciones; y a diferentes valores de tiempo muerto. Los datos obtenidos se utilizan para graficar la relación isotópica normalizada versus el tiempo muerto del detector para cada solución de diferente concentración. El tiempo óptimo del detector es el punto donde se interceptan las líneas para las diferentes concentraciones, es decir, el tiempo muerto para el cual el valor de la RI es independiente de la concentración; y además, la relación isotópica normalizada tiene un valor lo más próximo a 1 (lo que representa mas proximidad del valor experimental al valor certificado).

Con el objetivo de evitar la deriva instrumental característica de los ICP-QMS, se emplea la estandarización interna. Considerando el Pb como analito en las mediciones de RI, se han empleado Tl y Bi como estándares internos para permitir largos períodos de adquisición de datos (Quétel et al., 1997; Adgate et al., 1998; Barton et al., 2000; Ettler et al., 2004; Marguí et al., 2007).

La segunda parte del presente trabajo de investigación, reporta los resultados de la medición de relaciones isotópicas en 103 muestras de suelo superficial urbano (0-5 cm) recolectados en la zona metropolitana de la Cd. de México, y en material relacionado con las principales fuentes de aporte de Pb presentes en el área de muestreo: material parental, y los yacimientos minerales

mexicanos. Lo anterior, para trazar la contaminación por emisiones vehiculares, considerada la principal fuente antropogénica en el área, a través del estudio de la composición isotópica de Pb ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) obtenida para muestras y fuentes analizadas por ICP-QMS, empleando ^{205}Tl como estándar interno.

En la determinación de relaciones isotópicas, como en todos los análisis químicos, la calidad de los resultados en términos de precisión y exactitud, es primordial para medir satisfactoriamente la composición isotópica de Pb en las muestras de interés, y distinguir los valores de RI entre las fuentes y muestras analizadas en esta investigación (Gulson, 2008; y Barton, 2000), si los diversos factores instrumentales y analíticos que alteran la medición han sido apropiadamente estudiados y corregidos. Tanimizu y Ishikawa (2006), han reportado datos de RI de Pb obtenidos para diversos materiales de referencia (rocas) producidos por el Geological Survey of Japan, empleando espectrometría de masas de tipo multicolector con plasma acoplado por inducción (MC-ICPMS, Multi Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). En el presente proyecto de investigación se evalúa la metodología desarrollada para análisis isotópico de Pb, a través de los parámetros de calidad obtenidos, y se comparan con valores reportados por Aung et al. (2004) en la Tabla VI.1.4 del Apéndice VI.1, para materiales de referencia con matrices ambientales: NIST 2709 (Suelo San Joaquín, Concentraciones “de fondo” de elementos traza, National Institute of Standards and Technology), y JSO-1 (Suelo negro de bosque, Geological Survey of Japan); y con el valor certificado para el material geológico AGV-2 (andesita, United States Geological Survey). Se emplea como calibrante el estándar isotópico de Pb común (NIST SRM 981), con el objetivo primario de seleccionar el tiempo óptimo del detector, y evaluar el parámetro de corrección “mass bias”.

I.2 Objetivos

I.2.1 General

Evaluar la distribución espacial de Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, Co y Ba, y determinar la composición isotópica de Pb en muestras de suelo superficial de la Zona Metropolitana del Valle de México, con el propósito de identificar y evaluar la principal fuente de contaminación y su firma isotópica.

I.2.2 Particulares

- Determinación de Pb, Cu, Zn, Co, Cr, Ni, y Ba, en 146 muestras de suelo superficial urbano (0-5 cm en profundidad) recolectadas en la ZMVM, empleando espectrometría de fluorescencia de rayos-X por dispersión de longitud de onda.
- Producir mapas geoquímicos de distribución de metales pesados en zonas urbanas de la Ciudad de México.
- Correlacionar estadísticamente la interdependencia entre los metales de estudio Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, Co y Ba mediante la correlación de Pearson, el análisis cluster y la distribución espacial de metales pesados; para identificar los sitios de muestreo expuestos a elevadas concentraciones y trazar la fuente de emisión principal en la zona de estudio.
- Optimizar y validar la metodología analítica para la determinación de relaciones isotópicas de Pb ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, empleando materiales de referencia recientemente disponibles para análisis isotópico de Pb en matrices de suelo y geológicas.

- Aplicación de la metodología analítica optimizada para la medición de las relaciones isotópicas de Pb/Pb, en 103 muestras de suelo superficial urbano recolectadas en la ZMVM, y en material relacionado con las principales fuentes de aporte de Pb presentes en el área de muestreo: el material parental, y los yacimientos minerales mexicanos.
- Evaluar la firma isotópica de Pb, en las muestras expuestas a impacto antropogénico.
- Distinguir el Pb natural y el Pb antropogénico mediante la firma isotópica de las fuentes analizadas en el presente trabajo de investigación y/o reportadas por otros autores, para trazar la principal fuente de contaminación en el área de estudio.

I.3 Hipótesis

La evaluación de los resultados obtenidos respecto a la composición isotópica de Pb, los niveles de concentración de los metales en estudio, y su distribución espacial; permitirán la identificación de la firma isotópica de materiales relacionados con el tránsito vehicular (yacimientos minerales, gasolina con plomo) como principal fuente antropogénica de contaminación en la ZMVM, considerando la alta densidad vehicular actual, y el uso de la gasolina con plomo durante el período TEP en México (1940-1997).

II. METODOLOGIA

II.1 Muestreo

Las muestras de suelo superficial se recolectaron en la ZMVM, incluyendo sus áreas suburbanas y agrícolas circundantes. El área de estudio cubre una extensión de 1200 km². La Ciudad de México está localizada en una cuenca elevada a 2240 m sobre el nivel del mar, rodeada por montañas, con temporada de clima seco en los meses de diciembre a mayo, y clima lluvioso en los meses de junio a noviembre (Raga et al.; 2000). La zona norte concentra el sector industrial además de una alta densidad de población, la zona centro agrupa principalmente el mayor flujo de actividad urbana y comercial, y la zona sur se asocia con las actividades residenciales y comerciales. La Cd. de México se distingue por sus problemas de contaminación debido principalmente al material particulado. La Figura II.1 presenta el mapa geológico del área de estudio, y las principales vías vehiculares: Periférico, Insurgentes, Viaducto y Eje Central. Se observa que la mayor parte del área muestreada corresponde a regiones lacustres, y en la zona sur se encuentran la andesita y el basalto como principales unidades geológicas.

Con el objetivo de llevar a cabo un muestreo representativo de la zona de estudio, se aplicó un muestreo tipo exploratorio empleando el método sistemático de rejilla rectangular para obtener la distribución de los puntos de muestreo (Volke-Sepúlveda et al., 2005; Secretaría de Economía, 2006). Se recolectaron 146 muestras de suelo superficial a una profundidad de 0-5 cm, en el período de abril a mayo del 2008. Estas muestras de suelo proceden de sitios expuestos a diversas fuentes de contaminación que representan diferentes niveles de impacto ambiental: jardines, parques, tránsito vehicular, sitios residenciales, sitios industriales y suelos agrícolas. Las ubicaciones de los puntos de muestreo se registraron mediante sistemas de posicionamiento global (GPS, Global Positioning System), en donde se incluye también el tipo de análisis realizado (Figura II.2, Tabla VI.2.1 del Apéndice VI.2).

En cada punto de muestreo se tomaron aproximadamente 0.5 kg de muestra, los cuales se almacenaron en bolsas de polietileno y se transportaron al laboratorio para su preparación y análisis.

II.2 Preparación de muestras

Las muestras de suelo recolectadas se secaron por 48 horas a temperatura ambiente, previo al tratamiento específico para el análisis mediante WDXRF o ICP-QMS. Después, se realizó la separación de residuos mediante tamiz de 2mm, y posteriormente a través de tamiz de 1mm. Las muestras tamizadas se secaron en estufa por 48 horas a 50 °C, se molieron en mortero de ágata y se tamizaron a malla 170 correspondiente a 90µm (Li, et al., 2004; Wong y Li, 2004; Lee et al., 2006).

II.2.1 Preparación de muestras para análisis de metales totales mediante WDXRF

Empleando 4 g de cada una de las muestras tamizadas a malla 170, se prepara una mezcla con ácido bórico y cera-C, para formar las pastillas de 5 cm de diámetro mediante prensado mecánico.

II.2.2 Preparación de muestras para análisis de RI de Pb mediante ICP-QMS

La preparación del material de laboratorio usado en el procedimiento experimental, se realizó acorde al siguiente procedimiento: a) lavado con detergente Extrán MA02 (Merck) , b) lavado con agua potable, c) colocación del material en un recipiente con HNO₃ 30% V, por un tiempo de 8 horas, d) enjuague con agua potable y, e) enjuague final con agua mili-Q 10 veces seguidas (el agua mili-Q se obtiene a partir de equipo Milli-Q plus, marca Millipore).

En la preparación de muestras y soluciones, se usó material volumétrico de vidrio clase A y agua mili-Q (calidad grado 18 MΩ).

La digestión de las muestras se llevó a cabo empleando horno de microondas marca CEM, modelo MARSXPress (Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente, del Instituto de Geografía, UNAM). Se tomaron 0.5 g de muestra, y se añadió la mezcla de reactivos compuesta por: 10 mL HNO₃ concentrado (AR Select Plus Mallinckrodt), 3 mL HF concentrado (obtenido mediante el procedimiento de Mattinson, 1972), y 5 ml H₂O₂ 30% (Ultrex II Baker). El programa de digestión empleado es el recomendado por el método 3052 EPA (Kingston y Haswell, 1997; United States Environmental Protection Agency, 1996). Las muestras digeridas, se enfriaron a temperatura ambiente y se filtraron a través de papel Whatman No. 42, para aforarse a 100 mL en matraz volumétrico con agua mili-Q.

II.3 Métodos Analíticos

II.3.1 Análisis de metales totales mediante WDXRF

La determinación de la concentración total de Pb, Cu, Zn, Ba, Cr, Ni y Co, se llevó a cabo mediante WDXRF, empleando un espectrómetro marca Siemens modelo SRS-3000 (Laboratorio de Fluorescencia de Rayos-X, Depto. de Geoquímica, Instituto de Geología, UNAM). El instrumento está equipado con tubo de ánodo de rodio como fuente de rayos-X. La Tabla VI.2.2 del Apéndice VI.2 muestra los parámetros instrumentales utilizados.

II.3.2 Análisis de RI de Pb mediante ICP-QMS

Los estudios de tiempo muerto del detector, evaluación del parámetro “mass bias”, y la validación de metodología analítica; se llevaron a cabo mediante ICP-QMS, empleando dos instrumentos analíticos marca Thermo Electron Corporation modelo XSeries2, ubicados en el Laboratorio de Geoquímica del Instituto de Geología de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), y en el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA) del Instituto Nacional de Ecología (INE). La Tabla VI.2.3 del Apéndice VI.2, presenta las condiciones analíticas e instrumentales utilizadas en el desarrollo experimental en ambos equipos. La aplicación de la metodología analítica a la medición de relaciones isotópicas de Pb en las muestras recolectadas de suelo superficial, se realizó en el instrumento analítico de la UASLP.

La solución del NIST SRM 981 empleada en todo el procedimiento experimental como calibrante, se prepara pesando una cantidad exacta del alambre de Pb recibido que se digiere en HNO₃; según procedimientos de Townsend et al. (1998); y Woolard et al. (1998).

Para cada sesión experimental de uso del ICP-QMS, se optimizaron los parámetros instrumentales iniciales, con el objetivo de obtener la máxima sensibilidad y mínima fluctuación de señal, utilizando la solución multielemental denominada “solución de sintonía” (tuning solution) que contiene: 10 µg/L de Ba, Bi, Ce, Co, In, Li, Ni, Pb y U en 2% de HNO₃ (Multi-Element Tune A, Analytika Ltd.).

II.3.2.1 Estudios del tiempo muerto del detector

El procedimiento experimental para seleccionar el valor óptimo del tiempo muerto del detector se seleccionó con base en los artículos publicados por Cocherie et al. (1998); y Vanhaecke et al. (1998). Se midieron las relaciones isotópicas ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) a diferentes concentraciones de Pb empleando soluciones de 5, 15, 25 y 50 ppb µg/L de Pb en HNO₃ 0.2% V (preparadas a partir del NIST SRM 981); y a diferentes valores de tiempo muerto. Los datos obtenidos se utilizaron para graficar la relación isotópica normalizada versus el tiempo muerto del detector para cada solución de diferente concentración. El tiempo óptimo del detector es el punto donde se interceptan las líneas para las diferentes concentraciones, es decir, el tiempo muerto para el cual el valor de la RI es independiente de la concentración, y además, la relación isotópica normalizada tiene un valor lo más próximo a 1 (lo que representa mas proximidad del valor experimental al valor certificado).

II.3.2.2 Evaluación del parámetro α (“mass bias”)

Con el objetivo de corregir el efecto de discriminación de masa, se evaluó el parámetro α (“mass bias”) con la solución de Pb NIST SRM 981.

De acuerdo con procedimiento propuesto por Jarvis et al., (1992) y Price-Russ III y Bazán (1987), se obtiene el parámetro α partiendo de la Ecuación II.1, empleando como calibrante el NIST SRM 981, es decir la solución con valores de RI certificadas, para obtener la Ecuación II.2:

$$(A/B)_e = (A/B)_v * (1+an) \quad \text{(Ecuación II.1)}$$

Donde:

a = bias/uma (uma= unidad de masa)

$n = \Delta$ uma = diferencia de masa entre isótopos A y B

$(A/B)_e$ = Relación isotópica experimental

$(A/B)_v$ = Relación isotópica certificada o “verdadera”

Entonces:

$$a = [(A/B)_e / (A/B)_v - 1] / n \quad \text{(Ecuación II.2)}$$

Se aplica la corrección al material de referencia, según la Ecuación II.3:

$$(A/B)_c = (A/B)_e / (1+an) \quad \text{(Ecuación II.3)}$$

Donde:

$(A/B)_c$ = Relación isotópica corregida

En el presente trabajo, se aplicó la corrección simplificada propuesta por Yip et al. (2008). Se realizó la medición isotópica para las masas: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb y ^{205}Tl . Se procesaron los datos crudos: resta del blanco, y señal analítica respecto al ^{205}Tl (estándar interno empleado para corrección de la deriva instrumental, solución stock 1000 mg/L Aldrich). Con los datos procesados, se realizó lo siguiente:

A partir del calibrante NIST SRM 981, se obtuvo K mediante la Ecuación II.4:

$$K = (A/B)_v / (A/B)_e \quad \text{(Ecuación II.4)}$$

Donde:

$K = 1 / (1+an)$ = Factor de corrección que incluye el parámetro a (Ecuación II.5)

II.3.2.3 Calidad de los métodos analíticos

Se aplicó la corrección simplificada propuesta por Yip et al. (2008) descrita en la sección II.3.2.2, a través del parámetro K obtenido mediante la ecuación II.4. Con los valores corregidos para los materiales de referencia, se evaluó la precisión en términos del %RSD (% desviación estándar relativa, Relative Standard Deviation por sus siglas en inglés), y la exactitud en términos del % error relativo al valor certificado o reportado. Los materiales de referencia utilizados son: NIST 2709 Suelo San Joaquín, JSO-1, y el material geológico AGV-2.

II.3.2.4 Aplicación de la metodología analítica optimizada para el análisis de RI de Pb mediante ICP-QMS

Confirmada la calidad del método analítico en la etapa anterior, se aplica a la medición de relaciones isotópicas de Pb a 103 muestras de suelo recolectadas para esta investigación (Tabla VI.2.1 del Apéndice VI.2). Los datos crudos se procesaron de igual manera que en la validación, y se utilizó la corrección simplificada propuesta por Yip et al., 2008 (Ecuación II.1), para obtener la RI corregida para las muestras reales.

Se evaluó la corrección por interferencia isobárica de ^{204}Hg (solución stock 1000 mg/L, High-Purity Standard) en la medición de ^{204}Pb , sin embargo, debido a la baja concentración de Hg en las muestras analizadas del presente estudio, no fue necesario aplicar la corrección en la metodología analítica optimizada.

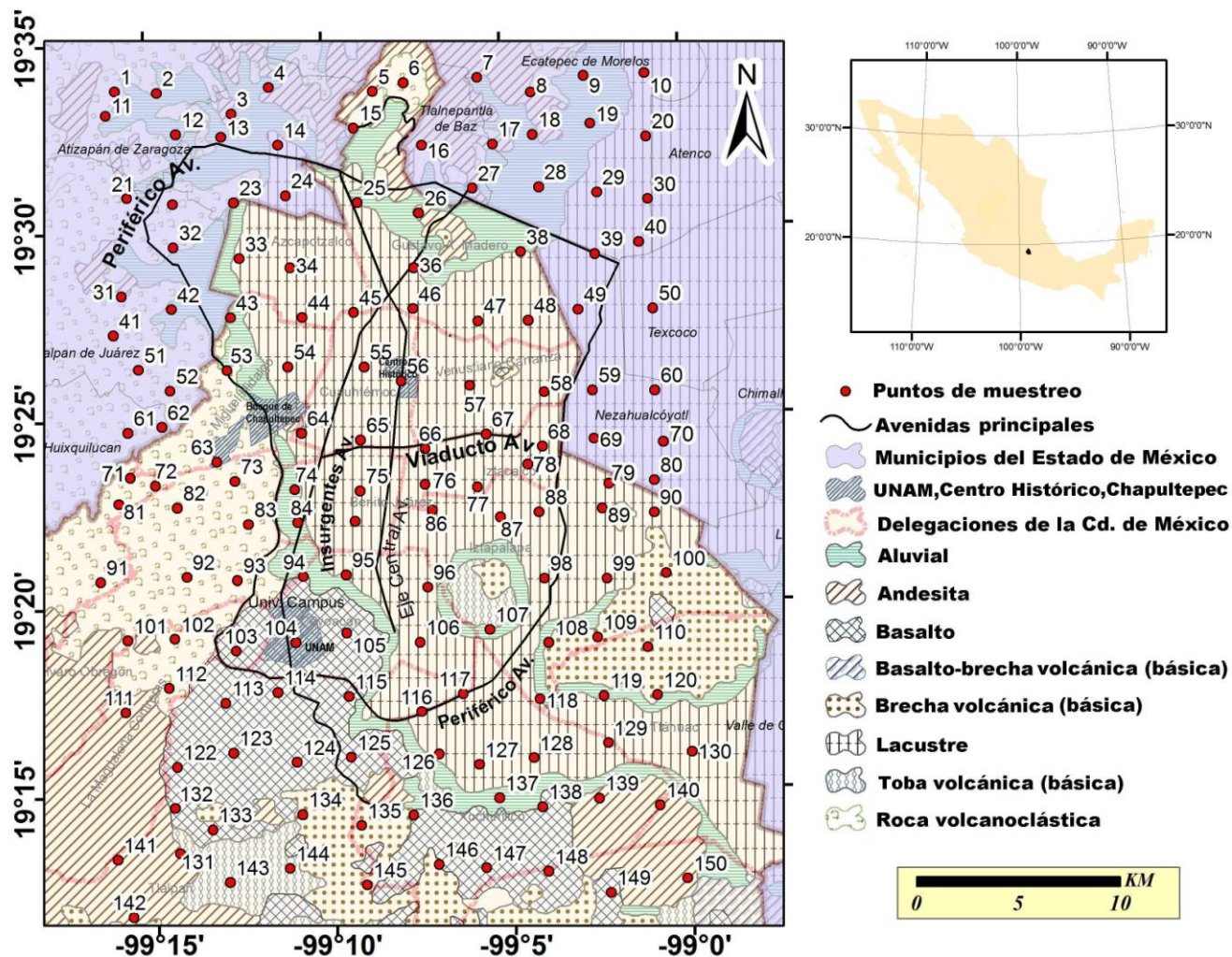


FIGURA II.1 Mapa geológico con puntos de muestreo y ubicación de avenidas principales en la ZMVM.

Fuente: Elaborado por Francisco Castillo A., con cartografía 1: 250 000 del Instituto Nacional de Estadística y Geografía de México (INEGI), utilizando Sistemas de Información Geográfica.

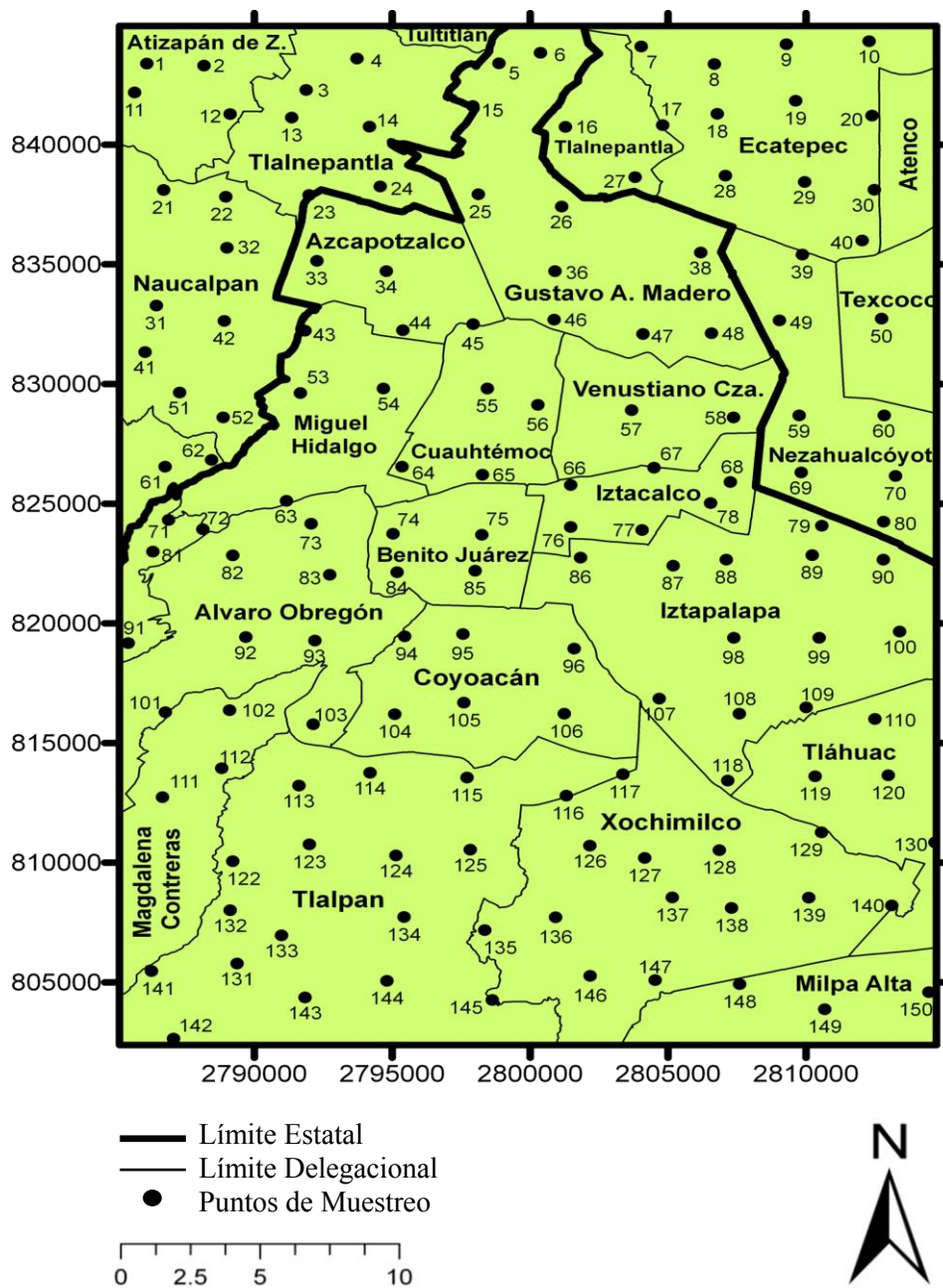


FIGURA II.2 Mapa de ubicación de 146 puntos de muestreo empleados para evaluación de concentración total de metales pesados en la Zona Metropolitana del Valle de México.

Fuente: Elaborado por Víctor J. Tapia C., con cartografía 1: 250 000 del INEGI de México, utilizando Sistemas de Información Geográfica.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 Distribución espacial de metales pesados en suelos superficiales de la Cd. de México

La Tabla VI.3.1 del Apéndice VI.3 presenta los valores de concentración total de los metales traza (Pb, Cu, Zn, Ba, Co, Cr y Ni) analizados empleando WDXRF en las 146 muestras de suelo superficial correspondientes a la Zona Metropolitana del Valle de México, mientras que la Tabla VI.3.2 del Apéndice VI.3 muestra el intervalo de valores, la mediana y el promedio para el mismo lote de muestras. La Tabla VI.3.3d del Apéndice VI.3, presenta los resultados de precisión y exactitud obtenidos para el material de referencia NIST SRM 2709.

Los intervalos de concentración obtenidos son: 15 – 693 mg/kg, 26 – 358 mg/kg, 95 – 1890 mg/kg, 321-869 mg/kg, 11-42 mg/kg, 65-559 mg/kg y 29-151 mg/kg, para Pb, Cu, Zn, Ba, Co, Cr y Ni, respectivamente. Los resultados muestran mayor variación entre el valor de la mediana y el promedio para Pb, Cu y Zn (16-30 %), respecto a la observada en los valores obtenidos para Ba, Co, Cr, y Ni (1-6%), lo que se interpreta en principio como indicio de alteración o mayor grado de impacto de la(s) fuente(s) de aporte de los niveles de concentración de Pb, Cu y Zn, en la zona de estudio. El diagrama de cajas, Figura III.1, representa gráficamente la dispersión de los valores de concentración de los EPT analizados, en donde se observa que la mayor dispersión respecto a la mediana encontrada (simbolizada por el cuadro que se encuentra dentro del rectángulo que agrupa del 25 al 75% de los valores) corresponde al Zn, y al Pb.

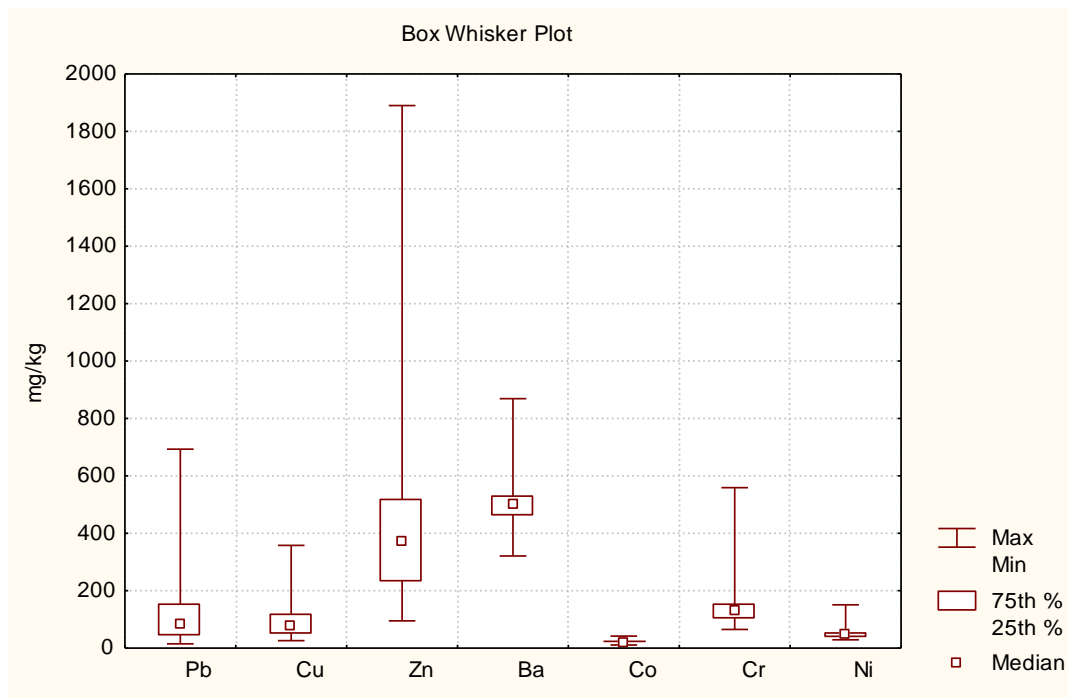


Figura III.1 Diagrama de cajas obtenido para los valores de concentración total (mg/kg) de Pb, Cu, Zn, Ba, Co, Cr y Ni, en 146 muestras de suelo superficial de la ZMVM.

En las Figuras III.2 a, III.2 b y III.2c se muestran los histogramas correspondientes a la distribución de la frecuencia encontrada con respecto a los valores de concentración obtenidos para Pb, Cu y Zn. Se observa que solo 1 o 2 muestras corresponden a los valores más altos de concentración (Tabla VI.3.1 del Apéndice VI.3) para los EPT mencionados: a) la muestra M-75 (para Pb, Cu y Zn) recolectada en la Delegación Benito Juárez cerca de las avenidas Insurgentes, Eje Central y Viaducto, y b) la muestra M-92 (para Pb) recolectada en la Delegación Alvaro Obregón ubicación próxima a la avenida Periférico Sur. Las avenidas mencionadas corresponden a sitios de alto tránsito vehicular (Figuras II.1 y II.2).

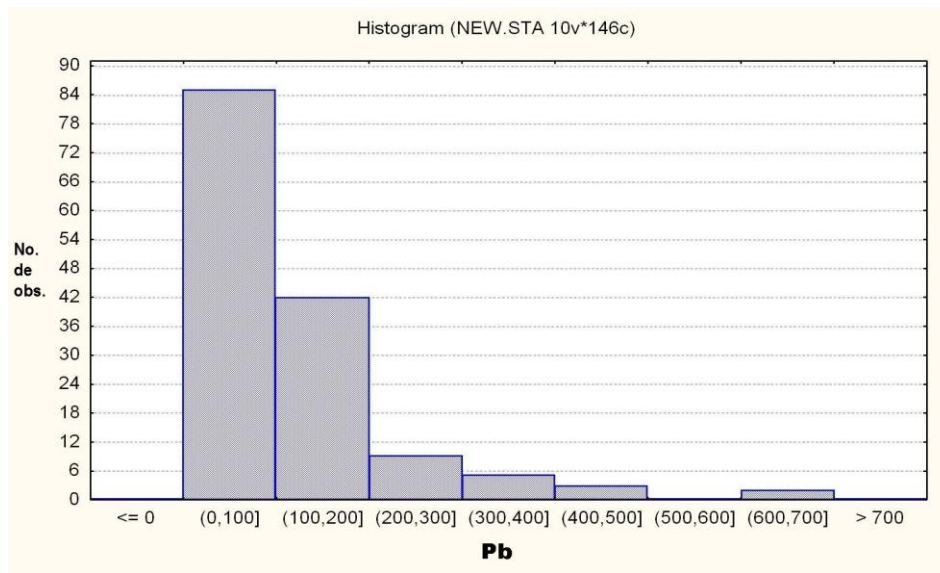


FIGURA III.2a Histograma obtenido para los valores de concentración total (mg/kg) de Pb, en 146 muestras de la ZMVM.

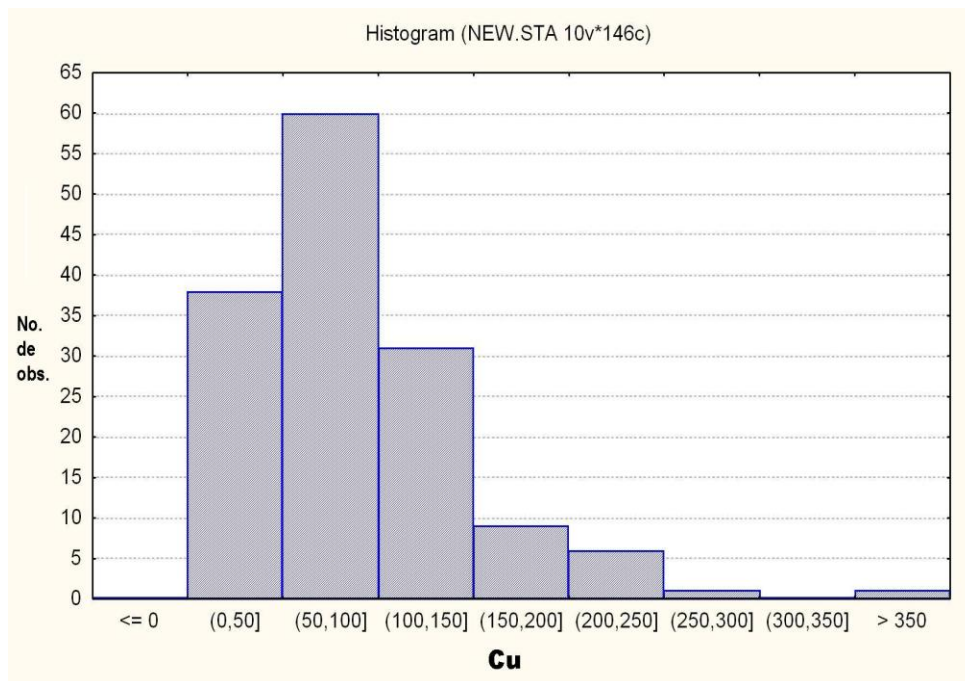


FIGURA III.2b Histograma obtenido para los valores de concentración total (mg/kg) de Cu, en 146 muestras de la ZMVM.

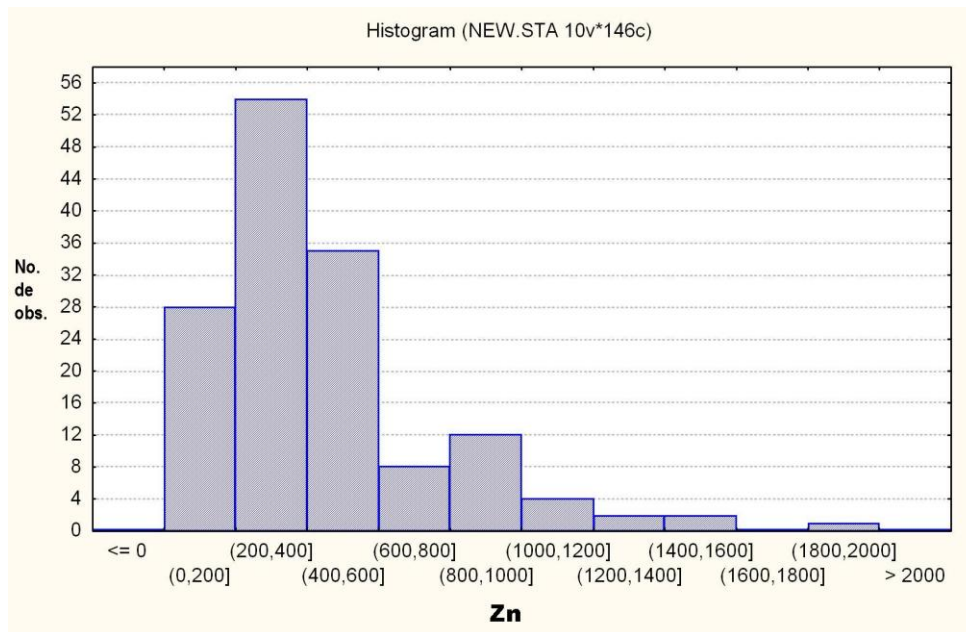


FIGURA III.2c Histograma obtenido para los valores de concentración total (mg/kg) de Zn, en 146 muestras de la ZMVM.

Las Figuras III.3a, III.3b, III.3c y III.3d presentan los histogramas para Ba, Co, Cr y Ni. Para estos elementos se observa que la mayoría de los valores de concentración corresponden a la zona del valor de la mediana y el promedio calculados, lo que se interpreta como una distribución normal, sin evidencia aparente de alguna anomalía en los niveles de concentración encontrados en el área estudiada. La observación única que da lugar a la dispersión no pronunciada de los niveles de concentración para Co, Cr y Ni, es ocasionada por los altos niveles de concentración hallados para la muestra M-142 recolectada en zona rural de la Delegación Tlalpan (Figuras II.1 y II.2, Tabla VI.3.1 del Apéndice VI.3). Lo que no coincide para el Ba, en donde la muestra M-44 recolectada en la Delegación Azcapotzalco cerca de la avenida Insurgentes con alto tránsito vehicular, muestra el valor de concentración mas alto obtenido para este elemento.

De acuerdo con los resultados obtenidos respecto a la mediana, promedio, diagrama de cajas e histogramas, se identifican de inicio, dos grupos: GI) Pb, Cu y Zn; y GII), Ba, Co, Cr y Ni. Esto

se interpreta como la presencia de dos fuentes principales de aporte de los metales pesados analizados, en las muestras de suelo superficial del área de estudio.

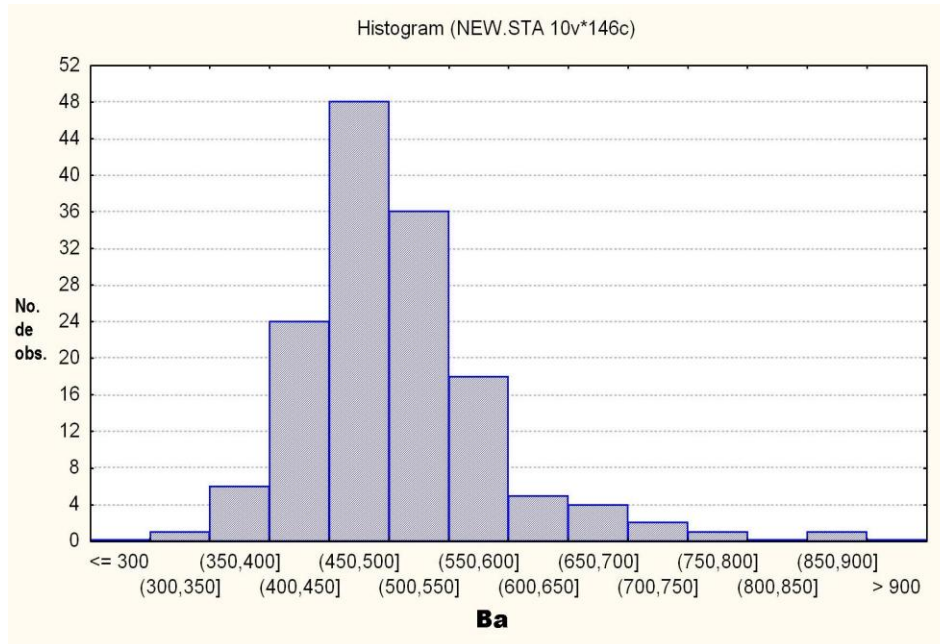


FIGURA III.3a Histograma obtenido para los valores de concentración total (mg/kg) de Ba, en 146 muestras de la ZMVM.

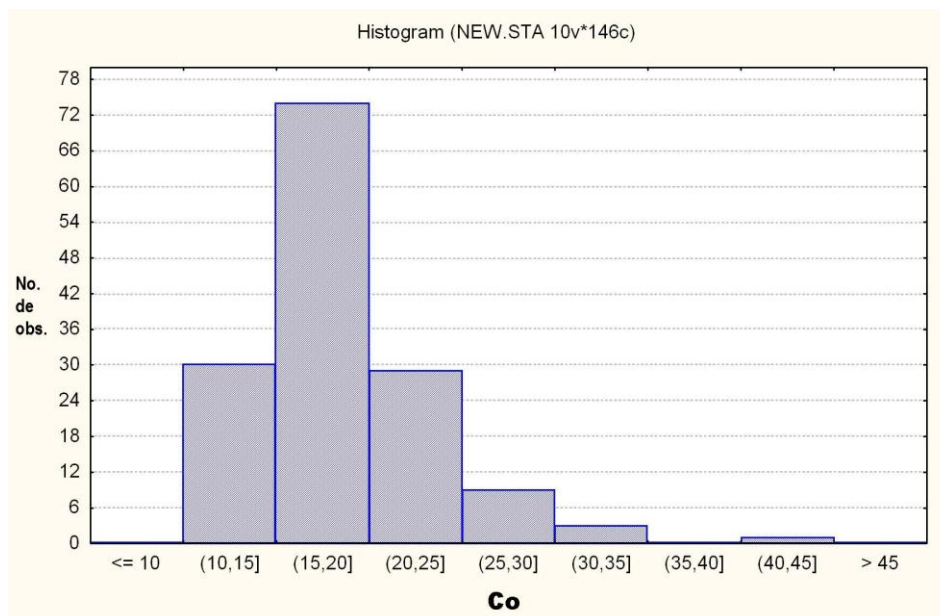


FIGURA III.3b Histograma obtenido para los valores de concentración total (mg/kg) de Co, en 146 muestras de la ZMVM.

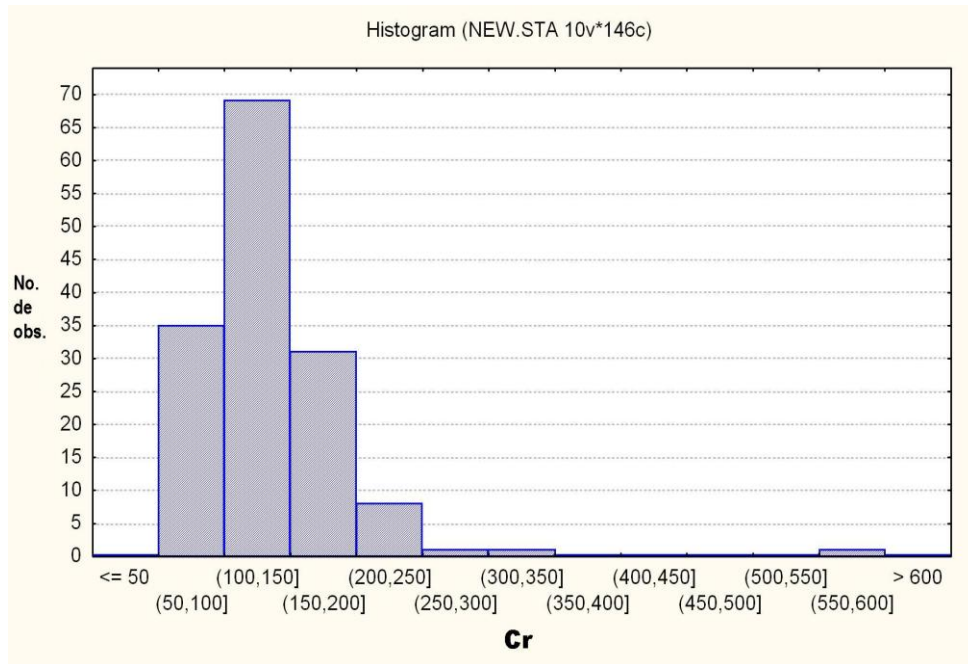


FIGURA III.3c Histograma obtenido para los valores de concentración total (mg/kg) de Cr, en 146 muestras de la ZMVM.

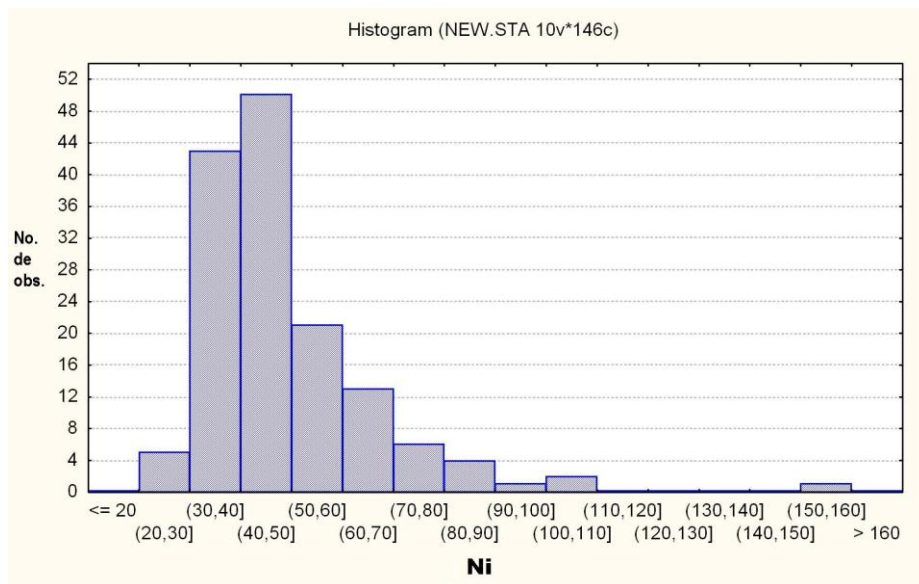


FIGURA III.3d Histograma obtenido para los valores de concentración total (mg/kg) de Ni, en 146 muestras de la ZMVM.

En la Tabla VI.3.4 del Apéndice VI.3 se muestra también la comparación de los resultados del presente estudio con datos reportados por Morton-Bermea et al. (2009); para muestreo realizado en el área de estudio en el año 2003. En general, para ambas investigaciones, no se observa cambio significativo en los intervalos de concentración para los metales analizados y no se exceden los valores de concentración de referencia total establecidos por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, SEMARNAT, 2004) para los usos de suelo mencionados en la Tabla VI.3.4 del Apéndice VI.3. Excepto para el Pb, en donde las muestras M-62, M-75, M-84, M-92 y M-103 (Figuras II.1 y II.2, Tabla VI.3.1 del Apéndice VI.3), sí presentan valores superiores a los recomendados por la norma para uso de suelo residencial, agrícola o comercial. Por tanto, acorde a la norma se considera que existe el riesgo de que se generen efectos adversos para la salud en las áreas correspondientes a estos puntos de muestreo. Sin embargo para uso de suelo industrial no existe riesgo. No se reportan valores comparativos por normatividad en México para Cu, Zn y Co. Se realizaron solamente análisis de concentración total para todos los EPT analizados en el presente estudio, por lo que no se tiene el dato comparativo de norma para Cr total.

La Tabla VI.3.5 del Apéndice VI.3, presenta los resultados del estudio llevado a cabo por Gutiérrez-Ruiz et al.(2009), quienes elaboraron un mapa regional de valores de fondo de elementos potencialmente tóxicos en los principales distritos mineros de México, es decir sitios en que la geoquímica regional indica de manera natural la presencia de EPT, y que no han sido afectados por contaminantes antropogénicos a través de fenómenos de erosión eólica o hídrica. En general, se observan mayores valores correspondientes al promedio y mediana obtenidos en la presente investigación (Tabla VI.3.2 del Apéndice VI.3) respecto a Gutiérrez-Ruiz et al. (2009). Considerando las diferencias en las características de las áreas de estudio de esta tesis (suelos superficiales urbanos) y del estudio mencionado (suelos de distritos mineros), los valores máximos de concentración para Pb, Ba, Co y Ni, se encontraron en el estudio del mapa regional.

En el presente trabajo de investigación solo se realizaron estudios en suelos superficiales urbanos, empleando la norma existente a nivel nacional aplicable a este compartimiento ambiental. Sin embargo, considerando su efecto en el ambiente, se sugiere para próximos estudios, evaluar resultados utilizando la norma NOM-026-SSA1-1993. *Salud ambiental. Criterio para evaluar la*

calidad del aire ambiente con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población. En esta norma se especifica que la concentración de plomo, como contaminante atmosférico, no debe rebasar el valor permisible de $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en un período de tres meses promedio aritmético, como protección a la salud de la población. Este valor coincide con lo reportado por el *National Ambient Air Quality Standards* (United States Environmental Protection Agency, USEPA, 1990): a) valor estándar primario (para protección de la salud pública, incluyendo la salud de la población mas sensible como asmáticos, niños y ancianos), y b) valor estándar secundario (para protección del bienestar público, daño a animales, cosecha, vegetación y edificios).

Los valores de concentración total obtenidos para cada metal, se evaluaron estadísticamente aplicando correlación de Pearson y análisis cluster (CA, Cluster Análisis, asociación de variables). Los resultados de la correlación de Pearson de las muestras analizadas de suelo superficial se reportan en la Tabla VI.3.6 del Apéndice VI.3. Considerando un 95 % de confianza, el valor del coeficiente de correlación de Pearson es de 0.178, lo que permite observar dos grupos de metales con una correlación positiva significativa para el número de muestras analizadas: GI) Formado por Pb, Cu y Zn mostrando marcada correlación entre ellos, indicando una fuente común de emisión en la zona de estudio; y GII) Integrado por Co, Cr y Ni, atribuidos a otra fuente de emisión en común. Mientras que respecto al Ba se percibe una correlación positiva débil con los elementos del GI.

Los resultados del CA se presentan en la Figura III.4. Aquí se confirman las atribuciones definidas con los datos de correlación de Pearson. Igualmente se identifican dos clusters (asociaciones, grupos) principales, formados por: GI) Pb, Cu, Zn y GII) Co, Cr, Ni. Se observa también interacción del Ba con elementos del GI (Pb, Cu y Zn).

El estudio de la distribución espacial se utiliza en ambientes urbanos para mostrar las áreas con mayor exposición a altos niveles de concentración de metales pesados. Salvagio-Manta et al. (2002) menciona que los datos espaciales obtenidos con base en los niveles de concentración total de metales pesados en suelos urbanos pueden ser usados como poderosos trazadores geoquímicos para monitorear el impacto de la actividad humana. En los últimos 10 años han

surgido diversos estudios en Europa y Asia (mencionados en sección I.1.1), que emplean la elaboración de mapas geoquímicos para estudio de los suelos urbanos y suburbanos, manipulados y alterados de manera intensiva.

Con los resultados obtenidos en el presente estudio, se construyen los mapas de contorno con base en la concentración total de metales pesados en las muestras de suelo superficial. La distribución espacial de metales pesados en el área de estudio se muestra en las Figuras III.5a y III.5b. La interpretación de estos mapas coincide con los análisis de Pearson y CA. Se reconocen esencialmente dos patrones de distribución espacial similar coincidiendo con los resultados del análisis estadístico: GI) Pb, Cu y Zn, y GII) Co, Cr y Ni. El GI presenta los mayores niveles de concentración total en la parte norte y central del área urbana en las muestras tomadas cerca de las avenidas principales. El GII no muestra las denominadas zonas “hot-spot” para estos elementos en el área de estudio. El Ba, presenta un patrón de distribución similar al GI.

Los resultados obtenidos en conjunto respecto a los valores de la mediana, el promedio, el diagrama de cajas, los histogramas, análisis de Pearson, CA, y el análisis de distribución espacial para Pb, Cu y Zn en el área de muestreo considerada; revelaron claramente una fuente antropogénica común relacionada con actividades vehiculares, ya que los mayores niveles de concentración del metal fueron encontrados en avenidas de alto volumen de tránsito vehicular. Como ya se mencionaron previamente, los altos niveles corresponden a las muestras: a) M-75 (para Pb, Cu y Zn), recolectada en la Delegación Benito Juárez, b) M-92 (para Pb), recolectada en la Delegación Alvaro Obregón, y además c) M-62, M-84 y M-103 (que sobrepasan los niveles de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para Pb, Tablas VI.3.1 y VI.3.4 del Apéndice VI.3) recolectadas en las Delegaciones Benito Juárez, Alvaro Obregón y Huixquilucan, Estado de México, con ubicaciones próximas a avenida Periférico e Insurgentes. Todas las avenidas mencionadas corresponden a sitios de alto tránsito vehicular (Figuras II.1 y II.2). Respecto al contenido de Pb en la ZMVM, se estima una actividad antropogénica de largo-plazo relacionada con el uso del Pb en la gasolina. Petróleos Mexicanos (PEMEX, 2004), ha reportado que el contenido de TEP añadido a la gasolina se modificó de 3.5 to 0.5 mL/ galón en 1986, disminuyendo a 0.1-0.2 mL/galón en 1994, y en 1997 se eliminó la venta de la gasolina con plomo en el área metropolitana de la Ciudad de México. Turer et al. (2001); señala que

aproximadamente el 40% del Pb originado por el uso de la gasolina con plomo, se acumuló en el suelo. Y el incremento de Cu y Zn se origina por el desgaste de partes automotrices. El Zn es comúnmente empleado en fabricación de llantas, y algunas partes mecánicas contienen Cu (Alloway, 1990).

En general, se observó para Co, Cr, y Ni, que los coeficientes de correlación entre estos elementos son significativos, y que existe similitud en su patrón espacial (Figura III.5b), sin que se hayan identificado zonas “hot-spots” en el área estudiada. Lo anterior puede atribuirse a que ninguno de estos elementos muestra incremento antropogénico en sus niveles de concentración, por lo que la fuente simultánea de emisión puede representarse por el material parental de la ZMVM. Se indicó anteriormente que la muestra M-142, recolectada en la zona rural de la Delegación Tlalpan, presenta los mayores valores de concentración encontrados para Co, Cr y Ni (Figuras II.2 y III.5b, Tabla VI.3.1 del Apéndice VI.3). Esta ubicación corresponde a la unidad geológica de composición andesítica según la Figura II.1.

En el caso del Ba, la evaluación de la distribución espacial y los resultados de los análisis estadísticos, muestran que la concentración total encontrada en las muestras de suelo superficial analizadas, puede relacionarse a dos fuentes de contribución: una fuente natural (relacionada con la roca parental), y una antropogénica relacionada al tránsito vehicular. Esto último considerando que la muestra M-44 recolectada en la Delegación Azcapotzalco cerca de la avenida Insurgentes (sitio con alto tránsito vehicular), presenta el mayor nivel de concentración para Ba (Figuras II.1 y II.2, Tabla VI.3.1 del Apéndice VI.3).

Los resultados de investigaciones recientes realizadas en otras partes del mundo, han mostrado resultados similares al evaluar estadísticamente la concentración total, y la distribución espacial de metales pesados en zonas urbanas como consecuencia principalmente del efecto antropogénico de emisiones vehiculares (Imperato et al., 2003; Lu et al., 2003; y Li et al., 2001). Tijhuis et al. (2002); menciona que la gasolina con plomo ha sido una fuente principal antropogénica identificada para Pb, aunque ya no esté en uso el metal como aditivo de la gasolina, además del desgaste de llantas y frenos como fuentes de otros metales. Imperato et al. (2003); señala que las emisiones automotrices se consideran la fuente principal responsable del contenido elevado de Pb

en los suelos urbanos de Nápoles. El origen antropogénico de Cu en el suelo se atribuye además a los procesos de desgaste por fricción de llantas y líneas de tranvías. Sternbeck et al. (2002); menciona que en las áreas urbanas las emisiones vehiculares asociadas al flujo vehicular llegan a ser la principal fuente antropogénica de metales, atribuyendo al uso y desgaste del vehículo la liberación de metales en el ambiente tales como Ba, Cu y Zn (probablemente el Ba se deriva del uso de los frenos). Li et al. (2001); reporta que el alto contenido de Zn en los polvos de las avenidas procede posiblemente de las llantas de los vehículos.

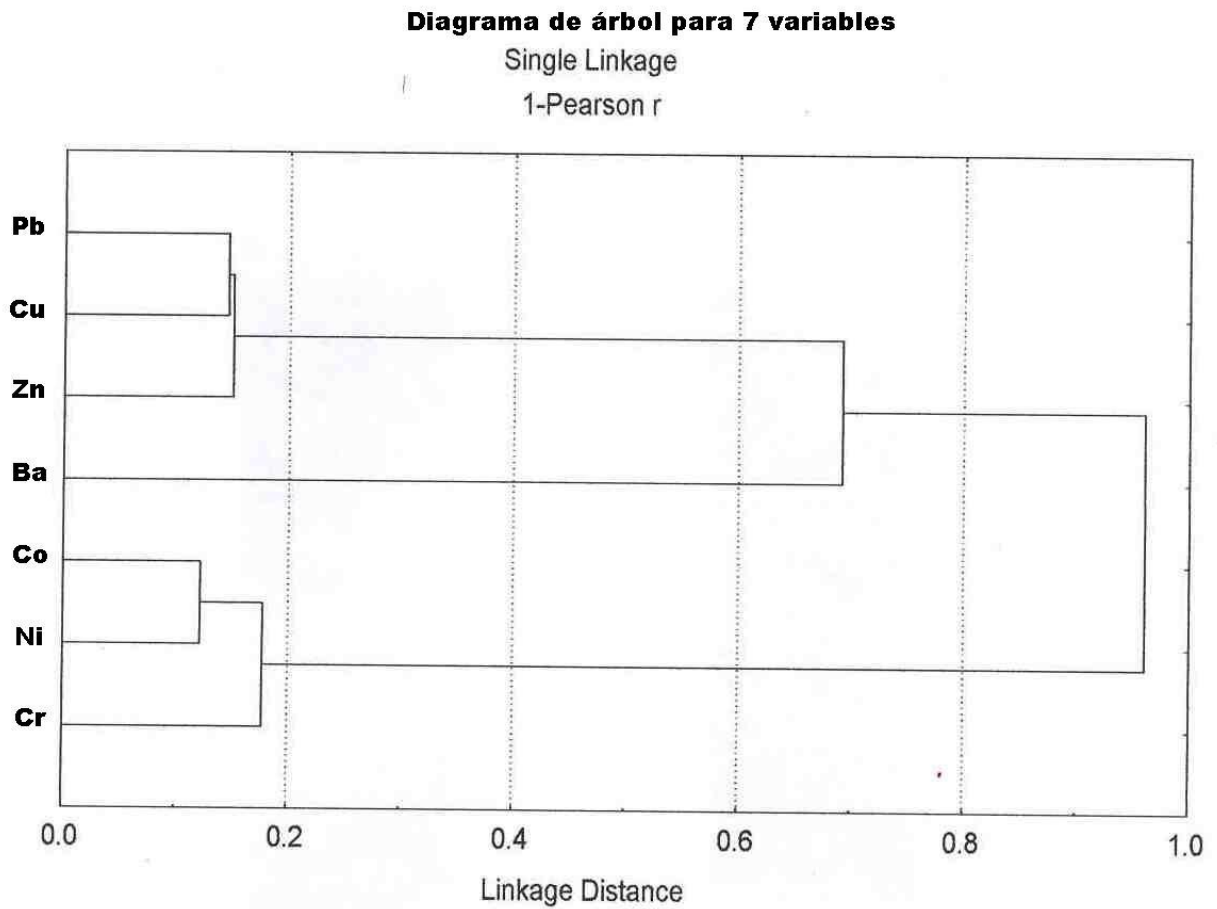
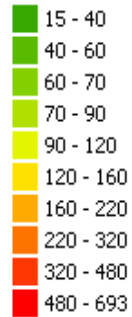
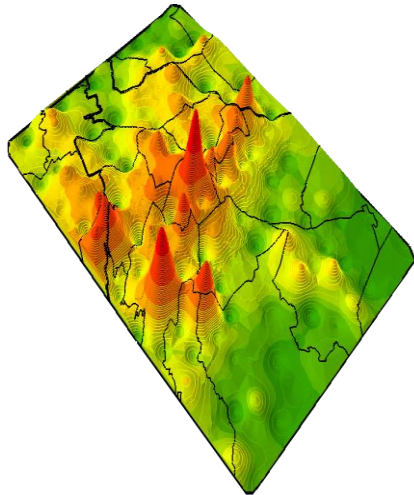


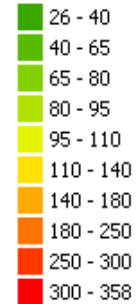
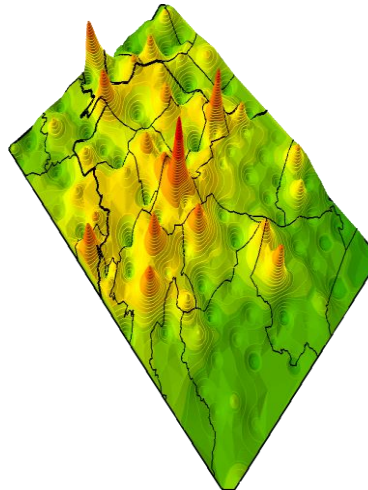
FIGURA III.4 Análisis Cluster obtenido para los valores de concentración total (mg/kg) de metales pesados en 146 muestras de suelo superficial de la ZMVM. Se emplea el software Statistica Version 5 (StatSoft Inc., 1984-1996).

PLOMO



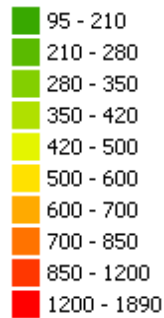
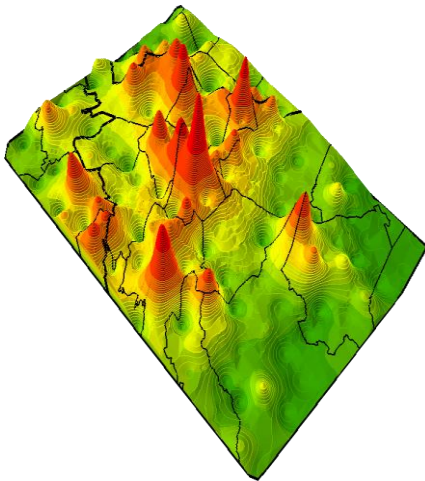
mg/kg Pb

COBRE



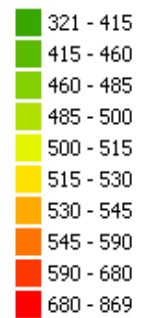
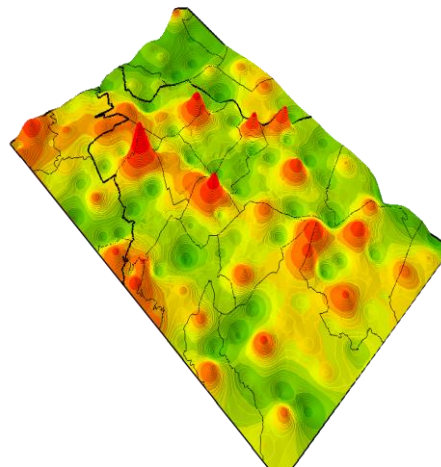
mg/kg Cu

ZINC



mg/kg Zn

BARIO

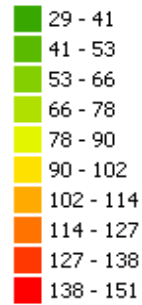
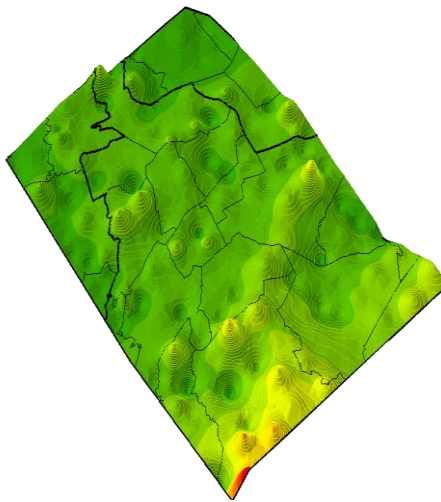


mg/kg Ba

FIGURA III.5a Distribución espacial de metales pesados (Pb, Cu, Zn y Ba) en la ZMVM.

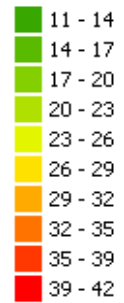
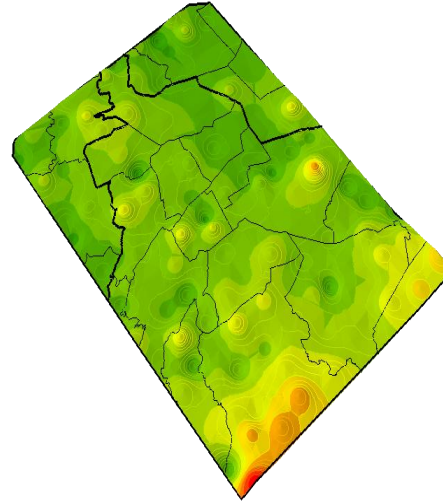
Fuente: Elaborado por Víctor J. Tapia C., procesando geográficamente los datos con el programa SURFER 8, (Golden Software Inc., 2002) y el Marco Geoestadístico Municipal 2005 (INEGI, México, 2005), aplicando el método geoestadístico de interpolación Kriging.

NIQUEL



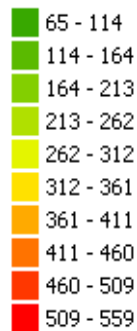
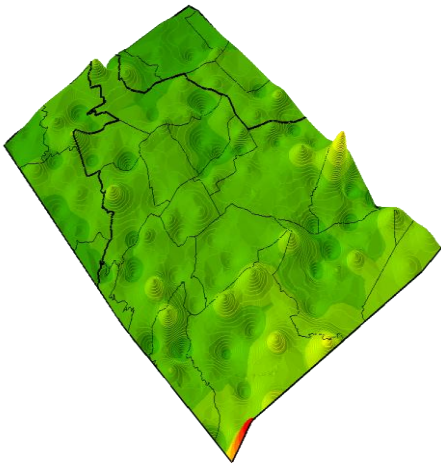
mg/kg Ni

COBALTO



mg/kg Co

CROMO



mg/kg Cr

FIGURA III.5b Distribución espacial de metales pesados (Ni, Co y Cr) en la ZMVM.

Fuente: Elaborado por Víctor J. Tapia C., procesando geográficamente los datos con el programa SURFER 8, (Golden Software Inc., 2002) y el Marco Geoestadístico Municipal 2005 (INEGI, México, 2005), aplicando el método geoestadístico de interpolación Kriging.

III. 1.1 Artículo resultante:

III.1.1.1

Rodríguez-Salazar, T., Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Lozano-SantaCruz, R., Tapia-Cruz, V., 2010. The study of the metal contamination in urban topsoils of the metropolitan area of Mexico City using GIS. *Environmental Earth Sciences, antes Environmental Geology* (Publicado en línea, DOI: 10.1007/s12665-010-0584-5, 20 de Mayo del 2010)

The study of metal contamination in urban topsoils of Mexico City using GIS

María Teresa Rodríguez-Salazar · Ofelia Morton-Bermea ·
Elizabeth Hernández-Álvarez · Rufino Lozano ·
Victor Tapia-Cruz

Received: 18 August 2009 / Accepted: 27 April 2010
© Springer-Verlag 2010

Abstract This research presents and discusses information concerning the spatial distribution of heavy metals (Pb, Cu, Zn, Ba, Co, Cr, Ni and V) in the urban environments of Mexico City using geographical information system and statistical analysis. Superficial soil samples ($n = 146$) were analyzed. The highest contamination indices were found in the north and center zone of the metropolitan area. In contrast, the surrounding rural fields show a lower impact grade. The higher concentrations of Pb, Cu, Zn and Ba were observed as being related to high vehicular traffic, nevertheless other elements such as Co, Cr, Ni and V do not show anthropogenic influence and their content can be attributed to the parental rock. The results are compared with previous surveys carried out in 2003 in order to evaluate temporal deposition trends. No changes were found on reported concentrations except for Cu and Zn,

whose concentration has increased in later years. The results suggest that spatial distribution analysis and results in comparison with previous studies could be useful for the management and sustainable development of the metropolitan area of Mexico City.

Keywords Heavy metals · GIS · Mexico City · Urban topsoils · Pollution · Cluster analysis

Introduction

The dynamic interaction between human activities and the urban environment is clearly demonstrated by the increase in the content of pollutants providing evidence of damage to environmental quality. Typical pollutants of urban environments are heavy metals which are emitted into the atmosphere from many anthropogenic sources. Heavy metal assessment is a concern not only due to the excessive release into the urban environment, but also due to their effects associated with human health (Nriagu 1988; Watt et al. 1993; McLaughlin et al. 1999; Adriano 2001; Pruvot et al. 2006).

The time evolution of heavy metal contamination since ancient times can be estimated through change in elemental concentration recorded in environmental materials. In this aspect, several studies have been reported related to the analysis of heavy metals in tree rings in the least years (Yu et al. 2007; Kuang et al. 2008; Pearson et al. 2009). The annual variations of heavy metals from 1982 to 1999 of a wide range of trace elements in mangrove tree rings obtained from Leizhou Peninsula (China) are reported by Yu et al. (2007). The episodic metal concentration peaks appear to be related to specific environmental events or pollution-related cause. In a similar approach, a number of

M. T. Rodríguez-Salazar
Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional
Autónoma de México, Ciudad Universitaria,
04510 Mexico, D.F., Mexico

M. T. Rodríguez-Salazar
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma
de México, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico, D.F., Mexico

O. Morton-Bermea (✉) · E. Hernández-Álvarez
Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma
de México, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico, D.F., Mexico
e-mail: omorton@geofisica.unam.mx

R. Lozano
Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma
de México, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico, D.F., Mexico

V. Tapia-Cruz
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma
de México, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico, D.F., Mexico

Published online: 20 May 2010

 Springer

environmental studies are based on heavy metal concentrations in sediment profiles (Zhang et al. 2006; Tang et al. 2008). Some of these works have shown that sediment profiles can be as reliable as chronological records of metal contaminants (Monterroso et al. 2003).

Nevertheless, the metal pollution problem in urban areas has been accelerated throughout the twentieth century due to the increase of industrial and human activities. Activities having a great impact in this scenery are those related to fossil fuels combustion, industrial waste, uncontrolled factory emissions, municipal residues disposal, etc. (Wilcke et al. 1998; Chatterjee and Banerjee 1999; Li et al. 2001; Imperato et al. 2003; Lu et al. 2003; Chen et al. 2005).

In urban areas, vehicular emissions associated to road traffic become the main anthropic sources of metals (Sternbeck et al. 2002). It is believed that burning of fossil fuels is a stronger emitter of metals in the environment while vehicle aging and wearing actions are responsible for the release of some heavy metals such as Ba, Cu and Zn. Barium is probably derived from brake wear (Sternbeck et al. 2002).

The relationship between emissions and pollution levels in urban areas varies depending on infrastructure and town planning. The study of the spatial distribution of heavy metals in an urban environment is very important to identify hot-spot areas and assess the potential sources of pollutants. The spatial distribution of heavy metal contamination can be studied based upon geographical information system (GIS) technology. Geochemical maps produced using GIS enabled the visualization and analysis of information in a geographic context in order to simulate and present future scenarios to formulate appropriate proactive measures.

Several studies use this tool to show the spatial distribution of metallic pollutants in urban areas (Facchinelli et al. 2001; Li et al. 2001; Lee et al. 2006; Zhang et al. 2008; Franco-Uría et al. 2009; Yang et al. 2009; Davis et al. 2009). Li et al. (2004) produce geochemical maps of heavy metals in Kowloon's urban soils using GIS methods. They report a significant spatial relationship for Ni, Cu, Pb and Zn in the soils suggesting that these metal contaminants in the soils of the Kowloon area had common sources. Yang et al. (2009) use GIS technology to produce spatial distribution maps of eight elements analyzed from soil samples of an urban-rural transition zone in Taihang Piedmont Plain, China. This work shows that the spatial dependence of heavy metals in this area is controlled by parent material or anthropogenic influence.

There has been very limited research on urban pollution in Mexico City. The impact of vehicle emissions on heavy metal content in urban topsoils has been presented in Morton-Bermea et al. (2002). In a recent study, Morton-

Bermea et al. (2009) report the degree of heavy metal pollution in urban topsoil samples from the metropolitan area of Mexico City in terms of metal accumulation with respect to the background values.

The aim of the current study is to produce geochemical maps of the heavy metals and identify possible hot-spots of elevated concentration to trace the different sources of emission in the metropolitan area of Mexico City. Metal levels obtained in this study were compared with reported data (Morton-Bermea et al. 2009) to assess the temporal trends in concentration between 2003 and 2008 period, and the risk associated with the environment quality.

Materials and methods

The zone studied was the metropolitan area of Mexico City including its suburban areas and the surrounding rural fields of the city. The whole studied zone covers a total land area of 1,200 km², with more than 20 million inhabitants. The mean annual temperature is 16°C and the average annual rainfall is 660 mm. The urban part of the city has experienced a substantial uncontrolled development over the past 30 years. In general, the city is highly urbanized and industrialized with high traffic density and with most land area devoted to building, road surfaces and paving.

The northern part of the studied area is an important industrial center with high population density. The central part of the studied area comprises the historic and socio-economic center district with high urban and commercial activity. The southern area has been dominated by residential and commercial activities. The surrounding rural fields of the city are relatively less affected by anthropogenic activities. It may be considered that the metal content of these soils is primarily governed by the parent material (Fig. 1).

Sampling sites were chosen to cover several zones (gardens, parks, roadside fields, industrial sites and rural soils) exposed to many different pollution sources. A total of 146 topsoils samples (depth = 0–10 cm) were collected employing rectangular grid sampling on the studied area between April and May 2008. Sampling locations were recorded by means of a GPS and are shown in Fig. 2. About 0.5 kg of topsoil material was taken from each sampling point, transferred into polyethylene bags and transported to the laboratory. A portion of the topsoil samples (about 50 g) was dried overnight at 50°C, sieved to 200 mesh, mixed with wax-C using agate mortar, and pressed in order to introduce it to the Siemens SRS-3000 X-Ray Fluorescence spectrometer. The heavy metals Pb, Cu, Zn, Ba, Co, Cr, Ni and V were analyzed. The precision was determined by three replicate analyses of some topsoil

México, 2005). The geochemical maps generated in this work were used to identify the sampling locations in the study area, to evaluate visually the distribution and correlation of metals in the urban area and to identify possible hot-spot of elevated metal concentration.

Results and discussion

Table 1 presents the minimum and maximum values, the median values and standard deviations for each analyzed heavy metal. The results of a previous study in urban topsoils from Mexico City have also been given in Table 1, in order to evaluate the concentration change tendency, in a period of 5 years (Morton-Bermea et al. 2009). Although these two works do not consider exactly the same sampling points, both surveys take into account a similar sample number taken from the whole metropolitan area of Mexico City. In addition, Table 1 shows intervention guidelines dictated by Mexican Environmental regulation (SEMARNAT 2007). There are no recommended regulatory values for Cu and Zn; therefore, the data were compared with the guidelines provided by the Environmental Protection Agency, Region 9 (USEPA 2004).

Lead concentration ranged between 15 and 693 mg/kg. The results show a substantial enrichment compared with an average concentration of 116.3 mg/kg. Data in this study show five samples with lead concentrations above 400 mg/kg (intervention guideline dictated by the Mexican Environmental regulation). Morton-Bermea et al. (2009) also regarded Pb as the unique element that presents concentration above the allowed values.

The elevated Cu and Zn contents varied between 26 and 461 mg/kg (Cu) and between 95 and 1,890 mg/kg (Zn). They present a fourfold maximum enrichment compared with their average concentration. It is evident that samples taken from areas close to heavily travelled roads (Viaducto and Periferico, Fig. 2) present high enrichment factors for

Cu and Zn (Sample 68, Sample 75, Sample 92). In spite of the evident enrichment, reached concentrations are within the maximum recommended values (Table 1). Barium concentration ranged between 321 and 1,098 mg/kg. Only one sample exceeded the recommended regulatory limits.

No substantial accumulation of Co, Cr, Ni and V is found in the analyzed samples. The concentration values rank from 11 to 42, 65 to 559, 29 to 151 and 60 to 229 mg/kg, respectively. Their enrichment factors compared to average concentration indicated that there is no obvious pollution of these elements at the analyzed area. The regulatory limits for Co, Cr and Ni are never exceeded (Table 1). Vanadium does not present evident enrichment; nevertheless, a comparison with the recommended values shows that the majority of the samples exceed these values. This can be attributed to the high V concentration of the andesitic host rock surrounding the Valley (Fig. 1), with 168 mg/kg (Morton-Bermea et al. 2009). This behavior is also noticeable for Ba, which is attributed to the host rock. This also explains to some extent the similarities found in the spatial patterns, even though statistical correlations were not detected. However, unlike vanadium, barium shows a slight anthropogenic increase.

Metal temporal trends were observed by comparison with reported data in Table 1 (Morton-Bermea et al. 2009). Lead shows very similar values over this period. On the other hand, Cu and Zn show a significant enrichment, approximately 30% (Cu) and 62% (Zn). The increase might be related to the increase of vehicular traffic and changes to vehicle conditions over this period. In general, the concentration of Cr, Ni and V decreased slightly between 2003 and 2008. For Co and Ba, no data from previous studies were available to establish temporal trends.

The results of the Pearson correlation of the analyzed topsoils samples are reported in Table 2. According to these results, there is a marked correlation between Pb, Cu and Zn indicating a common pollution source. Barium presents a positive correlation with Cu and Zn. The

Table 1 Concentrations (mg/kg) of heavy metals in the analyzed topsoil samples

	Pb	Cu	Zn	Co	Ba	Cr	Ni	V
Max	693	461	1,890	42	869	559	151	229
Min	15	26	95	11	321	65	29	60
Mean values (this work)	116	93	447	19	505	135	49	186
Mean values (previous study) ^a	112	61	288	–	–	121	45	196
Guideline	400 ^b	3,100 ^c	32,000 ^c	900 ^c	5,400 ^b	280 ^d	1,600 ^b	78 ^b

^a Mean values reported in Morton-Bermea et al. (2009)

^b Values recommended by the Mexican Ministry of Environment (SEMARNAT 2007)

^c Values recommended by Environmental Protection Agency (Region 9)

^d Values recommended by the Mexican Ministry of Environment for Cr (VI)

Table 2 Correlation coefficients between metal concentrations in the analyzed topsoil samples

	Pb	Cu	Zn	Ba	Co	Cr	Ni	V
Pb	1							
Cu	0.534	1						
Zn	0.790	0.798	1					
Ba	0.141	0.502	0.396	1				
Co	-0.315	-0.264	-0.333	-0.072	1			
Cr	-0.061	0.007	-0.034	0.059	0.698	1		
Ni	-0.222	-0.162	-0.203	-0.004	0.886	0.820	1	
V	-0.071	-0.045	-0.097	0.178	0.571	0.522	0.563	1

Significant correlation at $p < 0.001$ is marked in bold

correlation coefficients between Co, Cr, Ni and V are significant. Despite the fact that V displays a spatial pattern very different to Co, Cr and Ni (Fig. 3), the good statistical correlation among them may be attributed to the fact that none of these elements show an anthropogenic increase and their concentration can be related to parent material. The enrichment of V in the studied area has been reported in previous papers (Morton-Bermea et al. 2009) and can be attributed to the high V concentration of the andesitic host rock surrounding the Valley.

The results of a cluster analysis are given in Fig. 4. The results confirm the attributions defined with Pearson correlation data. Two distinct clusters were identified: cluster 1 (C1) includes Pb, Cu, Zn. The second cluster (C2) includes Co, Cr, Ni, V and agrees with the results obtained by Pearson analysis, cluster analysis confirms an interaction of Ba with elements of cluster 1 (Pb, Cu and Zn).

The spatial distribution of heavy elements in the study area is shown in Fig. 3. Similar spatial distribution patterns of Pb, Cu, Zn indicated that their highest concentrations were found in central and northern parts of the urban area. Samples taken near major roads show the highest concentration values for these metals. Barium follows a similar distribution pattern as Pb, Cu and Zn, in spite of their low enrichment grade. On the other hand, similar distribution patterns were found for Co, Cr, Ni, and V. No hot-spots for these elements were identified in the study area.

In agreement to Pearson and cluster analysis results, the spatial distribution analysis suggests that the increase of Pb, Cu and Zn probably came from a common anthropogenic source relating to traffic activities. Lead contents are controlled by a long-term anthropic activity related to the use of Pb in gasoline (until 1989). The increase of Cu and Zn may also be related to vehicular traffic, this may result from deterioration of automobile parts. Zinc is commonly used in tire manufacturing. Some mechanical parts contain Cu (Alloway 1990; Sternbeck et al. 2002; Furujsjö et al. 2007; Mazzei et al. 2008).

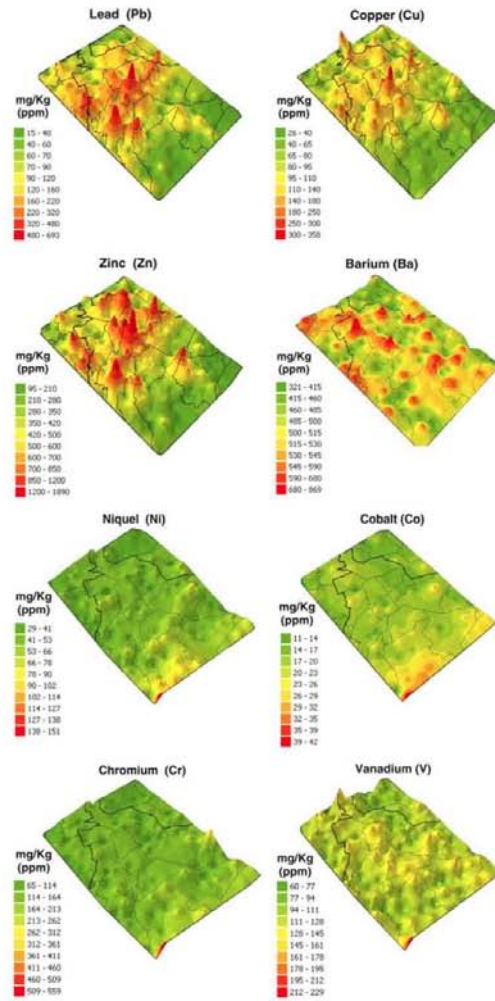
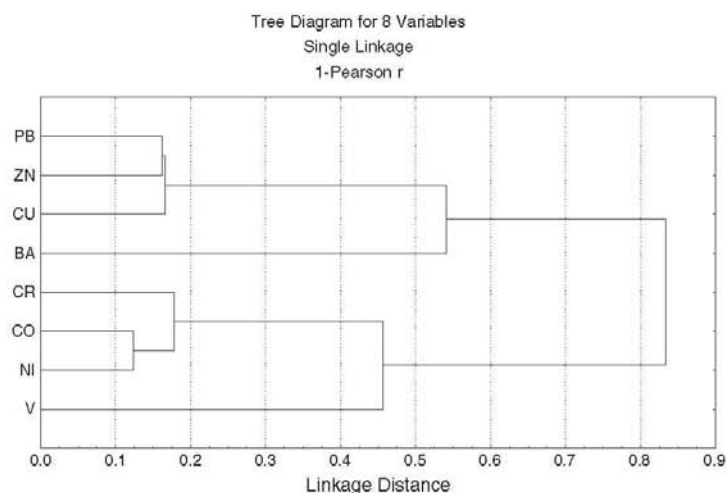


Fig. 3 Spatial distribution of the analyzed metals in the metropolitan area of Mexico City

The anomalous high levels of Pb, Cu, Zn and Ba in the northern part of the urban area appeared to be spatially and generally related to industrial activities. The spatial distribution of Co, Cr, Ni and V and the fact that the contribution of these elements is very low suggest that their distribution pattern could be controlled by parent material.

The assessment of the spatial distribution and the correlation data for Ba show that their total concentration in the analyzed topsoil samples may be related to two contribution sources: a natural source (related to the parental rock) and an anthropogenic source related to vehicular traffic.

Fig. 4 Dendrogram of the cluster analysis



Conclusion

This paper presents data from a recent study which aims to assess the spatial distribution of heavy metals in the urban area of Mexico City using GIS. The information obtained from this study suggested that Pb, Cu and Zn distributions are closely related to vehicle activities. The highest concentrations found in this area are 46.2, 17.7 and 19.9 times more contaminated than obtained by the minimal concentration. The low enrichment of Ba in the studied area (2.7 times more than the minimal concentration found) is due to a slight anthropogenic contribution since a poor statistical correlation with Pb, Cu and Zn. Nevertheless, their spatial distributions show, besides a marked anthropogenic increment, a minor contribution of a natural source from parental rock. Cobalt, Cr, Ni and V do not show an anthropogenic influence. It should be noted that no hot-spots of high metal concentration of these elements were identified in the study area. The results are in agreement with the findings of the CA and Pearson analysis.

Results compared between 2003 and 2008 surveys exhibit a noticeable increase in Cu and Zn, while Pb, Ni and Cr show constant concentration tendency. Vanadium decreases slightly. There are no reported data for Ba and Co in Morton-Bermea et al. (2009). Copper and Zn increase may be related to the high vehicular traffic in the urban zone, while Pb concentration exhibited long-term accumulation from leaded gasoline in the past. Nevertheless, Pb added gasoline prohibition could be a reason that Pb concentration in the studied area does not change.

The assessment of the topsoils quality in the metropolitan area of Mexico City seems to be effective to determine

the environmental damage associated with anthropogenic activities with main relation to vehicular traffic. This paper is helpful for further research in the field of environmental monitoring assessment.

Acknowledgments This study was performed with financial support from DGAPA (Dirección General de Personal académico, UNAM) project IN117405. Authors thank J. Guzmán, G. Morales, A. Martínez, R. del Castillo, M. Santiago, N. Ramírez, O. Venegas, P. Sarmiento and F. Navarrete for the field and analytical assistance. We would like to thank F.J. Castillo for preparing the maps in geographic information systems. Rodríguez-Salazar gratefully acknowledges a grant from PASPA (Programa de Apoyo a la Superación del personal académico, DGAPA, UNAM).

References

- Adriano DC (2001) Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer, Berlin
- Alloway BJ (1990) Heavy metals in soils. Blackie, London
- Chatterjee UA, Banerjee RN (1999) Determination of lead and other metals in a residential area of greater Calcutta. *Sci Total Environ* 227:175–185
- Chen TB, Zheng YM, Lei M, Huang ZCh, Wu HT, Chen H, Fan KK, Yu K, Wu X, Tian QZ (2005) Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere* 60:542–551
- Davis HT, Aelion CM, McDermott S, Lawson AB (2009) Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation. *Environ Pollut* 157:2378–2385
- Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L (2001) Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environ Pollut* 114:313–324
- Franco-Uría A, López-Mateo C, Roca E, Fernández-Marcos ML (2009) Source identification of heavy metals in pastureland by

- multivariate analysis in NW Spain. *J Hazard Mater* 165:1008–1015
- Furusjö E, Sternbeck J, Palm Cousins A (2007) PM_{10} source characterization at urban and highway roadside locations. *Sci Total Environ* 387:206–219
- Imperato M, Adamo P, Naimo D, Arienzo M, Stanzione P, Violante P (2003) Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environ Pollut* 124:274–2566
- Kuang YW, Sun FF, Wen DZ, Zhou GY, Zhao P (2008) Tree-ring growth patterns of Masson pine (*Pinus massoniana* L.) during the recent decades in the acidification Pearl River Delta of China. *For Ecol Manag* 255:3534–3540
- Lee CS, Li X, Wenzhong SW, Cheun SC, Thornton I (2006) Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistics. *Sci Total Environ* 356:45–61
- Li X, Poon CS, Liu PS (2001) Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Appl Geochem* 6:1361–1368
- Li X, Lee S, Wong S, Shi W, Thornton I (2004) The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach. *Environ Pollut* 129:113–124
- Lu Y, Gong Z, Zhang G, Burghardt W (2003) Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China. *Geoderma* 115:101–111
- Mazzei F, D'Alessandro A, Lucarelli F, Nava S, Prati P, Valli G, Vecchi R (2008) Characterization of particulate matter sources in an urban environment. *Sci Total Environ* 401:81–89
- McLaughlin MJ, Parker DR, Clarke JM (1999) Metals and micronutrients—food safety issues. *Field Crops Res* 60:143–163
- Monterroso P, Pato P, Pereira E, Vale C, Duarte AC (2003) Distribution and accumulation of metals (Cu, Cd, Zn and Pb) in sediments of a lagoon on the northwestern coast of Portugal. *Mar Pollut Bull* 46:1200–1205
- Morton-Bermea O, Hernández E, Gaso I, Segovia N (2002) Heavy metal concentration in surface soils from Mexico City. *Bull Environ Contam Toxicol* 68:383–388
- Morton-Bermea O, Hernández-Álvarez E, González-Hernández G, Romero F, Lozano R, Beramendi-Orosco LE (2009) Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *J Geochem Explor* 101:218–224
- Nriagu JO (1988) A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environ Pollut* 60:139–161
- Pearson ChL, Dale DS, Brewer PW, Kuniholm PI, Lipton J, Manning SW (2009) Dendrochemical analysis of a tree-ring growth anomaly associated with the Late Bronze Age eruption of Thera. *J Archaeol Sci* 36:1206–1214
- Pruvot C, Douay F, Herve F, Waterlot C (2006) Heavy metals in soil, crops and grass as a source of human exposure in the former mining areas. *J Soils Sediments* 6:215–220
- SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales) (2007) NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 Norma Oficial Mexicana que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Diario Oficial de la Federación, México
- Sternbeck J, Sjödin Å, Andréasson K (2002) Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmos Environ* 30:4735–4744
- Tang ChW, Ip CCh, Zhang G, Shin PKS, Qian P, Li X (2008) The spatial and temporal distribution of heavy metals in sediments of Victoria Harbour, Hong Kong. *Mar Pollut Bull* 57:816–825
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2004) Preliminary remediation goals table. Region 9: The Pacific Southwest. <http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/files/04prgtable.pdf>
- Watt J, Thornton I, Cotter-Howells J (1993) Physical evidence suggesting the transfer of soil Pb into young children via hand-to-mouth activity. *Appl Geochem* 8:269–272
- Wilcke W, Muller S, Kanchanakool N, Zech W (1998) Urban soil contamination in Bangkok: heavy metal and aluminium partitioning in topsoils. *Geoderma* 86:211–228
- Yang P, Mao R, Shao H, Gao Y (2009) An investigation on the distribution of eight hazardous heavy metals in the suburban farmland of China. *J Hazard Mater* 167:1246–1251
- Yu KF, Kamber BS, Lawrence MG, Greig A, Zhao JX (2007) High-precision analysis on annual variations of heavy metals, lead isotopes and rare earth elements in mangrove tree rings by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Nucl Instrum Methods B* 255:399–408
- Zhang HH, Yuan HX, Hu YG, Wu ZF, Zhu LA, Zhu L, Li FB, Li DQ (2006) Spatial distribution and vertical variation of arsenic in Guangdong soil profiles, China. *Environ Pollut* 14:492–499
- Zhang Ch, Luo L, Xu W, Ledwith V (2008) Use of local Moran's I and GIS to identify pollution hotspots of Pb in urban soils of Galway, Ireland. *Sci Total Environ* 398:212–221

III.2 Uso de relaciones isotópicas de Pb como trazadores de fuentes de contaminación en la ZMVM

La evaluación de la contribución relativa de los metales a partir de procesos naturales y antropogénicos basados únicamente en su concentración, es complicado; por tal motivo, en los últimos 10 años se ha demostrado que las RI resultantes de la combinación de las abundancias de los isótopos radiogénicos (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb), son una herramienta útil para trazar las fuentes de Pb. La normalización respecto a ^{204}Pb (isótopo no radiogénico y menos abundante) proporciona una mayor variabilidad e información entre reservorios geoquímicos o fuentes (Komárek et al., 2008). La segunda parte de esta investigación tiene como objetivo determinar la composición isotópica de Pb en suelos superficiales urbanos de la ZMVM, diferenciar la firma isotópica del Pb natural y el Pb antropogénico, y con ello identificar la principal fuente antropogénica de emisión de Pb en la zona de estudio.

Como se menciona en la sección I.1.2 del presente documento, el establecimiento de una metodología analítica para la determinación de la composición isotópica de Pb usando ICP-QMS requiere de la evaluación y control de diversos factores instrumentales y analíticos (diferenciación de masas, tiempo de detector, interferencias isobáricas, deriva instrumental), que afectan la medición de las RI, y por tanto, la precisión y la exactitud de los datos isotópicos obtenidos por ICP-QMS. En el presente trabajo, se determinan y ajustan las condiciones instrumentales y analíticas necesarias para validar la metodología analítica en términos de precisión y exactitud, empleando 3 materiales de referencia con valores de RI de Pb certificadas (AGV-2) o reportadas (NIST 2709 y JSO-1), mencionados en la Tabla VI.1.4 del Apéndice VI.1. El proceso de validación es considerado requisito primordial para distinguir los valores de RI entre las fuentes naturales y antropogénicas, y los valores correspondientes a las muestras analizadas en este proyecto de investigación (Gulson, 2008; y Barton, 2000).

El procedimiento para la selección del valor óptimo del tiempo muerto del detector, fue mencionado en la sección I.1.2, en donde gráficamente (Figuras III.6 y III.7) el tiempo óptimo del detector es el punto donde se interceptan las líneas para las diferentes concentraciones, es decir, el tiempo muerto para el cual el valor de la RI es independiente de la concentración; y

además, la relación isotópica normalizada tiene un valor lo más próximo a 1 (lo que representa mas proximidad del valor experimental al valor certificado. En este caso, el procedimiento experimental se realizó para las RI $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (relaciones isotópicas con mayor diferencia entre isótopos respecto las unidades de masa atómica y porcentaje de abundancia), seleccionando el valor de 35 nanosegundos. Este parámetro es característico del instrumento.

Los resultados de la validación de la metodología analítica se presentan en la Tabla VI.3.7 del Apéndice VI.3. El intervalo de precisión varía de 0.06 a 1.3 %RSD, mientras que los intervalos obtenidos para estimación de la exactitud son de 0.002 – 0.625 %, utilizando el ICP-QMS ubicado en las instalaciones de la UASLP, y de 0.009-0.825 % en el ICP-QMS localizado en el laboratorio del CENICA. El análisis de los valores obtenidos para %RSD y % error relativo no muestra tendencia en la calidad de los resultados, en función de la matriz analizada (suelo o roca). Los mejores valores de exactitud obtenidos son: 0.002% correspondiente a la RI $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ del estándar AGV-2, y 0.009% para la RI $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ del NIST 2709, analizados en los laboratorios de la UASLP y CENICA, respectivamente. Esta investigación reporta nuevos datos de RI de los materiales de referencia NIST 2709 y JSO-1, los cuales son de gran ayuda para investigaciones posteriores en el campo de la evaluación ambiental.

Estudios del tiempo muerto del detector, aplicado a RI $^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$

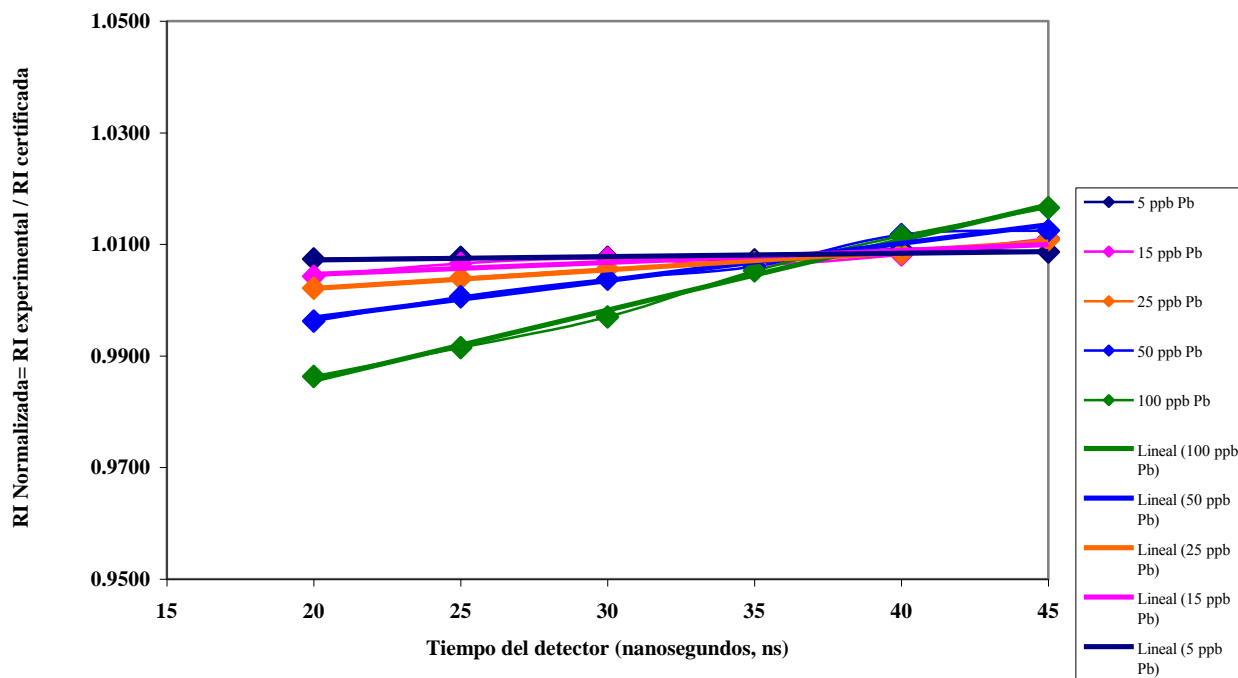


FIGURA III.6 Relación isotópica (RI) de Pb normalizada (RI experimental/RI certificada) *versus* valores aplicados de tiempo muerto del detector, obtenida para soluciones de NIST SRM 981 con concentración de Pb en el intervalo de 5-100 $\mu\text{g/L}$. Resultados obtenidos para la RI $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ con el instrumento ICP-QMS Xseries Thermo Electron Corporation, ubicado en las instalaciones de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Estudios del tiempo muerto del detector, aplicado a RI $^{208}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$

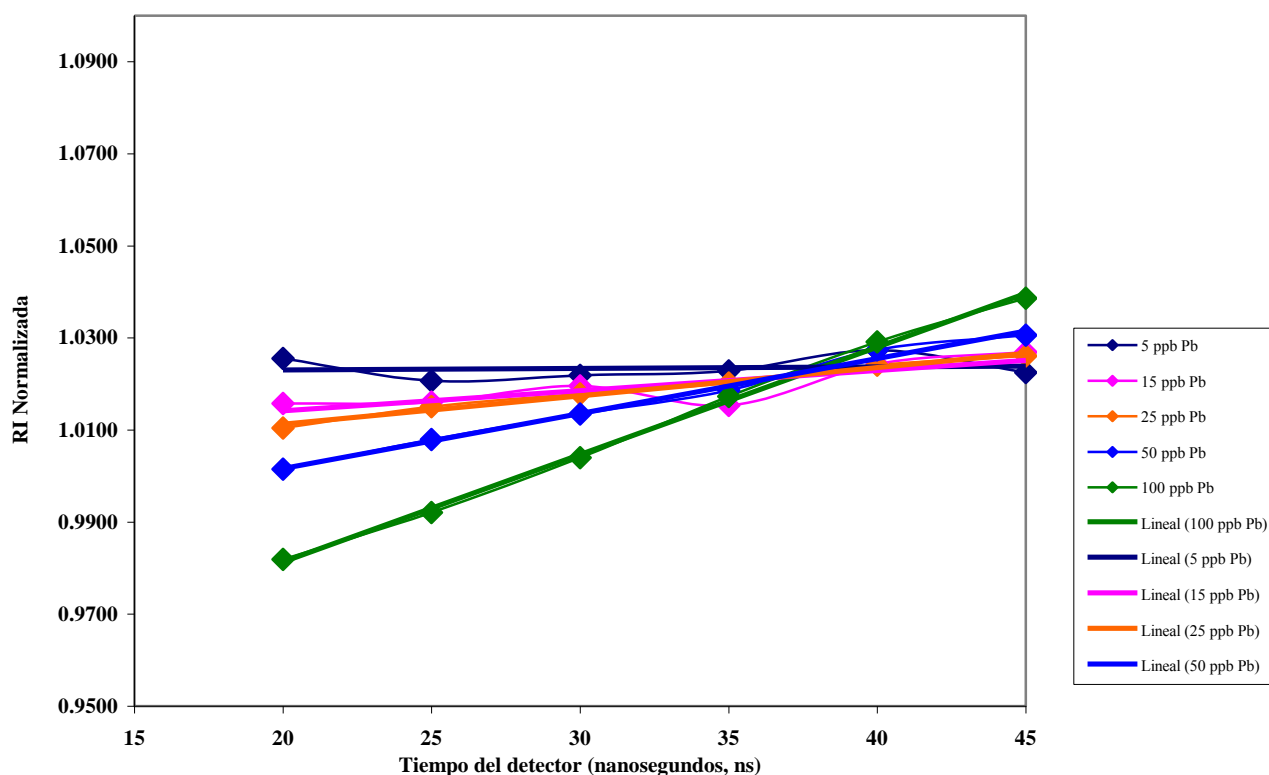


FIGURA III.7 Relación isotópica (RI) de Pb normalizada (RI experimental/RI certificada) *versus* valores aplicados de tiempo muerto del detector, obtenida para soluciones de NIST SRM 981 con concentración de Pb en el intervalo de 5-100 $\mu\text{g/L}$. Resultados obtenidos para la RI $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ con el instrumento ICP-QMS Xseries Thermo Electron Corporation, ubicado en las instalaciones de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

El Pb existente en el medioambiente refleja las RI resultantes de la mezcla del Pb natural y del Pb antropogénico, dando lugar a composiciones isotópicas distintivas (huellas isotópicas). La diferencia en el valor de la RI de Pb natural de un material, depende del contenido original de Pb, Th y U, así como de la edad del reservorio donde está contenido; esto determina el valor característico de la huella isotópica del material.

Una contribución importante de esta investigación es la determinación de los isótopos ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), así como la concentración total de Pb, en 103 muestras de suelo superficial urbano de la ZMVM. Los resultados se muestran en la Tabla VI.3.8 del Apéndice VI.3. Considerando las 103 muestras, el 31% corresponde al intervalo de 15-50 mg/kg de Pb, el 54% a contenido de Pb de 51-200 mg/kg, y el 15% restante corresponde a muestras con mas de 200 mg/kg de Pb total.

Con el propósito de relacionar el contenido de Pb y la composición isotópica de las muestras de suelo analizadas, se determina la RI de posibles fuentes principales de aporte de Pb en el área de estudio (antropogénicas y naturales). Los resultados obtenidos de este estudio, y datos reportados por otros autores, se presentan en la Tabla VI.3.9 del Apéndice VI.3. Se muestran datos de RI para rocas parentales como fuente natural, y datos de composición isotópica de Pb para gasolinas con y sin plomo como fuentes antropogénicas; así como datos de yacimientos minerales usados en la producción de gasolina con plomo en México (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1994; Soto-Jiménez et al., 2006; Soto-Jiménez y Flegal, 2009). La selección de las fuentes antropogénicas se hizo con base en lo reportado por Chow et al. (1975); quien reporta que la composición isotópica del alquilplomo y sus compuestos, puede reflejar la composición del(os) mineral(es) de Pb usados en su producción; y por Soto-Jiménez, et al. (2009) quienes también refiere que el patrón de Pb procedente de la gasolina se origina a partir de un numero finito de yacimientos de Pb. Por tanto, la gasolina con plomo se puede caracterizar, mediante las relaciones isotópicas de Pb específicas para cada yacimiento. De acuerdo con lo mencionado anteriormente, se dispone experimentalmente en esta tesis, de un yacimiento mineral procedente de la zona de Naica, Chihuahua.

Las Figuras III.8, III.8b y III.8c, muestran la variación de RI $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus RI $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para las muestras de suelo superficial urbano analizadas. La mayoría de las muestras presentan una tendencia lineal ($r^2 = 0.7916$, Figura III.8d). Se observa que la dispersión de los valores de RI disminuye con el incremento de la concentración de Pb, es decir, las muestras que contienen Pb por debajo de 50 mg/kg exhiben una mayor dispersión, respecto a las muestras que contienen más de 200 mg/kg en donde se observa la formación de un cluster con menor dispersión en sus RI de Pb. En las Figuras III.8a, III.8b y III.8c, se observan también los valores de RI de las fuentes de emisión de Pb consideradas en la zona de estudio, y mencionadas en la Tabla VI.3.9 del Apéndice VI.3. Del presente estudio se obtienen los valores de RI del material parental (RP-1, roca de composición basáltica recolectada en la zona cultural de la UNAM, según comunicación verbal de personal académico del Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica de la UNAM, LUGIS, responsable del muestreo), de la gasolina sin plomo (GNP), y del yacimiento mineral de Naica, Chihuahua (YMM-1, recolectada por el Instituto de Geología de la UASLP). Se utiliza el valor reportado de RI para posibles fuentes antropogénicas principales como los datos de Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1994); para la gasolina con plomo (GP-1 y GP-2), y los datos obtenidos por Soto-Jiménez y Flegal (2009); para yacimientos minerales empleados en la producción de gasolina con plomo en México desde 1930 hasta 1997 (Soto-Jiménez et al., 2006).

En la Figura III.8a se observa que la composición isotópica de muestras con bajo contenido de Pb (< 50 mg/kg) puede estar determinada por la composición isotópica de los materiales parentales comunes en el área (Figura II.1). Hansmann y Köppel (2000) mencionan que las firmas isotópicas de Pb de suelos no contaminados son generalmente más radiogénicas que los suelos contaminados, esto debido a que se originan a partir de la erosión de rocas en donde la firma isotópica de Pb ha evolucionado con el tiempo, reflejando el contenido inicial de U/Pb y Th/Pb del material parental. Debido a que la ZMVM posee las características propias de un ambiente urbano mencionadas en la sección I.1.1 (alto nivel de productividad primaria impulsada por actividades no-agrícolas, infraestructura subterránea y no-subterránea, red de pavimentos), es factible que los suelos no contaminados tengan diverso origen genético y como consecuencia, diferente composición isotópica.

La Figura III.8b muestra también la dispersión en menor grado, de los valores de RI de Pb obtenidos para muestras de suelo superficial con un intervalo de concentración de Pb entre 51 - 200 mg/kg. Esto puede interpretarse como resultado de la mezcla entre las diversas fuentes naturales y antropogénicas presentes en la zona de estudio. Las muestras con mas de 200 mg/kg de Pb total forman el cluster con menor dispersión en sus valores de RI (Figura III.8c), y la mayor aproximación de este cluster respecto a los valores de RI de los YMM, observación que sugiere la presencia de una fuente antropogénica principal, representada en este caso por la gasolina con plomo también relacionada con los yacimientos minerales empleados en la producción del TEP en México.

En las Figuras III.9a, III.9b y III.9c, se representan los datos de las RI $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Se incluyen los datos isotópicos de dos posibles fuentes naturales de Pb en el área estudiada: RP-1, roca parental común en el zona sur de la Cd de México (datos obtenidos del presente estudio), y RP-2, material representativo de ambiente sedimentario lacustre, correspondiente a la zona norte del área metropolitana de la Cd. de México (reportado por Soto-Jiménez et al., 2006, quienes mencionan que las muestras presentan valores de línea base de concentración de Pb, y que caracterizan a años previos a 1900, considerados pre-industriales). La información obtenida del análisis de las Figuras III.9a, III.9b y III.9c, coincide con la información descrita para las Figuras III.8a, III.8b, y III.8c. Los valores de RI de Pb de las muestras de suelo superficial con <50 mg/kg en Pb (Figura III.9a), están determinados por la composición isotópica del material parental del área (sedimento lacustre y basalto, Tabla VI.3.9 del Apéndice VI.3). Aunque existe probablemente una tendencia hacia fuentes naturales de Pb mas radiogénicas que las no analizadas en el presente estudio. La dispersión mostrada en la Figura III.9b para muestras con un contenido de Pb comprendido en un intervalo de 51-200 mg/kg, puede estar determinada por la mezcla de valores de RI a partir del material parental y del bajo aporte del Pb procedente de otras fuentes antropogénicas (probablemente de origen industrial). Las muestras con mayor contenido de Pb (> 200 mg/kg, Figura III.9c) presentan los valores de RI determinados principalmente por la composición isotópica de la gasolina con plomo (datos de Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1994) y de los yacimientos minerales mexicanos empleados para la producción de aditivos añadidos a la gasolina con plomo mexicana (datos de Soto-Jiménez y Flegal, 2009). Las observaciones anteriores permiten sugerir que el contenido de Pb total y su

valor de RI en las muestras de suelo superficial analizadas, se debe probablemente a la mezcla entre el aporte principal del Pb procedente de fuentes antropogénicas relacionadas con el uso de la gasolina plomada durante décadas, y al diverso material parental existente en el área de estudio.

La diferencia entre los datos de RI de la muestra de GNP analizada y los analizados o reportados para la GP y los YMM, sugieren que no están relacionadas las gasolinas con y sin plomo (en producción actualmente); y que por tanto, el valor de RI obtenido para la GNP está determinado por la firma isotópica del Pb original intrínseco en su producción.

La variación de los datos de RI $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ respecto a la variación de la concentración total de Pb en las muestras, se exhibe en la Figura III.10. En el eje de la ordenada se muestran los valores de RI correspondientes a las fuentes de aporte de Pb mencionadas en la Tabla VI.3.9 del Apéndice VI.3). De manera similar a lo descrito para las Figuras III.8a, III.8b y III.8c, se observa que muestras con bajo contenido de Pb (<50 mg/kg) presentan alta dispersión en sus valores de RI determinados por la firma isotópica de diferentes materiales parentales. Lo anterior es posible considerando que el área metropolitana de la Cd. de México se ha expuesto a una urbanización rápida y sin control, en donde los suelos han sido transportados y relocalizados a partir de otros lugares. Para las muestras con intervalo de concentración para Pb de 51-200 mg/kg, se observa menor dispersión en los valores de RI obtenidos, reflejando la mezcla entre la composición isotópica del aporte del Pb natural y el antropogénico (probablemente fuentes de origen industrial). Mientras que para las muestras que contienen > 200 mg/kg Pb, se presenta la influencia de la composición isotópica de la gasolina con plomo mexicana empleada en el pasado, acorde a la interpretación hecha para las Figuras III.8a, III.8b, III.8c, III.9a, III.9b y III.9c.

La interpretación de los resultados de esta investigación revelan coincidencia en las observaciones de las secciones III.1 y III.2, y permiten identificar al tránsito vehicular como principal fuente de contaminación en la ZMVM. El análisis de los resultados obtenidos en conjunto para Pb, respecto a los valores de la mediana, el promedio, el diagrama de cajas, los histogramas, el análisis de Pearson, análisis Cluster y el análisis de la distribución espacial, de los

niveles de concentración en el ambiente urbano de la zona de estudio; muestran que los suelos superficiales que presentan mayor concentración de Pb se localizan cerca de las avenidas principales expuestas a alto tránsito vehicular. Estas muestras con nivel de concentración de Pb > 200 mg/kg (en el intervalo: 213.5 – 473 mg/kg), corresponden a: M-42B, M-45, M-52, M-55, M-62, M-64, M-65, M-68, M-69, M-73, M-76, M-77, M-78, M-84 y M-103, con punto de muestreo próximo a las avenidas Periférico, Viaducto e Insurgentes (Figura II.1, Figura II.2 y Tabla VI.3.8 del Apéndice VI.3). Lo anterior, también se deduce para el análisis de los datos correspondientes a Cu y Zn. Esto permite sugerir una fuente antropogénica común relacionada a actividades vehiculares, en donde el Pb está controlado por una actividad antropogénica de largo-plazo relacionada al uso de aditivos de Pb en la gasolina en México.

A pesar de las restricciones establecidas en el uso del plomo como aditivo de la gasolina en muchos países durante la década de los noventa (Nriagu, 1990), se ha observado notable incremento en estudios recientes realizados para evaluar el grado de contaminación en ambientes urbanos durante las últimas décadas. En nuestro país, Petróleos Mexicanos (PEMEX, 2004) reporta en la cronología del mejoramiento de las gasolinas, que en 1986 el contenido de TEP cambió de 3.5 a 0.5 mL/galón, mientras que en 1994, el contenido de TEP permitido fue de 0.1-0.2 mL/galón, y en 1997 se eliminó la gasolina con plomo del área metropolitana de la Cd. de México. Sin embargo, Soto-Jiménez et al. (2009); encontraron que las muestras analizadas en su estudio aun exhiben una contribución notable de emisiones vehiculares de la combustión de la gasolina con plomo, considerando que 541 000 toneladas de Pb se usaron durante el período TEP en México (1940-1997).

Aunado a estas observaciones, y con base en el estudio realizado de la composición isotópica de las muestras analizadas de suelo superficial urbano y la firma isotópica de diversas fuentes principales de aporte de Pb, se confirma la influencia principal de la RI de la gasolina con plomo y los yacimientos minerales usados para la producción de TEP, especialmente para los suelos superficiales urbanos con alto contenido de Pb (como ha sido reportado por otros autores a nivel internacional; sin embargo, no se descarta la presencia de Pb en la gasolina actual, tema de estudio a futuro).

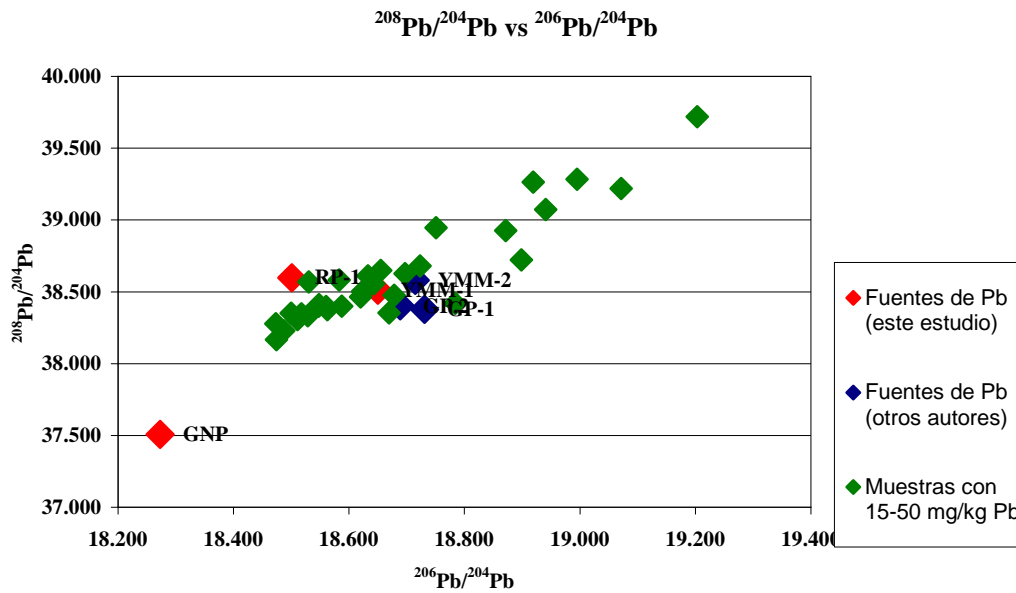


FIGURA III.8a $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en muestras de suelo superficial (15-50 mg/kg en concentración de Pb), y material relacionado con fuentes de emisión de Pb, en la ZMVM.

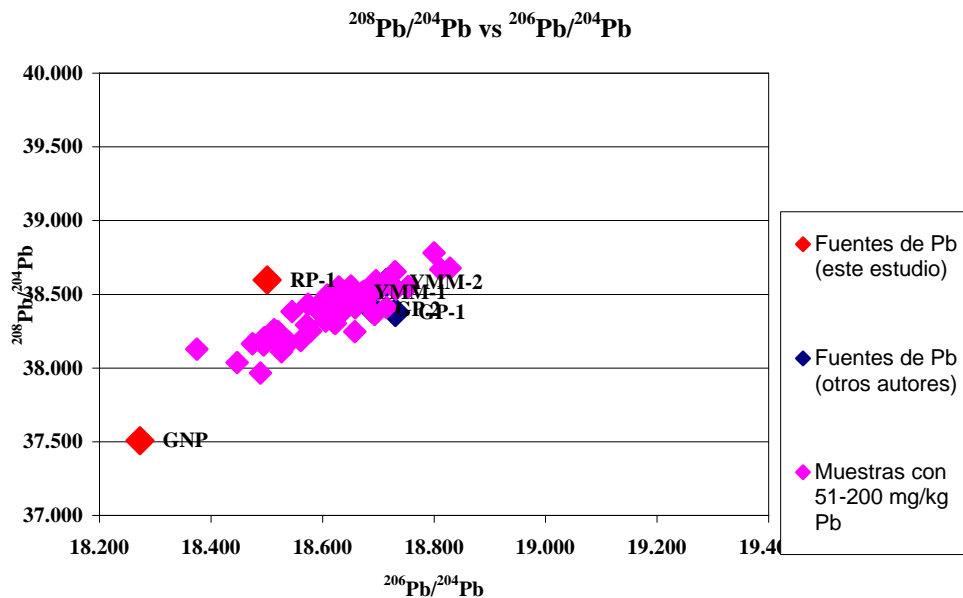


FIGURA III.8b $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en muestras de suelo superficial (51-200 mg/kg en concentración de Pb), y material relacionado con fuentes de emisión de Pb, en la ZMVM.

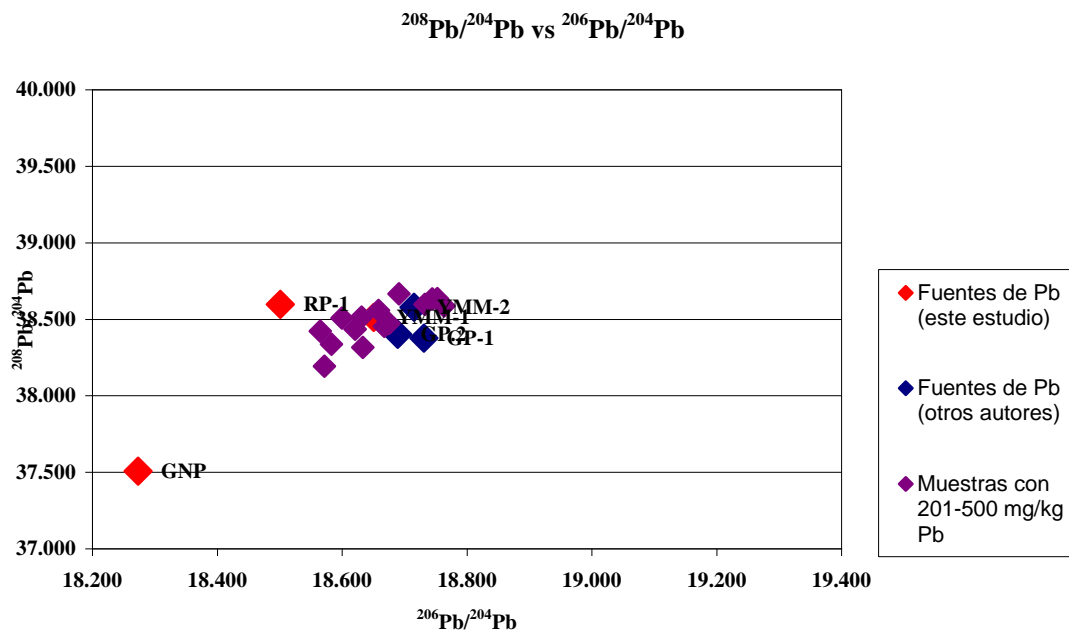


FIGURA III.8c $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en muestras de suelo superficial (>200 mg/kg en concentración de Pb), y material relacionado con fuentes de emisión de Pb, en la ZMVM.

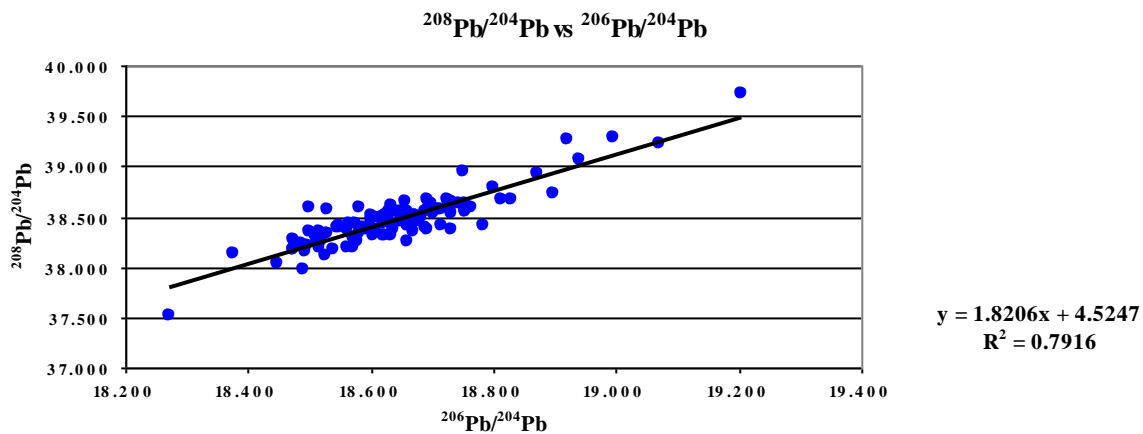


FIGURA III.8d Relación correspondiente a los datos $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, en las 103 muestras de suelo superficial de la ZMVM, y material relacionado con las fuentes de emisión de Pb, en la ZMVM.

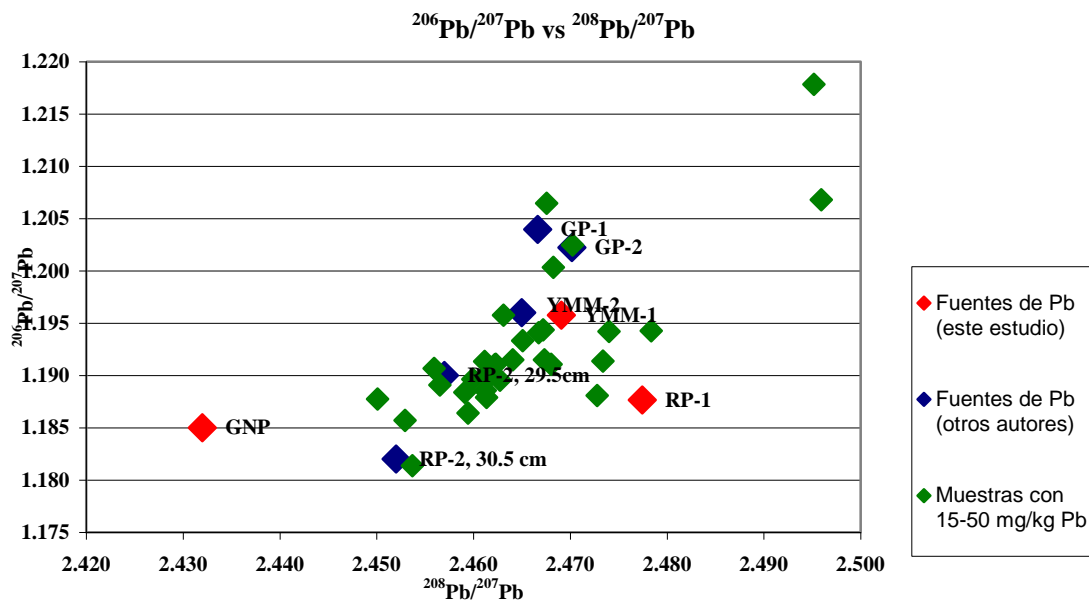


FIGURA III.9a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en muestras de suelo superficial (15-50 mg/kg en concentración de Pb), y material relacionado con fuentes de emisión de Pb, en la ZMVM.

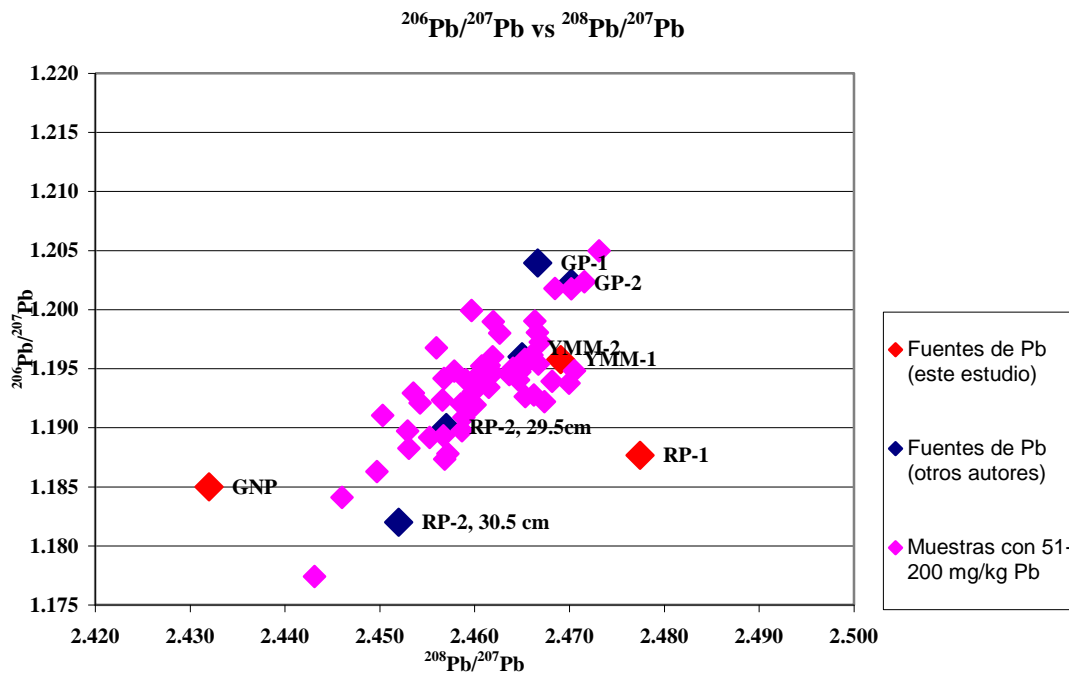


FIGURA III.9b $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en muestras de suelo superficial (51-200 mg/kg en concentración de Pb), y material relacionado con fuentes de emisión de Pb, en la ZMVM.

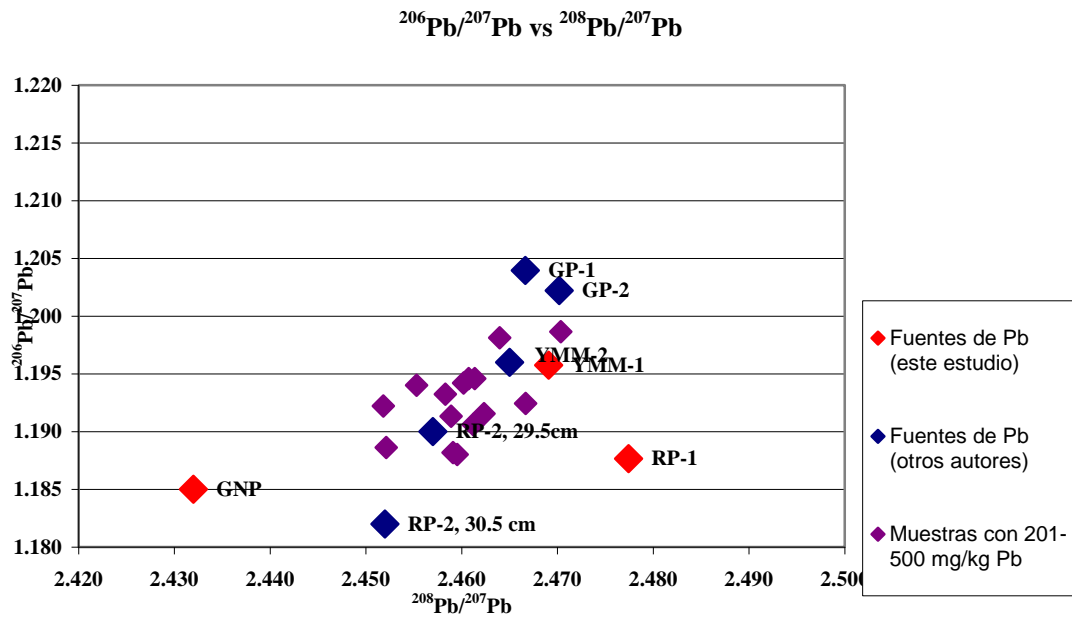


FIGURA III.9c $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en muestras de suelo superficial (>200 mg/kg en concentración de Pb), y material relacionado con fuentes de emisión de Pb, en la ZMVM.

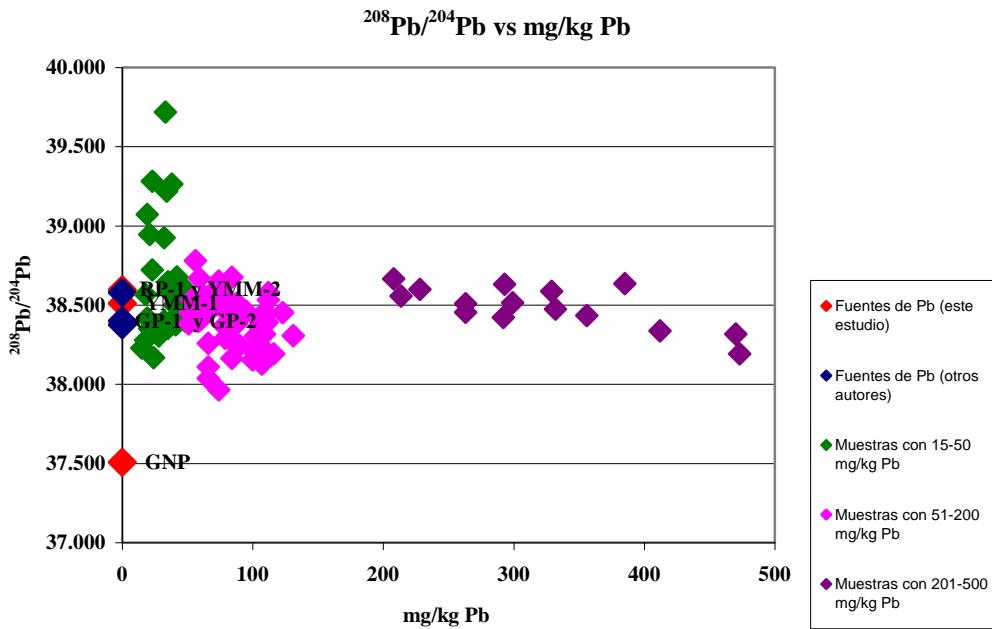


FIGURA III.10 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus concentración de Pb en muestras de suelo superficial y material relacionado con fuentes de emisión de Pb, en la ZMVM.

III.2.1 Artículos resultantes:

III.2.1.2

Morton-Bermea, O., Rodríguez-Salazar, T., Hernández-Alvarez, E., García-Arreola, M.E, Lozano, R., 2010. Lead isotopes as tracers of anthropogenic pollution in urban topsoils of Mexico City. *Chemie der Erde-Geochemistry* (en proceso de revisión)

1 **Lead isotopes as tracers of anthropogenic pollution in urban topsoils of**

2 **Mexico City**

3 Ofelia Morton-Bermea^a, María Teresa Rodríguez-Salazar^b, Elizabeth Hernández-Alvarez^a,

4 Ma Elena García-Arreola^c, Rufino Lozano Santa Cruz^d

5

6

7 ^aCorresponding Author:

8
9 Instituto de Geofísica
10 Universidad Nacional Autónoma de México
11 Ciudad Universitaria,
12 04510 México D.F., México
13 Email: omorton@geofisica.unam.mx
14 Phone: (52 55) 56 22 4224

15
16 ^bPosgrado en Ciencias de la Tierra,
17 Facultad de Química
18 Universidad Nacional Autónoma de México
19 Ciudad Universitaria,
20 04510 México D.F., México

21
22 ^cInstituto de Geología,
23 Universidad Autónoma de San Luis Potosí
24 Av. Manuel Nava 5,
25 Zona Universitaria
26 78240 San Luis Potosí, SLP, México

27
28 ^dInstituto de Geología
29 Universidad Nacional Autónoma de México
30 Ciudad Universitaria
31 04510 México D.F., México

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

35 **Abstract**

1 36 A survey was performed to trace the main source of anthropogenic Pb pollution in Mexico
2
3 37 City through Pb isotopic signatures ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$)
4
5 38 from 103 urban topsoil (0-5 cm) samples. Those were collected in the metropolitan area of
6
7 39 MexicoCity and compared with isotopic compositions of leaded gasoline (LG), domestic lead
8
9 40 ores (DLO) and parent rock (PR). The isotope ratios (IR) of Pb were determined by
10
11 41 inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry (ICP-QMS) and total lead
12
13 42 concentration analyzed by wavelength dispersive X-Ray fluorescence (WDXRF). The range
14
15 43 of Pb concentrations levels in urban topsoil samples was 15- 473 mg/kg. The IR values
16
17 44 obtained for these samples were 37.965-39.718 ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), 18.375-19.204 ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$),
18
19 45 1.177-1.218 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) and 2.443-2.496 ($^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$). Analyzed topsoil samples with low
20
21 46 Pb content (<50 mg/kg) displayed high dispersion in $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values, which are determined
22
23 47 by different natural sources. Samples with 51-200 mg/kg Pb content, shown low dispersion
24
25 48 that revealed the mixing between the natural Pb and anthropogenic Pb. The assessment of the
26
27 49 IR values shown that, as lead concentration increases, a trend toward gasoline IR data has
28
29 50 been observed. The results obtained by this research suggest that although the use of leaded
30
31 51 petrol had been banned in Mexico since 1997, the Pb pollution in the urban topsoils due to the
32
33 52 historical use of Pb in petrol is still significant.
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45 54 **Keywords:** Pb isotope, pollution, topsoil, Mexico City, Inductively coupled plasma-mass
46
47 55 spectrometry
48
49
50
51

52 **1. Introduction**

53
54 58 The element lead has four naturally-occurring isotopes: ^{204}Pb (1.4%), ^{206}Pb (24.1%), ^{207}Pb
55
56 59 (22.1%), ^{208}Pb (52.4%). ^{204}Pb is not radiogenic, whereas ^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb are produced
57
58 60 by the radioactive decay of ^{235}U , ^{238}U and ^{232}Th . The isotopic study of Pb was initially used as

61 a geochronologic tool, however a second practical application is to trace the source of lead in
1 62 environmental materials. The natural variations in lead RIs are useful to elucidate the origin of
2
3 63 Pb, since the isotopic composition is characteristic of different sources. In general, Pb isotopic
4
5 64 signatures of unpolluted soils are generally more radiogenic ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}= 18.5\text{-}19.5$) than
6
7 65 polluted soils, this is due to that they are derived from weathered rocks in which the Pb IR has
8
9 66 evolved with time, reflecting the initial U/Pb and Th/Pb content of the parent material
10
11 67 (Hansmann and Köppel, 2000). In polluted soils, the polluting element has the isotopic
12
13 68 signature of its source (singular or multiple). Regarding the abundances of the radiogenic
14
15 69 isotopes (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) and the analytical instrumentation to measure them, the
16
17 70 combination among them to get IR values, have proved to be an useful environmental tool to
18
19 71 trace Pb sources. However, the normalization with regard to ^{204}Pb (non-radiogenic and less
20
21 72 abundance isotope) provides a greater variability and information between reservoirs or
22
23 73 sources (Komarek et al., 2008).
24
25
26
27
28
29
30 74
31
32 75 The higher accessibility of ICP-QMS techniques has led to a higher number of Pb isotopic
33
34 76 studies in recent years (Weiss et al., 2000; Mukai et al., 2001; Gallon et al., 2006; Marguí et
35
36 77 al., 2007). However, owing to the design and manner in which mass analyses operate, this
37
38 78 technique has been found to be limited in both, precision and accuracy (Townsend et al.,
39
40 79 1998; Vanhaecke et al., 1998; Marguí et al., 2007).
41
42
43
44 80 During the last decade some factors that affect the accurate and precise isotope compositions
45
46 81 analysis, such as instrumental mass bias phenomenon, have been carefully evaluated and
47
48 82 discussed (Vanhaecke et al., 1998; Al-Ammar and Barnes, 2001). The mass bias phenomenon
49
50 83 introduce serious errors to isotope ratio measured with ICP-QMS. A suitable mass bias
51
52 84 correction procedure aims to improve accuracy and precision of the measurements. This
53
54 85 correction involves the determination of the optimal dead time of the ion counting detection
55
56 86 systems, mass bias evaluation using the Pb/Pb ratio of SRM 981 solution and the application
57
58
59
60
61
62
63
64
65

87 of the mass bias factor obtained to the reference material and/or real samples experimental
1 88 data.
2
3
4 89 An internal standardization is employed to avoid instrumental drift. Thallium and Bi are used
5
6 90 as internal standard allowing long data acquisition periods for isotope ratio measurement of
7
8 91 Pb as analyte (Quétel et al., 1997; Adgate et al., 1998; Barton et al., 2000; Ettler et al., 2004;
9
10 92 Marguí et al., 2007).
11
12
13 93 The degree of Pb contamination in urban environments has caused increasing concern during
14
15 94 the last years. Even though many countries have restricted lead as an additive in gasoline
16
17 95 during the last two decades, it is widely recognized that combustion of leaded gasoline
18
19 96 contributed to the major part of anthropogenic Pb found in the soils of urban environments
20
21 97 (Murozumi et al., 1969; Shirahata et al., 1980; Graney, et al., 1995; Watmough and
22
23 98 Hutchinson, 2002; Wong and Li, 2004; Komárek et al., 2008). The influences from other
24
25 99 sources like industrial activities have also been reported (Mukai et al., 2001; Kurkjian et al.,
26
27 100 2002, Chen et al., 2005). The differences in the nature and genetic origin of the analyzed soil
28
29 101 samples must be considered when Pb isotope measurements are used for identification
30
31 102 purposes. It is well known that soils from areas exposed to a rapid and uncontrolled
32
33 103 urbanization are highly modified due to the intense human activities. Frequently in these
34
35 104 cases, unpolluted soils with diverse genetic origin (and in consequence different lead isotope
36
37 105 ratio) are transported or/and relocated in the urban area. The isotopic composition of Pb in
38
39 106 urban soils results from mixing many different sources, including natural and anthropogenic
40
41 107 sources.
42
43 108 Early studies in the urban area of Mexico City have found elevated concentrations of heavy
44
45 109 metals including Pb in urban topsoils, mainly related to vehicular traffic (Morton-Bermea et
46
47 110 al., 2001; Morton-Bermea et al., 2002; Morton-Bermea et al., 2009, Rodríguez-Salazar et al.,
48
49 111 2010b).
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

112 In Mexico, Petróleos Mexicanos (PEMEX, 2004) reports in the chronology of the
1 113 improvement of gasoline, that in 1986 the Tetra-ethyl lead content (TEL) changes from 3.5 to
2
3 114 0.5 mL/ gallon, while in 1994, the TEL content allowed was 0.1-0.2 mL/gallon, and in 1997 is
4
5
6 115 removed the leaded petrol from the metropolitan area of Mexico City.
7
8 116 Soto-Jiménez and Flegal, 2009, made an evaluation of different Pb pollution sources in the
9
10
11 117 Gulf of California Ecoregion (northwest Mexico) and found a significant contribution from
12
13 118 emissions produced by lead gasoline combustion used in the past. The lead isotope ratios of
14
15 119 environmental samples reported in this work were very similar to the average composition of
16
17 120 Mexican lead ores. Based on the fact that lead additives used in the Mexican leaded gasoline
18
19 121 were predominantly derived from domestic Pb ores (Cumming et al., 1979).
20
21
22 122 The present work presents a survey performed in order to trace the vehicular anthropogenic
23
24 123 pollution through the Pb isotopic composition ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, and
25
26 124 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) measured in 103 urban topsoils (0-5 cm) collected in the metropolitan area of
27
28 125 Mexico City and the surrounding rural fields. The isotope ratios were measured by ICP-
29
30 126 QMS. The analytical methodology employed to analyze the IR values, was evaluated and
31
32 127 reported by Rodríguez-Salazar et al, 2010a.
33
34
35
36
37
38
39

40 129 2. Materials and Methods

41
42 130
43
44
45 131 The study area includes the metropolitan area of Mexico City as well as its suburban areas
46
47 132 and surrounding rural fields and covers a total surface area of ca. 1200 km². Sampling points
48
49 133 were chosen to cover gardens, parks, roadside fields, industrial sites and rural areas exposed
50
51 134 to different pollution sources. A total of 103 topsoil samples (depth 0-5 cm in depth) were
52
53 135 collected during April-May 2008 employing rectangular grid sampling. Sampling locations
54
55 136 were recorded by means of a GPS, and the data were geographically managed and processed
56
57 137 with the GIS software ArcGIS (Environmental Systems Research Institute, Inc, ESRI, 2005),
58
59
60
61
62
63
64
65

138 and Marco Geoestadístico Municipal (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e
1 139 Informática, México, 2005). Figure 1 shows the distribution of sampling points in the study
2
3 140 area.
4
5
6 141 As a parental rock, three replicates of the andesitic host rock surrounding the Valley (PR-1)
7
8 142 were considered. As possible anthropogenic sources, three replicates domestic Pb ores from
9
10 143 Naica Chihuahua (DLO-1) were taken in account for analysis.
11
12
13 144 In order to asses the total Pb, about 4 g of each topsoil sample was mixed with wax-C using
14
15 145 agate mortar, and pressed to form a pellet to be introduced to Siemens SRS-3000 X-Ray
16
17 146 Fluorescence Spectrometer equipped with Rh anode tube as X-ray source at the Instituto de
18
19 147 Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. The accuracy of the procedure was
20
21 148 determined by analyzing the certified reference material NIST 2709 (National Institute of
22
23 149 Standards and Technology, USA). The results obtained were in excellent agreement with the
24
25 150 certified concentrations (better than 2.6% RSD), and precision was better than 1.8 % RSD.
26
27
28 151 The analytical methodology employed for Pb isotopic composition analysis was evaluated via
29
30 152 the analysis of reference materials: AGV-2 (USGS), SRM 2709 San Joaquin soil (NIST) and
31
32 153 JSO-1 (Geological Survey of Japan). The mass discrimination was evaluated using Pb isotope
33
34 154 reference material NIST SRM 981, and the correction was applied to the above mentioned
35
36 155 reference material (Rodriguez-Salazar et al., 2010a). This correction was then applied to
37
38 156 analyzed samples of urban topsoils and sources. About 500 mg of each sample were digested
39
40 157 using a mixture 10 ml of concentrated HNO₃, 3 ml of concentrated HF and 5 ml of 30%
41
42 158 H₂O₂ in a microwave digestion system CEM (model MARSXPress). After cooling, the
43
44 159 digested samples were filtered through a Whatman 42 filter, transferred into a 100 ml flask
45
46 160 and brought to volume with MilliQwater.
47
48
49
50 161 The isotopic measurements were performed with ICP-QMS spectrometer model XSeries,
51
52 162 Thermo Electron Corporation. The instrument is equipped with Ni cones, Meinhard nebulizer
53
54 and cooling camera. The instrument settings were optimized for maximum sensibility and
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

164 minimum signal fluctuation with a multielemental tuning solution. An optimal dead time of
1 165 35 ns was used.

2
3 166

4 5 6 167 **3. Results and discussion**

7
8 168 The analytical method was validated via the analysis of reference materials: AGV-2 (USGS),
9
10 169 SRM 2709 San Joaquin Soil (NIST) and JSO-1 (Geological Survey of Japan). These results
11
12 170 were reported in Rodríguez-Salazar et al., 2010a and are shown in Table 1. The data obtained
13
14 171 indicate that the optimization of instrumental and analytical parameters allowed to assess the
15
16 172 quality assurance of the methodology, in terms of precision and accuracy using lead isotopic
17
18 173 reported (JSO-1 and SRM2709) and certified data (AGV-2). The precision ranges between
19
20 174 0.06 and 1.3 % RDS and the accuracy obtained varied between 0.002-0.825 % error. The
21
22 175 experimental procedure implied that the raw mass data were processed for subtraction of
23
24 176 blank, an internal standard ratio signal correction (^{205}Tl) and the mass bias correction was
25
26 177 applied to this data. The impact of ^{204}Hg on the measurement of ^{204}Pb was evaluated and the
27
28 178 result was essentially negligible, because of the relatively low total Hg concentration in the
29
30 179 analyzed samples.

31
32
33 180 Tables 2 and 3 present the results obtained from this research. Table 2 displays the values of
34
35 181 isotope ratios ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $\text{Pb}^{208/207}$) and total Pb concentrations
36
37 182 (mg/kg) measured in the 103 analyzed topsoil samples. Table 3 included IR values of possible
38
39 183 Pb sources (natural and anthropogenic) in the studied area, obtained in this study and reported
40
41 184 by other authors e.g. parental rocks, and, as possible anthropogenic sources, unleaded and
42
43 185 leaded gasoline, as well as data from domestic ores used in the production of leaded gasoline
44
45 186 in Mexico (Sañudo-Wilhelmy and Flegal, 1994; Soto-Jiménez et al., 2006; Soto-Jiménez and
46
47 187 Flegal, 2009)

48
49 188 In Fig. 3 the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ IR data are plotted. Isotopic ratios for most of the
50
51 189 topsoil samples plot on a linear trend ($R^2=0.7916$). This graph shows that the dispersion of
52
53
54
55
56

190 analyzed topsoil samples decreases when Pb concentration increases (higher dispersion for
1 191 samples with lead content under 50 mg/kg, while samples with lead content above 200 mg/kg
2
3 192 form a lesser dispersed cluster). Figure 3 included IR values of possible Pb sources (natural
4
5 193 and anthropogenic) in the studied area, obtained in this study and reported by other authors
6
7
8 194 mentioned above; IR values from a parental rock (andesitic composition, PR-1), and unleaded
9
10 195 gasoline (UG) were obtained from this study. As possible anthropogenic sources, reported
11
12 196 data for leaded gasoline (LG-1 and LG-2) were considered (Sañudo-Wilhelmy and Flegal,
13
14 197 1994), and also, the reported data for Soto-Jiménez and Flegal, 2009 for domestic ores used in
15
16 198 the production of leaded gasoline in Mexico from 1930's until 1997 (Soto-Jiménez et al.,
17
18 199 2006).

22 200 This graph exhibits that IR of samples with low Pb content might be determined by the
23
24 201 isotopic composition of parental materials common in the analyzed area (Fig. 2). This is
25
26 202 possible due to that the metropolitan area of Mexico City has been exposed to a rapid and
27
28 203 uncontrolled urbanization, and frequently, soils with diverse genetic origin are transported
29
30 204 and/or relocated in urban areas. The dispersion displayed by topsoil samples with Pb
31
32 205 concentrations between 50 and 200 mg/kg reflects the mixing between diverse natural and
33
34 206 anthropogenic sources regarded. On the other hand, high polluted topsoil samples (> 200
35
36 207 mg/kg) are plotted in a cluster with low dispersion, indicating the presence of a prevailing
37
38 208 anthropogenic source, in this case, it is noted a strong influence of the isotopic composition of
39
40 209 leaded gasoline (related to domestic lead ores used in the production of TEL).

46 210
47
48
49 211 Figure 4 displays $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ IR data for all analyzed topsoil samples.
50
51 212 Isotopic data of two possible natural Pb sources in the studies area are included: PR-1, a
52
53 213 parental rock of andesitic composition, common in the southern area of Mexico City (data
54
55 214 were obtained in this study), and PR-2, as a representative sedimentary environment, found in
56
57 215 the northern Mexico City metropolitan area (reported by Soto-Jiménez et al, 2006). As well
58
59
60
61
62
63
64
65

216 as in Fig. 3, the graph shows that unpolluted topsoil samples ($Pb < 50$ mg/kg) are influenced by
1 217 the parental material regarded in this study, although there is a probably trend toward others
2
3 218 more radiogenic natural Pb sources not analyzed in this study.
4
5 219 The highest dispersion shown in Fig. 4 by samples with lead content between 51 and 200
6
7
8 220 mg/kg, might be determined by the mixture among the parent material and the low input of Pb
9
10 221 from other anthropogenic sources, probably from industrial origin.
11
12 222 Samples with high Pb content are strongly influenced by the isotopic composition of leaded
13
14 223 gasoline (data from Sañudo-Wilhelmy and Flegal, 1994) and from Mexican lead ores used in
15
16 224 Mexican leaded gasoline (data from Soto-Jimenez et al. 2006).
17
18 225 The above observations allow to suggest that the lead content in the analyzed topsoil samples
19
20 226 was probably due to the mixing between antropogenic sources related to the use of leaded
21
22 227 gasoline during decades and diverse parental materials. The difference of the isotope ratios
23
24 228 among the analyzed UG sample and the analyzed and/or reported data for domestic ore
25
26 229 samples (DLO) and leaded gasoline (LG) suggests that the actual unleaded gasoline and
27
28 230 leaded gasoline is not related, and the IR value obtained por UG is influenced by the isotopic
29
30 231 composition of its intrinsic original Pb.
31
32 232 In order to understand the variation of $^{208}Pb/^{204}Pb$ respect to Pb concentrations, IR is plotted
33
34 233 against total Pb concentration (Fig. 5). The IR values found for Pb sources mentioned in
35
36 234 Table 3 are displayed on the ordinate axis. This graph shows that samples with low Pb content
37
38 235 (< 50 mg/kg) show the higher dispersion in their IR values and these are determined by the
39
40 236 isotopic composition of different parental materials. As it was mentioned by the interpretation
41
42 237 of Fig. 3, this is possible due to that the metropolitan area of Mexico City has been exposed to
43
44 238 a rapid and uncontrolled urbanization. On the other hand, the lower dispersion of the IR
45
46 239 values obtained for samples with Pb concentrations between 51-200 mg/kg, reflects the
47
48 240 mixing between the natural Pb and the anthropogenic Pb IR (presumably industrial sources).
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

241 The IR of most of the samples with Pb concentration >200 mg/kg show influence of lead
1 242 gasoline used in the past, in agreement with the interpretation given by Figs. 3 and 4.
2
3 243 The identification of vehicular traffic as main pollution source in Mexico City, is in
4
5 244 agreement with previous reported data of our research group (Rodríguez-Salazar et al.,
6
7 245 2010b). This study presents and discusses information concerning to the spatial distribution of
8
9 246 heavy metals in the urban environments of Mexico City using GIS and statistical analysis
10
11 247 (Pearson and Cluster Analysis), and shows that the highest concentrations found in this area
12
13 248 are 46.2, 17.7 and 19.9 times more contaminated that the obtained by the minimal
14
15 249 concentration found in the studied area. Similar spatial distribution patterns of Pb, Cu, Zn
16
17 250 indicated that samples taken near to major roads show the highest concentration values for
18
19 251 these metals, where the increase of Pb, Cu and Zn probably came from a common
20
21 252 anthropogenic source, relating to traffic activities. Lead contents are controlled by a long-term
22
23 253 anthropic activity related to the use of Pb in gasoline.
24
25
26
27
28
29
30
31

32 254

33 255 **4. Conclusion**

34 256 Data obtained in this work allow estimate the level of influence of the main Pb sources
35
36 257 existing in the urban environment of Mexico City, in this case the natural source (parent
37
38 258 rocks) and an anthropogenic Pb source related to the use of leaded gasoline in the past.
39
40 259 Samples with low Pb content (<50 mg/kg) display high dispersion in their IR values,
41
42 260 determined by the natural isotopic fingerprint. While a mixture of different IR fingerprints is
43
44 261 observed for topsoil samples with Pb content between 50 and 200 mg/kg, and when lead
45
46 262 concentration increases, a main trend might be suggested toward lead gasoline $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ IR
47
48 263 data. Although the use of leaded petrol had been banned in Mexico since 1997, Pb pollution
49
50 264 in the urban topsoils from the analyzed area due to the historical use of Pb in petrol is still
51
52 265 significant.
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

267 **Acknowledgements**

1 268

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

269 This research was performed with financial support from DGAPA (Dirección General de
270 Personal académico, UNAM) project IN117405. The authors thank M. Gutiérrez, G.
271 Martínez, A. Cenicerros, and H. Hernández from LAFQA, UNAM for their analytical
272 facilities. Thank to A. Martínez, R. del Castillo, M. Santiago, N. Ramírez, O. Venegas, P.
273 Sarmiento, J. Guzmán and F. Navarrete for the field and analytical assistance, and V. Tapia
274 for map processing. We thank Dr. J Castro for providing the ore sample. Rodríguez-Salazar
275 gratefully acknowledges a grant from PASPA (Programa de Apoyo a la Superación del
276 personal académico, DGAPA, UNAM).

277

278

279 **References**

280

281 Adgate, J.L., Rhoads, G.G. and Liroy, P.J., 1998. The use of isotope ratios to apportion
282 sources of lead in Jersey City, NJ, house dust wipe samples. *Sci. Total Environ.* 221, 171-180.

283

284 Al-Ammar, A. S. and R. M. Barnes, 2001. Improving isotope ratio precision in inductively
285 coupled plasma quadrupole mass spectrometry by common analyte internal standardization. *J.*
286 *Anal. At. Spectrom.* 16, 327-332.

287

288 Barton, H., Zachwieja, Z., D'Illio and S., Caroli, S., 2000. Application of routine estimation of
289 Pb Isotopic ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry for studying the Pb origin
290 in hair of children living in polluted areas. A pilot study. *Microchem J.* 67, 21-30

291

292

293 Chen, J., Tan, M., Li, Y., Zhang, Y., Lu, W., Tong, Y., Zhang, G. and Li, Y., 2005. A lead
1 294 isotope record of Shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the
2
3 295 period of phasing out of leaded gasoline. *Atmos. Environ.* 39, 1245-1253.
4
5 296
6
7
8 297 Cumming, G.L., Kesler, S.E. and Krstic, D., 1979. Isotopic compositions of lead in Mexican
9
10 298 mineral deposits. *Econ. Geol.* 74, 1395–1407.
11
12
13 299
14
15 300 Ettler, V., Mihaljevič, M. And Komárek, M., 2004. ICP-MS measurements of lead isotopic
16
17 301 ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Anal.*
18
19 302 *Bioanal. Chem.* 378, 311-317.
20
21
22 303
23
24
25 304 Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. and Carignan, R., 2006. Historical Perspective of
26
27 305 Industrial Lead Emissions to the Atmosphere from a Canadian Smelter. *Environ. Sci.*
28
29 306 *Technol.* 40, 741-747.
30
31
32 307
33
34
35 308 Graney, J.R., Halliday, A.N., Keeler, G.J., Nriagu, J.O., Robbins, J. and Norton, S.A., 1995.
36
37 309 Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States.
38
39 310 *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1715-1728.
40
41
42 311
43
44 312 Hansmann W., and Köppel V., 2000. Lead isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical*
45
46 313 *Geology* 171, 123-144
47
48
49 314
50
51 315 Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V. and Mihaljevic, M., 2008. Lead isotopes in
52
53 316 environmental sciences: A review. *Environ. Int.* 34, 562-577.
54
55
56
57 317
58
59
60
61
62
63
64
65

318 Kurkjian, R., Dunlap, Ch. and Flegal, A.R., 2002. Lead isotope tracking of atmospheric
1 319 response to post-industrial conditions in Yerevan, Armenia. *Atmos. Environ.* 36, 1421-1429.
2
3 320
4
5 321 Marguí, E., Iglesias, M., Queralt, I. and Hidalgo, M., 2007. Precise and accurate
6
7
8 322 determination of lead isotope ratios in mining wastes by ICP-QMS as a tool to identify their
9
10
11 323 source. *Talanta* 73, 700-709.
12
13 324
14
15 325
16
17
18 326 Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., González-Hernández, G., Romero, F., Lozano,
19
20 327 R. and Beramendi-Orosco, L.E., 2009. Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils
21
22
23 328 from the metropolitan area of Mexico City. *J. Geochem. Explor.* 101, 218-224.
24
25 329
26
27
28 330 Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Gaso, I. and Segovia, N., 2002. Heavy metal
29
30 331 concentrations in surface soils from Mexico City. *B. Environ. Contam. Tox.* 68, 383-388.
31
32 332
33
34
35 333 Morton, O., Puchelt, H., Hernández, E. and Lounejeva, E., 2001. Traffic-related platinum
36
37 334 group elements (PGE) in soils from Mexico City. *J. Geochem. Explor.* 72, 223-227.
38
39
40 335
41
42 336 Mukai, H., Machida, T., Tanaka, A., Vera, Y.P. and Uematsu, M., 2001. Lead isotope ratios
43
44 337 in the urban air of eastern and central Russia. *Atmos. Environ.* 35, 2783-2793.
45
46
47 338
48
49
50 339 Murozumi, M., Chow, T.J. and Patterson, C., 1969. Chemical concentrations of pollutant lead
51
52 340 aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim.*
53
54 341 *Cosmochim. Acta* 33, 1247-1294.
55
56
57 342
58
59 343 PEMEX (Petróleos Mexicanos). 2004. *Revista Octanaje*. Available via:

344 <http://www.ref.pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=11&catID=24>

1 345

2

3 346 Quétef, CR, B. Thomas, B., Donard, O.F.X. and Grousset, F.E., 1997. Factorial optimization

4

5 347 of data acquisition factors for lead isotope ratio determination by inductively coupled plasma

6

7

8 348 mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 52, 177-187.

9

10 349

11

12 350 Rodríguez-Salazar, M.T., Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., García-Arreola, M.E.,

13

14 351 Ortuño-Zarate, M.T., 2010a. Development and validation of an analytical method for the

15

16 352 determination of lead isotopic composition using ICP-QMS. *Geofísica Internacional*

17

18 353 (Manuscript approved in press).

19

20

21 354

22

23 355 Rodríguez Salazar, T, Morton-Bermea, O, Hernández-Álvarez, E, Lozano-Santa-Cruz, R,

24

25 356 Tapia-Cruz, V., 2010b. The study of the metal contamination in urban topsoils of the

26

27 357 metropolitan area of Mexico City using GIS. *Environmental Earth Sciences*, former

28

29 358 *Environmental Geology* (Manuscript ENGE-D-09-00641 in revision)

30

31

32 359

33

34 360

35

36 361 Sañudo-Wilhelmy, S.A., and Flegal, A.R., 1994. Temporal variations in lead concentrations

37

38 362 and isotopic composition in the Southern California Bight. *Geochim. Cosmochim Acta* 58,

39

40 363 3315-3320

41

42 364

43

44 365 Shirahata, H., Elias, R.W., Patterson, C.C. and Koide, M., 1980. Chronological variations in

45

46 366 concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a

47

48 367 remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim Acta* 44, 149-162.

49

50 368

51

52 369 Soto-Jiménez, M.F. and Flegal, A.R., 2009. Origin of lead in the Gulf of California Ecoregion

53

54 370 using stable isotope analysis. *J. Geochem. Explor.* 101, 209-217.

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

371

1 372 Soto-Jimenez, M.F., Hibdon, S.A., Rankin, C.W., Aggarawl, J., Ruiz-Fernandez, A.C., Paez-
2
3 373 Osuna, F. and Flegal, AR., 2006. Chronicling a century of lead pollution in Mexico: stable
4
5
6 374 lead isotopic composition analyses of dated sediment cores. *Environ Sci Technol.* 40, 764-70.
7
8 375
9
10
11 376 Townsend, A.T., Zongshou, Y., McGoldrick, P. and Hutton, J.A., 1998. Precise lead isotope
12
13 377 ratios in Australian galena samples by high resolution inductively coupled plasma mass
14
15
16 378 spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 809-813.
17
18 379
19
20 380 Vanhaecke, F., Wannemacker, G., Moens, L., Dams, R., Latkoczy, C., Prohaska, T. and
21
22 381 Stingeder, G., 1998. Dependence of detector dead time on analyte mass number in inductively
23
24
25 382 coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 567-571.
26
27 383
28
29
30 384 Watmough, S.A. and Hutchinson, T.C., 2002. Historical changes in lead concentrations in
31
32 385 tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England. *Sci. Total Environ.* 293,
33
34
35 386 85-96.
36
37 387
38
39
40 388 Weiss, D., Boyle, E.A., Chavagnac, V., Herwegh, M., and Wu, J., 2000. Determination of
41
42 389 lead isotope ratios in seawater by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry
43
44
45 390 after Mg(OH)₂ co-precipitation. *Spectrochim. Acta Part B* 55, 363-374.
46
47 391
48
49
50 392 Wong, C.S.Ch. and Li, X.D., 2004. Pb contamination and isotopic composition of urban soils
51
52 393 in Hong Kong. *Sci. Total Environ.* 319, 185-195.
53
54 394
55
56
57 395
58
59 396
60
61
62
63
64
65

397	Fig. 1. Map of the studied area and sampling points.
1 398	Fig. 2. Geological Map of the metropolitan arera of Mexico City
2	
3 399	Fig 3. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ IR data
4	
5 400	Fig 4. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ IR data
6	
7	
8 401	Fig. 5. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio vs. Pb concentration diagram
9	
10 402	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	
31	
32	
33	
34	
35	
36	
37	
38	
39	
40	
41	
42	
43	
44	
45	
46	
47	
48	
49	
50	
51	
52	
53	
54	
55	
56	
57	
58	
59	
60	
61	
62	
63	
64	
65	

Table 1

Table. 1 Comparison of Pb isotope ratio for four reference material obtained by two ICP-QMS instruments and their published values (²Rodriguez-Salazar, et al., 2010).

	Reported(*) or certified(**) value	Xseries (Thermo Electron Cormporation)					
		UASLP			CENICA		
		Experimental Values	Accuracy (%error)	Precision (% RSD)	Experimental Values	Accuracy (%error)	Precision (% RSD)
JSO-1*							
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2.112 ± 0.002	2.108 ± 0.002	- 0.173	0.12	2.123 ± 0.002	0.507	0.08
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	0.865 ± 0.001	0.861 ± 0.001	-0.421	0.10	0.863 ± 0.004	-0.184	0.42
NIST 2709*							
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2.043 ± 0.003	2.046 ± 0.001	0.144	0.06	2.043 ± 0.002	-0.009	0.09
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	0.821 ± 0.002	0.822 ± 0.001	0.154	0.12	0.814 ± 0.002	-0.825	0.19
AGV-2**							
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	38.511 ± 0.020	38.503 ± 0.028	-0.022	0.07	38.423 ± 0.140	-0.229	0.37

Table 2

1 **Table 2.** $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and total lead concentration
 2 (mg/kg) in the analyzed topsoil samples.

Sample	Pb (mg/kg)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
S-1	106	38.431	18.574	1.194	2.470
S-2	47	38.609	18.633	1.191	2.468
S-4	35	38.353	18.670	1.202	2.470
S-5	23	38.721	18.899	1.218	2.495
S-6	79	38.551	18.754	1.198	2.463
S-7	34	39.218	19.072	1.200	2.468
S-8	22	38.347	18.518	1.191	2.467
S-9	36	38.625	18.697	1.194	2.467
S-10	32	38.925	18.871	1.191	2.456
S-11	95	38.459	18.650	1.196	2.466
S-12	131	38.308	18.620	1.194	2.457
S-14	107	38.128	18.375	1.177	2.443
S-15	74	38.652	18.731	1.195	2.467
S-16	63	38.555	18.651	1.193	2.465
S-18	68	38.495	18.617	1.195	2.471
S-20	75	38.591	18.696	1.194	2.465
S-21	66	38.259	18.513	1.190	2.459
S-22	78	38.369	18.609	1.193	2.460
S-30	21	38.351	18.500	1.186	2.459
S-34	60	38.408	18.659	1.196	2.462
S-36	110	38.186	18.561	1.191	2.450
S-42A	58	38.397	18.597	1.189	2.455
S-42B	213.5	38.557	18.658	1.192	2.462
S-45	208	38.665	18.691	1.192	2.467
S-46	111	38.388	18.636	1.194	2.460
S-48	111	38.449	18.662	1.192	2.457
S-50	90	38.245	18.521	1.186	2.450
S-51	112	38.533	18.731	1.195	2.458
S-52	385	38.634	18.753	1.193	2.458
S-53	51	38.382	18.546	1.192	2.467
S-55	299	38.514	18.631	1.191	2.461
S-56	82	38.466	18.650	1.195	2.465
S-59	74	37.965	18.489	1.199	2.462
S-62	470	38.316	18.633	1.194	2.455
S-63	66	38.037	18.447	1.195	2.464
S-64	263	38.508	18.600	1.188	2.460
S-65	292	38.422	18.565	1.188	2.459
S-66	75	38.496	18.609	1.188	2.457
S-67	21	38.945	18.751	1.181	2.454
S-68	263	38.454	18.668	1.195	2.461
S-69	355.9	38.434	18.621	1.191	2.459
S-70	72	38.548	18.629	1.187	2.457
S-71	112	38.578	18.712	1.196	2.465
S-72	108	38.172	18.540	1.198	2.467
S-73	228	38.598	18.733	1.195	2.461
S-74	42	38.678	18.723	1.193	2.465
S-76	332	38.473	18.675	1.194	2.460
S-77	329	38.587	18.764	1.198	2.464

S-78	293	38.632	18.744	1.199	2.470
S-81	84	38.675	18.829	1.202	2.468
S-82	105	38.408	18.637	1.195	2.462
S-84	412	38.336	18.583	1.189	2.452
S-86	102	38.303	18.623	1.193	2.454
S-87	105	38.251	18.579	1.192	2.454
S-88	79	38.290	18.572	1.190	2.453
S-89	109	38.317	18.606	1.194	2.459
S-90	100	38.154	18.494	1.195	2.465
S-91	40	38.500	18.624	1.191	2.462
S-93	88	38.511	18.671	1.193	2.462
S-94	49	38.464	18.620	1.194	2.467
S-96	67	38.461	18.601	1.193	2.466
S-98	48	38.475	18.678	1.196	2.463
S-99	41	38.375	18.563	1.191	2.462
S-100	84	38.164	18.475	1.184	2.446
S-101	67	38.550	18.691	1.194	2.464
S-102	68	38.573	18.709	1.196	2.466
S-103	473	38.193	18.572	1.192	2.452
S-104	52	38.451	18.676	1.195	2.461
S-105	86	38.378	18.636	1.195	2.462
S-106	32	38.399	18.548	1.190	2.463
S-107	38	39.262	18.919	1.194	2.478
S-108	85	38.411	18.715	1.205	2.473
S-109	59	38.669	18.813	1.202	2.470
S-110	69	38.498	18.684	1.194	2.461
S-111	123	38.452	18.626	1.188	2.453
S-112	66	38.109	18.527	1.199	2.466
S-113	74	38.551	18.754	1.202	2.472
S-115	87.5	38.379	18.595	1.192	2.460
S-116	101	38.205	18.496	1.189	2.457
S-119	87	38.247	18.658	1.200	2.460
S-120	65	38.519	18.674	1.192	2.459
S-122	53	38.532	18.701	1.197	2.467
S-123	48	38.399	18.588	1.191	2.461
S-124	56	38.781	18.800	1.192	2.459
S-125	42	38.555	18.643	1.191	2.464
S-129	28	38.305	18.511	1.188	2.459
S-130	30	38.332	18.529	1.186	2.453
S-131	43	38.397	18.560	1.190	2.462
S-132	19	39.071	18.941	1.188	2.450
S-133	88	38.391	18.593	1.191	2.459
S-135	37	38.580	18.583	1.191	2.473
S-136	15	38.229	18.488	1.190	2.460
S-138	24	38.167	18.474	1.189	2.457
S-139	33	39.718	19.204	1.207	2.496
S-140	23	39.282	18.995	1.190	2.462
S-141	116	38.192	18.517	1.192	2.459
S-143	19	38.418	18.784	1.206	2.468
S-145	60	38.502	18.624	1.194	2.468
S-146	39	38.409	18.548	1.189	2.461
S-147	105	38.362	18.694	1.197	2.456

S-148	18	38.278	18.474	1.188	2.461
S-149	35	38.647	18.655	1.194	2.474
S-150	18	38.567	18.530	1.188	2.473

3
4

Figure 2
[Click here to download high resolution image](#)

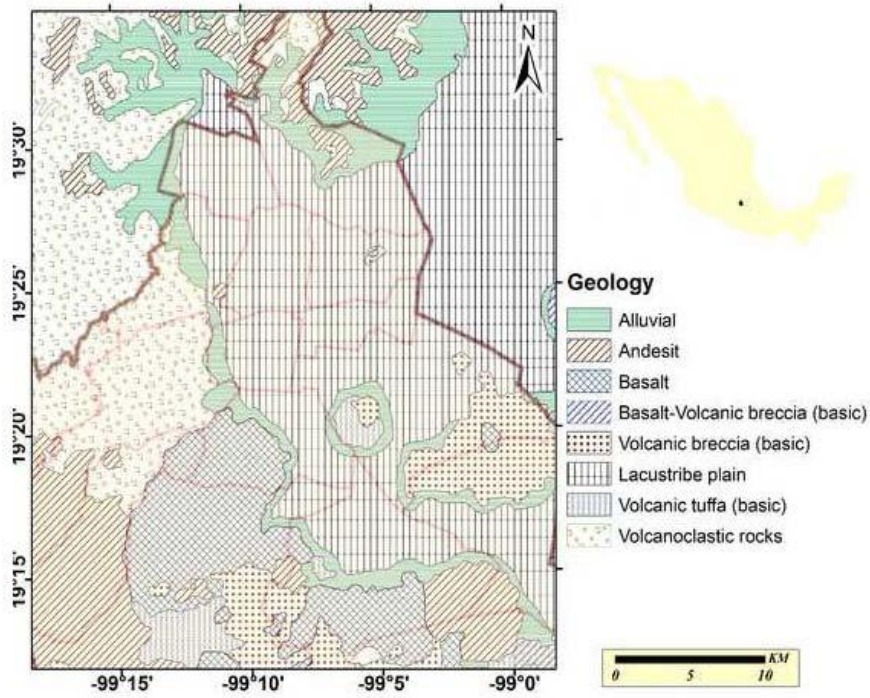


Figure 3
[Click here to download high resolution image](#)

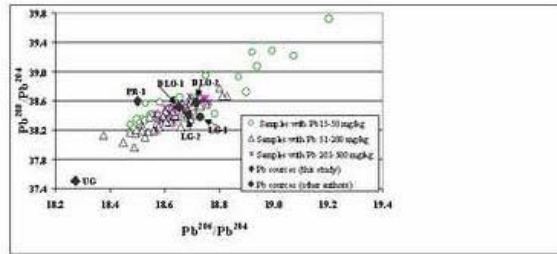


Figure 4
[Click here to download high resolution image](#)

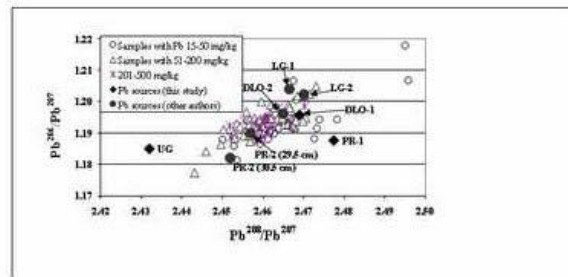
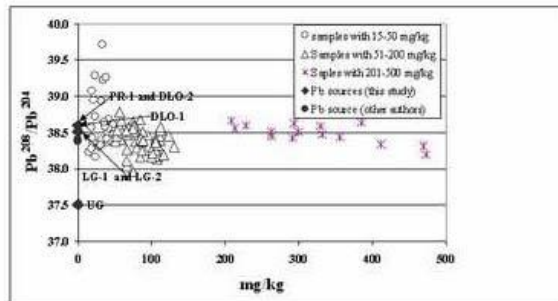


Figure 5
[Click here to download high resolution image](#)



IV. CONCLUSIONES

IV.1 Generales

- El análisis de distribución espacial de la concentración total de Pb, Cu y Zn en los suelos superficiales urbanos de la ZMVM y los análisis estadísticos (correlación de Pearson y CA), permitieron observar una marcada asociación entre los tres metales (Pb, Cu y Zn), relacionada con una fuente antropogénico común (tránsito vehicular). El incremento de Cu y Zn se atribuye al desgaste de partes automotrices, mientras que el Pb muestra acumulación por un proceso de largo-plazo derivado del uso de la gasolina con plomo en el pasado en la ZMVM.
- Los resultados de la evaluación de los niveles de concentración, los coeficientes de correlación, y los patrones de distribución obtenidos para Co, Cr y Ni, permitieron interpretarse como aporte del metal determinado por el material parental predominante en el área estudiada. El análisis de la correlación estadística de datos para Ba, su nivel de concentración y el patrón de distribución espacial, se interpretó como la contribución de las dos fuentes principales estimadas en el presente trabajo de investigación para este elemento (material parental y emisión vehicular).
- Las observaciones resultantes de los estudios realizados en el presente proyecto de investigación, con base en la concentración total y en la composición isotópica de Pb, mostraron que la contaminación en la ZMVM debido al uso histórico del plomo en la gasolina está aun presente en los suelos superficiales, a pesar de la prohibición del uso de la gasolina con plomo en México desde 1997. Sin embargo, los valores de RI obtenidos presentaron también contribución del material parental, ya que la huella isotópica original del Pb se enmascara por el proceso de mezcla en partículas aerotransportadas, y cuando estas partículas llegan al sitio de depositación final, su composición isotópica representa el contaminante derivado de varias fuentes.

IV.2 Particulares

- Los intervalos de concentración obtenidos para los EPT analizados en la ZMVM, son: 15 – 693 mg/kg, 26 – 358 mg/kg, 95 – 1890 mg/kg, 321-869 mg/kg, 11-42 mg/kg, 65-559 mg/kg y 29-151 mg/kg, para Pb, Cu, Zn, Ba, Co, Cr y Ni, respectivamente.
- De acuerdo con los resultados obtenidos respecto a la mediana, promedio, diagrama de cajas e histogramas, se identifican de inicio, dos grupos: GI) Pb, Cu y Zn; y GII), Ba, Co, Cr y Ni. Esto se interpreta como la presencia de dos fuentes principales de aporte de los metales pesados analizados, en las muestras de suelo superficial del área de estudio.
- El empleo de las herramientas estadísticas (correlación de Pearson, y análisis Cluster), permitieron identificar dos fuentes principales de contribución de los metales pesados de interés en el área de estudio, representadas por los grupos: a) GI: Pb, Cu y Zn, y b) GII: Co, Cr y Ni; considerando la correlación positiva significativa encontrada entre los integrantes de cada grupo. Respecto al Ba, éste presenta estadísticamente una correlación positiva e interacción débil con elementos del GI.
- El análisis de la distribución espacial permite reconocer dos grupos de metales identificados también por medio del análisis estadístico: I) Pb, Cu y Zn, y el grupo II) Co, Cr y Ni. El grupo I presentó los mayores niveles de concentración total en la parte norte y central del área urbana, mientras que los elementos del grupo II no muestran zonas “hot-spot” en el área de estudio. El Ba presenta un patrón de distribución similar al GI, coincidiendo con la conclusión anterior.
- Los mayores niveles de concentración para Pb, Cu y Zn, fueron encontrados en muestras recolectadas en ubicaciones que registran alto volumen de tránsito vehicular: a) M-75 (para Pb, Cu y Zn) en la Delegación Benito Juárez cerca de las avenidas Insurgentes, Eje Central y Viaducto, b) M-92 (para Pb), en la Delegación Alvaro Obregón con ubicación próxima a la avenida Periférico Sur, y además c) M-62, M-84 y M-103 (que sobrepasan los niveles de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para Pb) correspondientes a las

Delegaciones Benito Juárez, Alvaro Obregón y Huixquilucan, Estado de México, recolectadas cerca de las avenidas Periférico e Insurgentes.

- Los resultados obtenidos en conjunto respecto a los valores de la mediana, el promedio, el diagrama de cajas, los histogramas, análisis de Pearson, CA, y el análisis de distribución espacial para Pb, Cu y Zn en el área de muestreo considerada; revelaron claramente una fuente antropogénica común relacionada con actividades vehiculares.
- El contenido de Pb encontrado en los suelos superficiales urbanos se atribuye a una actividad antropogénica producida por un proceso de largo plazo relacionada con el uso del Pb en la gasolina, mientras que el contenido de Cu y Zn se relaciona al desgaste de partes automotrices.
- Los mayores valores de concentración total encontrados para Co, Cr y Ni, corresponden a la muestra M-142, recolectada en la zona rural de la Delegación Tlalpan. Por su ubicación, se localiza en la región de la ZMVM que está representada por la unidad geológica de composición andesítica.
- El resultado de la evaluación del análisis químico y estadístico para Co, Cr y Ni, no indica incremento antropogénico en los niveles de concentración encontrados, por lo que la fuente de aporte de estos metales puede estar representada por el material parental de la ZMVM
- El mayor nivel de concentración para Ba, lo presenta la muestra M-44 recolectada en la Delegación Azcapotzalco cerca de la avenida Insurgentes (sitio con alto tránsito vehicular).
- En el caso del Ba, la evaluación de la distribución espacial y los resultados de los análisis estadísticos, muestran que la concentración total encontrada en las muestras de suelo superficial analizadas, puede relacionarse a dos fuentes de contribución: una fuente

natural (relacionada con la roca parental), y una antropogénica relacionada al tránsito vehicular.

- Los parámetros instrumentales y analíticos claves en la medición de relaciones isotópicas mediante ICP-QMS se lograron optimizar, estos son: a) el tiempo muerto del detector, b) evaluación del parámetro a (“diferenciación de masas”, mediante normalización con el estándar de referencia NIST SRM 981, y c) la compensación de la deriva instrumental empleando ^{205}Tl como estándar interno. Lo anterior quedó confirmado al evaluar la calidad de la metodología analítica en términos de precisión y exactitud empleando tres materiales de referencia, realizando el análisis utilizando el valor seleccionado de 35 nanosegundos correspondiente al tiempo muerto del detector.
- La precisión de los resultados obtenidos para las mediciones de relaciones isotópicas en los materiales de referencia es de 0.06 -1.3 %RSD. Con respecto a los valores reportados o certificados, los datos de % error obtenidos variaron en el intervalo de 0.002-0.625 % para las mediciones llevadas a cabo en la UASLP, y de 0.009-0.825% para mediciones realizadas en CENICA. No se observó tendencia en la calidad de los resultados respecto a la matriz analizada (suelo o roca). La mejor exactitud la muestra el material de referencia AGV-2 analizado en la UASLP con el valor 0.002 % obtenido para la RI $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, y el material NIST 2709 analizado en CENICA con el valor 0.009 % correspondiente a la RI $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.
- Se confirma la calidad analítica de la metodología propuesta para la determinación rutinaria rápida, precisa y exacta, de las relaciones isotópicas de Pb en matrices de suelos y geológicas, mediante ICP-QMS.
- La aplicación de la metodología analítica optimizada, permite distinguir los valores de RI de Pb entre las fuentes principales de contribución de Pb estimadas en el ambiente urbano de la ZMVM. Estas son: a) la fuente natural (roca parental de composición basáltica); y los materiales relacionados a la fuente antropogénica (yacimientos minerales usados en la producción de gasolina con plomo en México). Y además, con respecto a los valores

reportados para la fuente natural (sedimento lacustre), y la fuente antropogénica (gasolina con plomo, y yacimiento mineral).

- La aplicación de la metodología analítica desarrollada para la determinación de RI de Pb a las muestras de suelo superficial urbano de la ZMVM, dieron como resultado los siguientes intervalos de valores: 37.965-39.718 ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), 18.375-19.204 ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), 1.177-1.218 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) y 2.443-2.496 ($^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$).
- En general, se observó que las muestras con bajo contenido de Pb (<50 mg/kg) que representan el 31% del total de 103 muestras analizadas, mostraron alta dispersión en sus valores de RI, la cual está determinada por la composición isotópica (huella isotópica) de fuentes naturales de Pb comunes en el área analizada.
- Debido a la urbanización rápida y sin control que ha sostenido la ZMVM, es posible considerar que contiene suelos no contaminados de diverso origen genético y como consecuencia, diferente composición isotópica, ya que han sido transportados y relocalizados a partir de otros lugares.
- La dispersión en los valores de RI, mostrada por las muestras de suelo con intervalo de concentración de Pb total de 51 - 200 mg/kg (en donde se agrupa el 54% del total de muestras), se interpretó como una mezcla de valores de RI a partir del material parental y del bajo aporte del Pb procedente de otras fuentes antropogénicas (probablemente de origen industrial).
- En general, se observó que la dispersión de los valores de RI de Pb, disminuye con el incremento de la concentración de Pb, lo que indica que el valor de RI es determinado por una sola fuente.
- Las muestras con mayor contenido de Pb (> 200 mg/kg) que representan el 15% de las 103 muestras analizadas, presentaron la menor dispersión en sus valores para RI, lo que sugiere la presencia de una fuente antropogénica principal, representada en este caso por

la firma isotópica de la gasolina con plomo. Además, se sugiere que el contenido de Pb total y su valor de RI en las muestras analizadas, se debe probablemente a la mezcla entre el aporte principal del Pb procedente de fuentes antropogénicas relacionadas con el uso de la gasolina con plomo durante décadas, y al diverso material parental existente en el área de estudio.

- Como resultado del análisis de la información y la interpretación hecha con base en los datos obtenidos de la presente investigación doctoral, se observó coincidencia en los resultados de las secciones III.1 y III.2. Esto permitió identificar al tránsito vehicular como principal fuente de contaminación en la ZMVM. El análisis de los resultados obtenidos en conjunto para Pb, respecto a los valores de la mediana, el promedio, el diagrama de cajas, los histogramas, el análisis de Pearson, análisis Cluster y el análisis de la distribución espacial, de los niveles de concentración en el ambiente urbano de la zona de estudio; muestran que los suelos que presentan mayor concentración de Pb se localizan en las inmediaciones de avenidas principales. Lo anterior, también se deduce para el análisis de los datos correspondiente a Cu y Zn, lo que permite sugerir una fuente antropogénica común relacionada a actividades vehiculares, en donde el enriquecimiento de Pb en los suelos superficiales urbanos analizados es originado por un proceso de largo plazo del uso de aditivos de Pb en la gasolina en México.
- Estas conclusiones concuerdan con los resultados obtenidos de la evaluación de la composición isotópica de las muestras analizadas de suelo superficial urbano y la firma isotópica de diversas fuentes principales de aporte de Pb, se confirmó la influencia principal de la RI de la gasolina con plomo y que corresponden a los minerales usados para la producción del TEP; especialmente para los suelos superficiales urbanos con alto contenido de Pb (> 200 mg/kg). Estas muestras con nivel de concentración de Pb > 200 mg/kg (en el intervalo: 213.5 – 473 mg/kg), corresponden a: M-42B, M-45, M- 52, M-55, M-62, M-64, M-65, M-68. M-69, M-73, M-76, M-77, M-78, M-84 y M-103, con punto de muestreo próximo a las avenidas Periférico, Viaducto e Insurgentes.

- A pesar de la prohibición del uso de la gasolina con Pb en México desde 1997, es aun significativa la contaminación por Pb en los suelos superficiales urbanos con altos niveles de concentración de Pb de la ZMVM, considerando el período TEP en México (1940-1997).

V. REFERENCIAS

Abrahams, P.W., 2002. Soils: their implications to human health. Review. *The Science of the Total Environment* 291, 1-32

Abrahams, P.W., Follansbee, M.H., Hunt, A., Smith, B., Wragg, J., 2006. Iron nutrition and possible lead toxicity: an appraisal of geophagy undertaken by pregnant women of UK Asian communities. *Applied Geochemistry* 21, 98-108

Adgate, J.L., Rhoads, G.G., Liroy, P.J., 1998. The use of isotope ratios to apportion sources of lead in Jersey City, NJ, house dust wipe samples. *The Science of the Total Environment* 221, 171-180

Adriano, D.C., 2001. *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risk of metals*. Springer, USA

Al-Ammar, A.S., Barnes, R.M., 2001. Improving isotope ratio precision in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry by common analyte internal standardization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16, 327-332

Albert, L.A., 2004. *Toxicología Ambiental*. Universidad Autónoma de Cd. Juárez, México

Alloway, B.J., 1990. *Heavy Metals in Soils*. Blackie, London

Aung, N.N., Uryu, T., Yoshinaga, J., 2004. Lead isotopic compositions of environmental certified reference materials for an inter-laboratory comparison of lead isotope analysis. *Analytical Sciences* 20, 195-198

Bartrop, D., 1979. Geochemical and man-made sources of lead and human health. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences* 288, 205-211

Barton, H., Zachwieja, Z., D'Ilio, S., Caroli, S., 2000. Application of routine estimation of Pb Isotopic ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry for studying the Pb origin in hair of children living in polluted areas. A pilot study. *Microchemical Journal* 67, 21-30

Binns, H.J., Gray, K.A., Chen, T., Finster, M.E., Peneff, N., Schaefer P., Ovsey, V., Fernandes, J., Brown, M., Dunlap, B., 2004. Evaluation of landscape coverings to reduce soil lead hazards in urban residential yards : The Safer Yards Project. *Environmental Research* 96, 127-138

Boyd, H.B., Pedersen, F., Cohr, K.H., Damborg, A., Jakobsen, B.M., Kristensen, P., Samsø-Petersen, L., 1999. Exposure scenarios and guidance values for urban soil pollutants. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 30, 197-208

Brown, A.L., 2003. Increasing the utility of urban environmental quality information. *Landscape and Urban Planning* 65, 85-93

Cheng, H., Hu, Y., 2010. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. *Environmental Pollution* 158, 1134-1146

Chow, T.J., Synder, C.B., Earl, J.L., 1975. *United Nations FAO and International Atomic Energy Association Symposium Proceedings (IAEA-Sm-191/4)*. Vienna, Austria, 95-108

Cocherie, A., Negrel, P., Roy, S., Guerrot, C., 1998 Direct determination of lead isotope ratios in rainwater using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 1069-1073

Cumming, G.L., Kesler, S.E., Krstic, D., 1979. Isotopic compositions of lead in Mexican mineral deposits. *Economic Geology*. 74, 1395–1407

Davis, H.T., Aelion, C.M., McDermott, S., Lawson, A.B., 2009. Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation. *Environmental Pollution* 157, 2378-2385

De Kimpe, C.R., Morel, J.L., 2000. Urban soil management: a growing concern. *Soil Science* 165, 31-40

de Hollander, A.E.M., Staatsen, B.A.M., 2003. Health, environment and quality of life: an epidemiological perspective on urban development. *Landscape and Urban Planning* 65, 53-62

Duzgoren- Aydin, N.S., Li, X.D., Wong, S.C., 2004. Lead contamination and isotope signatures in the urban environment of Hong Kong. *Environment International* 30, 209-217

United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1990. *National Ambient Air Quality Standards (40 CFR part 50)*. United States of America

Ettler, V., Mihaljevič, M., Komárek, M., 2004. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378, 311-317

Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L., 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution* 114, 313-324

Farmer, J.G., Eades, L.J., Mackenzie, A.B., Kirika, A., Bailey-Watts, T.E., 1996. Stable Lead Isotope Record of Lead Pollution in Loch Lomond Sediments since 1630 A.D. *Environmental Science & Technology* 30, 3080-3083

Franco-Uría, A., López-Mateo, C., Roca, E., Fernández-Marcos, M.L., 2009. Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain. *Journal of Hazardous Materials* 165, 1008-1015

Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, Ch., Carignan, R., 2006. Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a canadian smelter. *Environmental Science & Technology* 40, 741-747

García-Cuellar, C.M., Martínez-Romero, F., Sánchez-Pérez, Y., Calva-Treviño, V., Alfaro-Moreno, E., Torres-Flores, V., Rosas-Pérez, I., Osornio-Vargas, A.R., 2003. Differential DNA damage produced by metals from urban air particles (PM₁₀) from different zones of Mexico City. *Toxicology Letters* 144, S-182

Gulson, B., 2008. Stable lead isotopes in environmental health with emphasis on human investigations. *Science of The Total Environment* 400, 75-92

Gutiérrez-Ruíz, M.E., Cenicerós-Gómez, A., Luna-González, L., Morales-Manilla, L.M., Romero, F., Martínez-Jardines, L.G., Rosas, H., López-Blanco, J., 2009. *Elaboración de un mapa regional de valores de fondo de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en suelos de México*. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geografía. Informe Final. SNIB-CONABIO. Proyecto No. GS002, México

Hansmann, W., Köppel, V., 2000. Lead isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology* 171, 123-144

Huang, X., Olmez, I., Aras, N.K., Gordon, G.E., 1994. Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. *Atmospheric Environment* 28, 1385-1391

Imperato, M., Adamo, P., Naimo, D., Arienzo, M., Stanzione, D., Violante, P., 2003. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution* 124, 247-256

Jarvis, K. E., Gray, I., Houk, R. S., 1992. *Handbook of Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*. Blackie & Son Ltd., Great Britain

Kingston, H.M., Haswell, S. J., 1997. *Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation, and Applications*. American Chemical Society, EUA

Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljevic, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environmental International* 34, 562-577

Kreimer, A., 1992. *Environmental management and urban vulnerability. World Bank Discussion Paper 168*. World Bank, Washington D.C.

Lee, C.S., Li, X., Shi, W., Cheung S.C., Thornton, I., 2006. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Science of the Total Environment* 356, 45-61

Li, X., Poon, C., Liu, P.S., 2001. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied Geochemistry* 16, 1361-1368

Li, X., Lee S., Wong S., Wong, S., Shi, W., Thornton I., 2004. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach. *Environmental Pollution* 129, 113-124

Lima, A.L., Bergquist, B.A., Boyle, E.A., Reuer, M.K., Dudas F.O., Reddy C.M., Eglinton, T.I., 2005. High-resolution historical records from Pettaquamscutt River basin sediments: 2. Pb isotopes reveal a potential new stratigraphic marker. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1813-1824

Lottermoser, B., 2002. Exposure assessment of naturally metal enriched topsoils, Port Macquarie, Australia. *Environmental Geochemistry and Health* 24, 183-190

Lu, Y., Gong, Z., Zhang, G., Burghardt, W., 2003. Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China *Geoderma* 115, 101-111

Marguá, E., Iglesias M., Queralt I., Hidalgo M., 2007. Precise and accurate determination of lead isotope ratios in mining wastes by ICP-QMS as a tool to identify their source. *Talanta* 73, 700-709

Mattinson, J.M., 1972. Preparation of hydrofluoric, hydrochloric, and nitric acids at ultralow lead levels. *Analytical Chemistry* 44, 1715-1716

Meyer, P.A., Brown, M.J., Falk, H., 2008. Global approach to reducing lead exposure and poisoning. Review. *Mutation Research* 659, 166-175

Meza-Figueroa, D., De la O-Villanueva, M., De la Parra, M.L., 2007. Heavy metal distribution in dust from elementary schools in Hermosillo, Sonora, México. *Atmospheric Environment* 41, 276-288

Mielke, H.W., Reagan, P.L., 1998. Soil is an important pathway of human lead exposure. *Environmental Health Perspectives* 106, 217-229

Mielke, H.W., Gonzales, C.R., Smith, M.K., Mielke, P.W., 1999. The urban environment and children's health: soils as an integrator of lead, zinc, and cadmium in New Orleans, Louisiana. U.S.A. *Environmental Research (Section A)* 81, 117-129

Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., 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. *Environmental Science & Technology* 31, 2277-2286

Moor, H.C., Schaller, T., Sturm M., 1996. Recent Changes in Stable Lead Isotope Ratios in Sediments of Lake Zug, Switzerland. *Environmental Science & Technology* 30, 2928-2933

Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Gaso, I., Segovia, N., 2002. Heavy metal concentrations in surface soils from Mexico City. *Bulletin of Environmental and Contamination and Toxicology* 68, 383-388

Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., González-Hernández, G., Romero, F., Lozano, R., Beramendi-Orosco, L.E., 2009. Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration* 101, 218-224

Mukai, H., Machida, T., Tanaka, A., Vera, Y.P., Uematsu, M., 2001. Lead isotope ratios in the urban air of eastern and central Russia. *Atmospheric Environment* 35, 2783-2793

Nadal, N., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2004. Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. *The Science of the Total Environment* 321, 59-69

Northridge, M.E., Sclar, E.D., Biswas, P., 2003. Sorting out the connections between the built environment and health: a conceptual framework for navigating pathways and planning healthy cities. *Journal of Urban Health* 80, 556-568

Nriagu, J.O., 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature* 279, 409-411

Nriagu, J.O., 1988. A silent epidemic of environmental metal poisoning?. *Environmental Pollution* 50, 139-161

Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of the air, water and soils with trace metals. *Nature* 333, 134-139

Nriagu, J.O., 1990. The rise and fall of leaded gasoline. *The Science of The Total Environment* 92, 13-28

Nriagu, J.O., 1996. A history of global metal pollution. *Science* 272, 223-224

Nriagu, J.O., Blankson, M.L., Ocran, K., 1996a. Childhood lead poisoning in Africa: a growing public health problem. *The Science of the Total Environment* 181, 93-100

Nriagu, J.O., Jinabhai, C.C., Naidoo, R., Coutsoydis, A., 1996b. Atmospheric lead pollution in Kwazulu/Natal. *The Science of the Total Environment* 191, 69-76

Pacione, M., 2003. Introduction on urban environmental quality and human wellbeing. *Landscape and Urban Planning* 65, 1-3

PEMEX (Petróleos Mexicanos), 2004. *Revista Octanaje*.

<http://www.ref.pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=11&catID=24>

Plant, J., Smith, D., Smith, B., Williams, L., 2001. Environmental geochemistry at the global scale. *Applied Geochemistry* 16, 1291-1308

Price-Russ III, G., Bazan, J.M., 1987. Isotopic ratio measurements with an inductively coupled plasma source mass spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B* 42, 49-62

Purves, D., 1966. Contamination of urban garden soils with copper and boron. *Nature* 210, 1077

Purves, D., 1968. Trace-element contamination of urban soils. *Transactions 9th International Congress of Soil Science* 2, 351-355

Purves, D., Mackenzie, E.J., 1969. Trace-element contamination of parklands in urban areas. *Journal of Soil Science* 20, 288-290

Quétel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X., Grousset, F.E., 1997. Factorial optimization of data acquisition factors for lead isotope ratio determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 52, 177-187

Raga, G.B., Rosas, I., Baumgardner, D., 2000. PM-10, PM-2.5 and impactor measurements in Mexico City. *Journal of Aerosol Science* 31, 518-519

Rodríguez-Salazar., M.T.J., 2001. *Evaluación de metodologías analíticas para la determinación de arsénico en muestras sólidas ambientales*. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas (Química Analítica). Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Rodríguez-Salazar, M.T.J., 2007. *Geoquímica de metales pesados en suelos superficiales*. Unidad Teórica-B. Posgrado en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México

Rosas-Pérez, I., Serrano, J., Alfaro-Moreno, E., Baumgardner, D., García-Cuellar, C., Miranda-Martín del Campo, Raga, G.B., Castillejos, M., Drucker-Colín, R., Osornio Vargas, A.R., 2007. Relations between PM₁₀ composition and cell toxicity: A multivariate and graphical approach. *Chemosphere* 67, 1218–1228

Salvagio-Manta, D., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., Sprovieri, M., 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *The Science of the Total Environment* 300, 229-243

Sañudo-Wilhelmy, S.A., Flegal, A.R., 1994. Temporal variations in lead concentrations and isotopic composition in the Southern California Bight. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 3315-3320

Secretaría de Economía, 2006. *NMX-AA-132-SCFI-2006. Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra*. México

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2004. *NOM-147-SEMARNAT/SSAI-2004 Norma Oficial Mexicana que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio*. México

Secretaría de Salud, 1993a. *NOM-004-SSAI-1993. Salud ambiental. Limitaciones y requisitos sanitarios para el uso de monóxido de plomo (litargirio), óxido rojo de plomo (minio) y carbonato básico de plomo (albayalde)*. México

Secretaría de Salud, 1993b. *NOM-026-SSAI-1993. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población*. México

Secretaría de Salud, 2000. *NOM-199-SSAI-2000. Salud ambiental. Niveles de plomo en sangre y acciones como criterios para proteger la salud de la población expuesta no ocupacionalmente*. México

Secretaría de Salud, 2002a. *PROY-NOM-211-SSAI-2002. Productos y servicios. Métodos de prueba fisicoquímicos. Determinación de humedad y sólidos totales en alimentos por secado en estufa. Determinación de arsénico, cadmio, cobre, cromo, estaño, hierro, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio y zinc en alimentos, agua y hielo aptos para consumo humano, bebidas y aditivos alimentarios por espectrofotometría de absorción atómica*. México

Secretaría de Salud, 2002b. *NOM-231-SSAI-2002. Artículos de alfarería vidriada, cerámica vidriada y porcelana. Límites de plomo y cadmio solubles. Método de ensayo*. México

Shen, X.M., Rosen, J.F., Guo, D., Wu, S.M., 1996. Childhood lead poisoning in China. *The Science of the Total Environment* 181, 101-109

Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P.G., Cheburkin, A. K., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J.D., Reese, S., Van Der Knaap, W.O., 1998. History of Atmospheric Lead Deposition Since 12,370 ¹⁴C yr BP from a Peat Bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science* 281, 1635-1640

Siegel, F.R., 2002. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Springer-Verlag, Berlin

Sposito, G. 2008. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Inc., United States of America

Soto-Jiménez, M.F., Hibdon, S.A., Rankin, C.W., Aggarawl, J., Ruiz-Fernandez, A.C., Paez-Osuna, F., Flegal, A.R., 2006. Chronicling a century of lead pollution in Mexico: stable lead isotopic composition analyses of dated sediment cores. *Environmental Science & Technology* 40, 764-70

Soto-Jiménez, M.F., Flegal, A.R., 2009. Origin of lead in the Gulf of California Ecoregion using stable isotope analysis. *Journal of Geochemical Exploration* 101, 209-217

Sternbeck, J., Sjödin Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 30, 4735-4744

Tanimizu, M., Ishikawa, T., 2006. Development of rapid and precise Pb isotope analytical techniques using MC-ICP-MS and new results for GSJ rock reference samples. *Geochemical Journal* 40, 121-123

Thornton, I., Webb, J.S., 1979. Geochemistry and health in the United Kingdom. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences* 288, 151-168

Thornton, I., Plant, J., 1980. Regional geochemical mapping and health in the United Kingdom. *Journal of the Geological Society* 137, 575-586

Thornton, I., 1991. Metal contamination of soils in urban areas. En: Bullock, P., Gregory, P.J. (Eds.), *Soils in the Urban Environment*. British Society of Soil Science. Blackwell Scientific Publications, Oxford

Thornton, I., 1993. Environmental geochemistry and health in the 1990s: a global perspective. *Applied Geochemistry* 8, 203-210

Tijhuis, L., Brattli, B., Saether, O.M., 2002. A geochemical survey of topsoil in the city of Oslo, Norway. *Environmental Geochemistry and Health* 24, 67-94

Townsend, A.T., Zongshou, Y., McGoldrick, P., Hutton, J.A., 1998. Precise lead isotope ratios in Australian galena samples by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 809-813

Turer, D., Maynard, B., Sansalone, J.J., 2001. Heavy Metal Contamination in Soils of Urban Highways Comparison Between Runoff and Soil Concentrations at Cincinnati, Ohio *Water, Air and Soil Pollution* 132, 293-314

United States Environmental Protection Agency (EPA), 1996. *Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*. USA

van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., Hjelmar, O., 1996. Similarities in leaching behaviours of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *The Science of the Total Environment* 178, 111-126

van Kamp, I., Leidelmeijer, K., Marsman, G., De Hollander, A., 2003. Urban environmental quality and human well-being: towards a conceptual framework and demarcation of concepts; a literature study. *Landscape and Urban Planning* 65, 5-18

Vanhaecke, F., Wannemacker, G., Moens, L., Dams, R., Latkoczy, C., Prohaska, T., Stingeder G., 1998. Dependence of detector dead time on analyte mass number in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 567-571

Vesper, D.J., White, W.B., 2003. Metal transport to karst springs during storm flow: an example from Fort Campbell, Kentucky/Tennessee, USA. *Journal of Hydrology* 276, 20-36

Vlahov, D., Galea, S., 2002. Urbanization, urbanicity, and health. *Journal of Urban Health* 79, S1-S12

Volke-Sepúlveda, T., Velasco-Trejo, J. A., de la Rosa-Pérez., D., 2005. *Suelos contaminados por metales y metaloides. Muestreo y alternativas para su remediación*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales-Instituto Nacional de Ecología, México

Watt, J., Thornton, I., Cotter-Howells, J., 1993. Physical evidence suggesting the transfer of soil Pb into young children via hand-to-mouth activity. *Applied Geochemistry* 8, 269-272

Weiss, D., Boyle, E. A., Chavagnac, V., Herwegh M., Wu, J., 2000. Determination of lead isotope ratios in seawater by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry after Mg(OH)₂ co-precipitation. *Spectrochimica Acta Part B* 55, 363-374

Williams, P.L., James, R.C., Roberts, S.M., 2000. *Principles of toxicology. Environmental and industrial applications*. John Wiley & Sons, USA

Wong, C.S.C., Li, X.D., 2004. Pb contamination and isotopic composition of urban soils in Hong Kong. *The Science of the Total Environment* 319, 185-195

Wong, C.S.C., Li, X., Thornton, I., 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental Pollution* 142, 1-16

Woolard, D., Franks, R., Smith, D.R., 1998. Inductively coupled plasma magnetic sector mass spectrometry method for stable lead isotope tracer studies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 1015-1019

Yang, P., Mao, R., Shao, H., Gao, Y., 2009. An investigation on the distribution of eight hazardous heavy metals in the suburban farmland of China. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1246-1251

Yip, Y.C., Lam, J.C.W., Tong, W.F., 2008. Applications of lead isotope ratio measurements. *Trends in Analytical Chemistry* 27, 460-480

Zhang, C., Luo, L., Xu, W., Ledwith, V., 2008. Use of local Moran's I and GIS to identify pollution hotspots of Pb in urban soils of Galway, Ireland. *The Science of the Total Environment* 398, 212-221

V. APENDICES

VI.1 Tablas del capítulo I (Introducción)

TABLA VI.1.1 Elementos potencialmente tóxicos (EPT) y el medio ambiente. Fuentes naturales, fuentes antropogénicas, y especies químicas comunes encontradas en residuos (Adriano, 2001).

Elemento	Fuente natural/o minerales metálicos	Fuentes antropogénicas	Especies comunes en residuos
Cr	Cromita (FeCr_2O) y óxido crómico (Cr_2O_3)	Acabado de metales, industria plástica, tratamiento de madera, refinerías, industria pirometalúrgica, basureros y deshuesaderos	Cr metálico, óxidos de cromo (oxianiones), complejos de Cr^{3+} con ligandos orgánicos e inorgánicos y Cr^{6+}
Cu	Metálico (Cu^0), sulfuro de cobre (CuS_2) y calcopirita (CuFeS_2),	Minería y fundición, Acabado de metales, microelectrónica, tratamiento de madera, plantas procesadoras de basura, industria pirometalúrgica, abono, plaguicidas y deshuesaderos	Cu metálico, óxidos de Cu, complejos húmicos de Cu, aleaciones e iones de Cu^{2+}
Ni	Minerales de ferromagnesio y de sulfuro ferroso y pentlandita	Industria del hierro y del acero, minería y fundición, acabado de metales, microelectrónica y fabricación de baterías.	Ni metálico, iones de Ni^{2+} , aminas de Ni y aleaciones
Pb	Galena (PbS)	Minería y fundición, Industria del hierro y del acero, refinerías, industria de pintura, escapes de automotores, plomería, fabricación de baterías, lodos residuales, plantas procesadoras de basura, plaguicidas y deshuesaderos	Pb metálico, óxidos y carbonatos de Pb y complejos de oxianiones de Pb metálico
Zn	esfalerita (ZnS), willemita (ZnSiO_4) y calamina (ZnCO_3)	Minería y fundición, acabado de metales, industria textil, microelectrónica, plantas procesadoras de basura, industria pirometalúrgica, lodos residuales, plaguicidas y deshuesaderos.	Zn metálico, iones Zn^{2+} , óxidos y carbonatos de Zn, aleaciones

TABLA VI.1.2 Datos reportados del contenido de metales pesados (mg/kg) en suelos urbanos de diversas ciudades del mundo (Salvagio-Manta et al., 2002).

Ciudad	Pb	Zn	Cu	Cr	Co	Ni
<i>América</i>						
Pittsburg, EUA	398					
Boston, EUA	800					
<i>Europa</i>						
Aberdeen, Escocia	94.4	58.4	27	23.9	6.4	14.9
Hamburgo, Alemania	218.2	516	146.6	95.4		62.5
Londres, Inglaterra	294	183	73			
Madrid, España	161	210	71.7	74.7	6.42	14.1
Roma, Italia	330.8					
Varsovia, Austria	57	166	31	32	5.1	12
<i>Asia</i>						
Bangkok, Tailandia	47.8	118	41.7	26.4		24.8
Hong Kong, China	100	93.9	27.5			

TABLA VI.1.3 Composiciones isotópicas ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) de diferentes fuentes antropogénicas de Pb en el ambiente.

Muestra	País	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		Ref. ^b
		Intervalo	Promedio \pm DE ^a	
<i>Gasolina / emisiones vehiculares</i>				
<i>Gasolina con plomo</i>	México	1.202 - 1.204	1.203 \pm 0.001	1
	Canadá	0.920 - 1.190	1.105 \pm 0.086	1
	E.U.A	1.040 - 1.390	1.183 \pm 0.103	1
<i>Yacimientos minerales de Pb</i>	México (Región Norte-Centro)	1.185 – 1.210		2
<i>Polvo de túneles vehiculares</i>	Suiza	1.109 - 1.118	1.114 \pm 0.004	1
	República Checa		1.135 \pm 0.001	1
<i>Escapes vehiculares</i>	Suiza	1.086 - 1.125	1.107 \pm 0.012	1
	China (gasolina con plomo)	1.098 - 1.116	1.110 \pm 0.005	1
	China (gasolina sin plomo)	1.138 - 1.160	1.147 \pm 0.004	1
<i>Metalurgia/fundición</i>				
<i>Aerosol de fundición de Pb</i>	Francia		1.133 \pm 0.001	1
<i>Fly ash de fundición de Pb (procesamiento mineral)</i>	República Checa		1.167 \pm 0.003	1
<i>Fly ash de fundición de Pb (fabricación de baterías)</i>	República Checa		1.177 \pm 0.003	1

TABLA VI.1.3 (Continuación)

Muestra	País	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb		Ref. ^b
		Intervalo	Promedio ± DE ^a	
<i>Incineradores de residuos sólidos municipales</i>				
Cenizas	Suiza	1.154 - 1.156	1.155 ± 0.001	1
	Francia	1.143 - 1.155	1.149 ± 0.004	1

^a DE: Desviación estándar

^b Referencia: 1. Komárek et al. (2008); 2. Soto-Jiménez y Flegal (2009)

TABLA VI.1.4 Resultados comparativos del análisis de composición isotópica de Pb para materiales de referencia (Aung et al., 2004)

MR ^a	Datos del estudio realizado por Aung et al., 2004 ^b		Datos reportados por otros autores ^c	
	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb
NIST 2709	0.821 ± 0.002	2.043 ± 0.003	0.8204 ± 0.0001	2.0403 ± 0.0010
JSO-1	0.865 ± 0.001	2.112 ± 0.002		

^aMR: Material de referencia

^bAnálisis mediante ICP-QMS

^cAnálisis mediante TIMS

VI.2 Tablas del capítulo II (Metodología)

TABLA VI.2.1 Coordenadas de 146 puntos de muestreo empleados para evaluación de concentración total de metales pesados y de Pb isotópico en la Zona Metropolitana del Valle de México.

Muestra	Coordenadas UTM ^a , datum ITRF 92 ^b (metros)		Análisis realizado ^{c,d}
	X (latitud)	Y (longitud)	
M-1	2786228.939	843243.387	WDXRF, ICP-QMS
M-2	2788282.267	843165.704	WDXRF, ICP-QMS
M-3	2791947.483	842148.312	WDXRF
M-4	2793773.049	843453.21	WDXRF, ICP-QMS
M-5	2798874.574	843262.583	WDXRF, ICP-QMS
M-6	2800368.369	843700.789	WDXRF, ICP-QMS
M-7	2803984.536	843956.838	WDXRF, ICP-QMS
M-8	2806613.187	843225.58	WDXRF, ICP-QMS
M-9	2809205.847	844051.4	WDXRF, ICP-QMS
M-10	2812170.564	844180.126	WDXRF, ICP-QMS
M-11	2785789.275	842045.217	WDXRF, ICP-QMS
M-12	2789219.925	841148.505	WDXRF, ICP-QMS
M-13	2791433.876	841007.014	WDXRF
M-14	2794229.143	840628.895	WDXRF, ICP-QMS
M-15	2797936.821	841481.285	WDXRF, ICP-QMS
M-16	2801267.223	840621.737	WDXRF, ICP-QMS
M-17	2804754.986	840692.162	WDXRF
M-18	2806716.121	841158.168	WDXRF, ICP-QMS
M-19	2809538.857	841703.99	WDXRF
M-20	2812275.621	841091.819	WDXRF, ICP-QMS
M-21	2786834.524	837996.812	WDXRF, ICP-QMS
M-22	2789062.028	837717.246	WDXRF, ICP-QMS
M-23	2792060.359	837797.36	WDXRF
M-24	2794606.439	838147.34	WDXRF
M-25	2798140.309	837820.864	WDXRF
M-26	2801127.382	837314.254	WDXRF
M-27	2803763.68	838530.76	WDXRF
M-28	2807010.334	838592.406	WDXRF
M-29	2809855.379	838334.087	WDXRF
M-30	2812360.609	838012.935	WDXRF, ICP-QMS
M-31	2786565.923	833202.392	WDXRF
M-32	2789102.741	835602.102	WDXRF
M-33	2792334.477	835060.911	WDXRF
M-34	2794835.658	834628.565	WDXRF, ICP-QMS
M-36	2800884.934	834629.369	WDXRF, ICP-QMS
M-38	2806130.109	835406.529	WDXRF

TABLA VI.2.1 (Continuación)

Muestra	Coordenadas UTM ^a , datum ITRF 92 ^b (metros)		Análisis realizado ^{c,d}
	X (latitud)	Y (longitud)	
M-39	2809778.359	835319.108	WDXRF
M-40	2811920.763	835906.552	WDXRF
M-41	2786165.958	831278.545	WDXRF
M-42b	2789015.7	832562.774	WDXRF, ICP-QMS
M-43	2791906.094	832161.702	WDXRF
M-44	2795427.158	832180.889	WDXRF
M-45	2797944.612	832435.941	WDXRF, ICP-QMS
M-46	2800855.037	832619.81	WDXRF, ICP-QMS
M-47	2804049.295	832021.846	WDXRF
M-48	2806509.451	832054.201	WDXRF, ICP-QMS
M-49	2808953.066	832585.562	WDXRF
M-50	2812622.731	832661.52	WDXRF, ICP-QMS
M-51	2787402.291	829600.041	WDXRF, ICP-QMS
M-52	2788964.815	828565.907	WDXRF, ICP-QMS
M-53	2791740.582	829576.608	WDXRF, ICP-QMS
M-54	2794724.896	829760.713	WDXRF
M-55	2798457.308	829767.086	WDXRF, ICP-QMS
M-56	2800277.574	829082.543	WDXRF, ICP-QMS
M-57	2803638.682	828867.525	WDXRF
M-58	2807299.29	828558.928	WDXRF
M-59	2809662.629	828641.69	WDXRF, ICP-QMS
M-60	2812714.612	828649.732	WDXRF
M-61b	2786882.96	826521.38	WDXRF
M-62	2788547.28	826801.627	WDXRF, ICP-QMS
M-63	2791242.946	825099.564	WDXRF, ICP-QMS
M-64	2795394.04	826514.118	WDXRF, ICP-QMS
M-65	2798283.275	826188.156	WDXRF, ICP-QMS
M-66	2801452.311	825760.175	WDXRF, ICP-QMS
M-67	2804446.45	826477.384	WDXRF, ICP-QMS
M-68	2807193.737	825883.108	WDXRF, ICP-QMS
M-69	2809735.359	826281.93	WDXRF, ICP-QMS
M-70	2813125.304	826131.427	WDXRF, ICP-QMS
M-71	2787005.851	824309.324	WDXRF, ICP-QMS
M-72	2788242.159	823922.337	WDXRF, ICP-QMS
M-73	2792134.033	824150.945	WDXRF, ICP-QMS
M-74	2795069.314	823739.136	WDXRF, ICP-QMS
M-75	2798263.628	823694.022	WDXRF
M-76	2801452.656	824019.298	WDXRF, ICP-QMS
M-77	2804022.11	823892.234	WDXRF, ICP-QMS
M-78	2806481.446	825006.394	WDXRF, ICP-QMS
M-79	2810470.459	824064.95	WDXRF

TABLA VI.2.1 (Continuación)

Muestra	Coordenadas UTM ^a , datum ITRF 92 ^b (metros)		Análisis realizado ^{c,d}
	X (latitud)	Y (longitud)	
M-80	2812699.545	824239.238	WDXRF
M-81	2786449.389	822998.301	WDXRF, ICP-QMS
M-82	2789310.683	822838.956	WDXRF, ICP-QMS
M-83	2792797.485	822038.801	WDXRF
M-84	2795211.814	822137.922	WDXRF, ICP-QMS
M-85	2798021.953	822196.703	WDXRF
M-86	2801804.039	822746.887	WDXRF, ICP-QMS
M-87	2805137.59	822412.375	WDXRF, ICP-QMS
M-88	2807041.748	822656.5	WDXRF, ICP-QMS
M-89	2810135.058	822852.505	WDXRF, ICP-QMS
M-90	2812685.314	822656.969	WDXRF, ICP-QMS
M-91	2785557.659	819197.036	WDXRF, ICP-QMS
M-92	2789780.55	819443.451	WDXRF
M-93	2792260.765	819301.591	WDXRF, ICP-QMS
M-94	2795488.376	819475.095	WDXRF, ICP-QMS
M-95	2797587.652	819575.024	WDXRF
M-96	2801577.09	818964.555	WDXRF, ICP-QMS
M-98	2807311.344	819411.907	WDXRF, ICP-QMS
M-99	2810376.789	819416.39	WDXRF, ICP-QMS
M-100	2813271.342	819676.273	WDXRF, ICP-QMS
M-101	2786890.818	816334.422	WDXRF, ICP-QMS
M-102	2789195.378	816411.696	WDXRF, ICP-QMS
M-103	2792197.154	815832.729	WDXRF, ICP-QMS
M-104	2795129.297	816251.015	WDXRF, ICP-QMS
M-105	2797612.59	816726.118	WDXRF, ICP-QMS
M-106	2801220.261	816268.048	WDXRF, ICP-QMS
M-107	2804628.994	816897.579	WDXRF, ICP-QMS
M-108	2807513.03	816262.974	WDXRF, ICP-QMS
M-109	2809915.376	816530.909	WDXRF, ICP-QMS
M-110	2812380.36	816050.89	WDXRF, ICP-QMS
M-111	2786789.439	812799.648	WDXRF, ICP-QMS
M-112	2788915.608	814005.098	WDXRF, ICP-QMS
M-113	2791693.061	813285.9	WDXRF, ICP-QMS
M-114	2794241.934	813814.712	WDXRF
M-115	2797734.939	813616.295	WDXRF, ICP-QMS
M-116	2801294.651	812867.997	WDXRF, ICP-QMS
M-117	2803326.672	813749.038	WDXRF
M-118	2807094.695	813494.309	WDXRF
M-119	2810233.322	813669.15	WDXRF, ICP-QMS
M-120	2812859.872	813711.431	WDXRF, ICP-QMS
M-122	2789315.842	810146.427	WDXRF, ICP-QMS
M-123	2792069.681	810843.323	WDXRF, ICP-QMS

TABLAVI.2.1 (Continuación)

Muestra	Coordenadas UTM ^a , datum ITRF 92 ^b (metros)		Análisis realizado ^{c,d}
	X (latitud)	Y (longitud)	
M-124	2795177.224	810388.392	WDXRF, ICP-QMS
M-125	2797846.569	810625.4	WDXRF, ICP-QMS
M-126	2802145.733	810793.964	WDXRF
M-127	2804113.953	810278.28	WDXRF
M-128	2806796.015	810608.779	WDXRF
M-129	2810459.563	811343.11	WDXRF, ICP-QMS
M-130	2814543.303	810922.298	WDXRF, ICP-QMS
M-131	2789472.929	805904.213	WDXRF, ICP-QMS
M-132	2789217.59	808110.823	WDXRF, ICP-QMS
M-133	2791061.554	807069.891	WDXRF, ICP-QMS
M-134	2795463.457	807827.001	WDXRF
M-135	2798361.527	807289.087	WDXRF, ICP-QMS
M-136	2800906.038	807815.646	WDXRF, ICP-QMS
M-137	2805105.547	808645.521	WDXRF
M-138	2807225.711	808207.282	WDXRF, ICP-QMS
M-139	2810008.872	808635.374	WDXRF, ICP-QMS
M-140	2812986.968	808307.295	WDXRF, ICP-QMS
M-141	2786396.136	805588.071	WDXRF, ICP-QMS
M-142	2787187.03	802784.294	WDXRF
M-143	2791906.523	804494.886	WDXRF, ICP-QMS
M-144	2794848.186	805183.811	WDXRF
M-145	2798632.083	804383.958	WDXRF, ICP-QMS
M-146	2802149.303	805392.708	WDXRF, ICP-QMS
M-147	2804486.976	805213.488	WDXRF, ICP-QMS
M-148	2807517.865	805047.679	WDXRF, ICP-QMS
M-149	2810578.451	804006.379	WDXRF, ICP-QMS
M-150	2814325.826	804715.794	WDXRF, ICP-QMS

^a UTM: Proyección Cartográfica (Universal Transversa de Mercator)

^b Datum oficial de México (Sistema de referencia geodésico convencional). Marco de referencia internacional del servicio internacional de rotación de la Tierra. ITRF: Internacional Terrestrial Reference Frame, IERS: Internacional Earth Rotation Service.

^c WDXRF: Análisis de concentración total de Pb, Cu, Zn, Ba, Co, Cr y Ni

^d ICP-QMS: Análisis de relaciones isotópicas de Pb

TABLA VI.2.2 Parámetros instrumentales empleados en el análisis de las muestras de suelos mediante WDXRF.

Elemento	Línea analítica	Cristal analizador
Pb	$L\beta_1$	LiF 110
Cu	$K\alpha_1$	LiF 110
Zn	$K\alpha_1$	LiF 110
Ba	$L\beta_1$	LiF 110
Cr	$K\alpha_1$	LiF 110
Ni	$K\alpha_1$	LiF 110
Co	$K\alpha_1$	LiF 110

TABLA VI.2.3 Parámetros instrumentales empleados en la validación de la metodología analítica mediante ICP-QMS y su aplicación a las muestras de suelo.

	UASLP	CENICA
Instrumento	Marca: Thermo Electron Corporation, Modelo: XSERIES2	
Isótopos	^{205}Tl , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb	
Nebulizador	concéntrico (o Meinhard) de cuarzo	
Cámara de enfriamiento	Peltier (2 o 3 °C)	
Conos	Níquel	
Tiempo de detector (nanosegundos)	35	
Flujo de gas nebulizador (L/min)	0.86	0.89
Flujo de gas de enfriamiento(L/min)	13.0	12.4
Flujo de gas auxiliar(L/min)	0.71	0.73
Potencia de RF (Watts)	1412	1404
Profundidad de muestreo (mm)	130	240

VI.3 Tablas del capítulo III (Resultados y discusión)

TABLA VI.3.1 Concentraciones (mg/kg) de Pb, Cu, Zn, Ba, Co, Cr, y Ni, en 146 muestras de suelo superficial de la ZMVM.

Muestra	mg/kg						
	Pb	Cu	Zn	Ba	Co	Cr	Ni
M-1	106.0	83.0	321	526	14.0	71	30
M-2	47.0	43.0	183	657	18.0	81	36
M-3	179.0	90.0	690	517	15.0	124	40
M-4	35.0	55.0	220	500	20.0	126	48
M-5	23.0	44.0	149	403	21.0	180	63
M-6	79.0	220.0	495	467	15.0	93	32
M-7	34.0	43.0	136	424	18.0	95	31
M-8	22.0	32.0	160	482	11.0	96	36
M-9	36.0	55.0	245	420	20.0	103	36
M-10	32.0	37.0	183	558	17.0	88	36
M-11	95.0	59.0	277	591	13.0	73	29
M-12	131.0	67.0	281	526	16.0	102	35
M-13	171.0	123.0	760	551	17.0	149	51
M-14	107.0	76.0	523	533	24.0	97	41
M-15	74.0	85.0	365	528	18.0	131	36
M-16	63.0	76.0	377	504	19.0	143	55
M-17	108.0	99.0	507	441	15.0	93	33
M-18	68.0	42.0	234	497	13.0	106	35
M-19	42.0	86.0	251	455	21.0	84	39
M-20	75.0	119.0	513	406	14.0	81	31
M-21	66.0	83.0	240	507	21.0	136	54
M-22	78.0	49.0	241	528	16.0	98	37
M-23	157.0	79.0	452	509	20.0	171	48
M-24	48.0	49.0	310	567	23.0	110	42
M-25	37.0	218.0	451	590	23.0	114	41
M-26	142.0	115.0	898	431	18.0	109	39
M-27	148.0	152.0	851	498	14.0	103	32
M-28	174.0	162.0	688	386	14.0	97	35
M-29	19.0	35.0	121	400	15.0	68	33
M-30	21.0	53.0	134	428	15.0	75	33
M-31	128.0	85.0	268	421	14.0	94	36
M-32	195.0	68.0	429	478	17.0	131	35
M-33	149.0	136.0	508	480	19.0	105	38
M-34	60.0	72.0	311	498	21.0	127	42
M-36	110.0	68.0	371	538	19.0	107	41
M-38	197.0	134.0	1009	497	16.0	128	45
M-39	144.0	113.0	564	527	16.0	129	40
M-40	186.0	98.0	512	474	16.5	133	38
M-41	153.0	102.0	614	479	13.0	97	31
M-42b	213.5	131.5	1115	558	19.5	141	49
M-43	168.0	117.0	500	524	20.0	129	47
M-44	43.0	60.0	204	869	12.0	82	29

TABLA VI.3.1 (Continuación)

Muestra	mg/kg						
	Pb	Cu	Zn	Ba	Co	Cr	Ni
M-45	208.0	106.0	537	493	18.0	143	47
M-46	111.0	85.0	456	477	17.0	153	55
M-47	212.0	182.0	1353	710	17.0	136	55
M-48	111.0	49.0	326	467	16.0	65	32
M-49	29.0	43.0	143	376	21.0	140	55
M-50	90.0	116.0	500	539	16.0	117	44
M-51	112.0	76.0	374	450	17.0	103	31
M-52	385.0	152.0	889	441	17.0	127	47
M-53	51.0	111.0	373	432	25.0	191	68
M-54	175.0	134.0	383	418	23.0	138	64
M-55	299.0	178.0	1112	538	18.0	134	47
M-56	82.0	91.0	387	446	20.0	131	52
M-57	171.0	103.0	586	488	14.0	91	35
M-58	161.0	139.0	763	458	17.0	145	52
M-59	74.0	96.0	373	522	16.0	137	41
M-60	18.0	44.0	115	552	18.0	98	37
M-61b	361.0	228.0	964	603	15.0	110	36
M-62	470.0	116.0	913	531	16.0	120	37
M-63	66.0	55.0	239	499	17.0	95	41
M-64	263.0	75.0	423	527	17.5	115	43
M-65	292.0	197.0	1357	585	16.0	138	49
M-66	75.0	66.0	319	438	18.0	102	41
M-67	21.0	34.0	101	482	16.0	75	37
M-68	263.0	282.0	1443	705	17.0	157	47
M-69	357.0	102.0	801	514	16.0	159	44
M-70	72.0	77.0	353	489	25.0	177	69
M-71	112.0	92.0	416	525	18.0	96	36
M-72	108.0	124.0	549	600	20.0	138	52
M-73	228.0	124.0	639	499	19.0	154	49
M-74	42.0	86.0	279	482	25.0	152	58
M-75	693.0	358.0	1890	778	13.0	150	37
M-76	332.0	122.0	818	487	19.0	143	48
M-77	329.0	127.0	901	459	15.0	119	41
M-78	293.0	101.0	673	399	15.0	98	42
M-79	132.0	157.0	820	690	16.0	159	48
M-80	35.0	43.0	231	421	20.0	123	57
M-81	84.0	130.0	517	617	15.0	125	35
M-82	105.0	74.0	417	467	19.0	83	33
M-83	173.0	233.0	837	371	21.0	133	45
M-84	412.0	132.0	953	488	19.0	119	48
M-85	172.0	111.0	494	492	24.0	155	57
M-86	102.0	141.0	453	452	17.0	125	48
M-87	105.0	92.0	506	505	20.0	142	47
M-88	79.0	85.0	317	470	13.0	122	41
M-89	109.0	83.0	447	455	15.0	107	40
M-90	100.0	81.0	388	492	16.0	98	40
M-91	40.0	62.0	267	551	22.0	121	44

TABLA VI.3.1 (Continuación)

Muestra	mg/kg						
	Pb	Cu	Zn	Ba	Co	Cr	Ni
M-92	613.0	208.0	1503	534	16.0	198	46
M-93	88.0	106.0	409	499	14.0	115	37
M-94	49.0	92.0	255	479	19.0	121	48
M-95	178.0	210.0	459	492	18.0	114	48
M-96	67.0	70.0	482	557	19.0	139	49
M-98	48.0	63.0	268	639	21.0	152	62
M-99	41.0	67.0	243	437	31.0	204	85
M-100	84.0	71.0	309	453	19.0	117	42
M-101	67.0	81.0	417	493	18.0	94	41
M-102	68.0	57.0	209	558	26.0	203	73
M-103	473.0	140.0	988	490	17.0	125	47
M-104	52.0	55.0	255	589	22.0	122	48
M-105	86.0	95.0	414	508	19.0	117	48
M-106	32.0	49.0	181	472	23.0	139	65
M-107	38.0	77.0	227	454	20.0	136	57
M-108	85.0	61.0	277	502	20.0	138	50
M-109	59.0	56.0	285	461	20.0	133	48
M-110	69.0	150.0	357	532	14.0	325	36
M-111	123.0	71.0	346	572	23.0	166	63
M-112	66.0	70.0	466	414	15.0	69	30
M-113	74.0	97.0	438	409	19.0	145	53
M-114	29.0	35.0	191	436	26.0	205	93
M-115	87.5	64.5	282	518	24.0	213	74
M-116	101.0	111.0	561	612	19.0	165	57
M-117	164.0	165.0	1115	663	17.0	196	47
M-118	43.0	55.0	263	402	17.0	92	38
M-119	87.0	134.0	521	494	18.0	136	47
M-120	65.0	47.0	162	499	15.0	85	35
M-122	53.0	46.0	181	465	23.0	164	63
M-123	48.0	49.5	246	604	17.0	105	33
M-124	56.0	44.0	305	528	19.0	130	51
M-125	42.0	50.0	232	507	22.0	163	67
M-126	169.0	192.0	738	447	21.0	152	55
M-127	71.0	71.0	398	478	14.0	88	41
M-128	37.0	48.0	250	651	20.0	80	45
M-129	28.0	40.0	153	563	23.0	94	42
M-130	30.0	31.0	133	321	15.0	78	30
M-131	43.0	58.0	265	555	30.0	184	104
M-132	19.0	42.0	129	472	26.0	165	71
M-133	88.0	70.0	442	431	24.0	151	65
M-134	15.0	32.0	126	525	26.0	236	90
M-135	37.0	38.0	142	508	23.0	191	77
M-136	15.0	27.0	95	598	20.0	148	62
M-137	166.0	75.0	482	525	20.0	166	45
M-138	24.0	45.0	159	467	20.0	186	56
M-139	33.0	33.0	146	497	25.0	163	59
M-140	23.0	26.0	134	448	24.0	211	59

TABLA VI.3.1 (Continuación)

Muestra	mg/kg						
	Pb	Cu	Zn	Ba	Co	Cr	Ni
M-141	116.0	56.0	359	516	15.0	104	45
M-142	40.0	78.0	232	503	42.0	559	151
M-143	19.0	40.0	148	405	32.0	229	103
M-144	21.0	42.0	128	523	31.0	209	88
M-145	60.0	35.0	219	490	26.0	273	83
M-146	39.0	48.0	210	504	22.0	170	62
M-147	105.0	75.0	372	513	20.0	162	58
M-148	18.0	29.0	99	554	26.0	169	66
M-149	35.0	35.0	141	531	27.0	198	75
M-150	18.0	27.0	140	398	28.0	200	76

TABLA VI.3.2 Intervalo, mediana, promedio y dispersión en 146 muestras de suelo superficial de la ZMVM. (mg/kg)

Elemento	Intervalo	Mediana	Promedio	Dispersión ^a
Pb	15.0 – 693.0	80.5	116	116 ± 113
Cu	26.0-358.0	76.5	91	91 ± 54
Zn	95-1890	372	443	443 ± 317
Ba	321-869	498	505	505 ± 77
Co	11.0-42.0	18.5	19	19 ± 5
Cr	65-559	129	136	136 ± 55
Ni	29-151	47	49	49 ± 17

^a Respecto al valor del promedio.

TABLA VI.3.3 Resultados de precisión y exactitud obtenidos para el material de referencia NIST SRM 2709 mediante WDXRF.

Elemento	Valor certificado (mg/kg)	Valor promedio ^a (mg/kg)	% RSD	% Error relativo
Pb	18.9	18.3	3.1	- 3.0
Cu	34.6	41.7	1.4	20.4
Zn	106	125	0.8	17.9
Co	13.4	14.0	7.1	4.5
Cr	130	152	2.0	16.9
Ni	88	76	1.5	- 13.3
Ba	968	1004	1.3	3.7

^aNo. de réplicas: 3

TABLA VI.3.4 Intervalos de concentración (mg/kg) para muestras de suelo superficial de la ZMVM, y normatividad ambiental en México.

Elemento	Este trabajo	Estudio Previo (2003) ^a	NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004	
			Concentraciones de referencia totales (mg/kg) ^b	
			Uso agrícola / residencial / comercial	Uso industrial
Pb	15-693	5-452	400	800
Cu	26-358	15-398	N.R.	N.R.
Zn	95-1890	36-1641	N.R.	N.R.
Ba	321-869	N.R. ^c	5 400	67 000
Co	11-42	N.R.	N.R.	N.R.
Cr	65-559	50-265	280 (Cr VI)	510 (Cr VI)
Ni	29-151	20-146	1600	20 000

^a Morton-Bermea et al. (2009)

^b Masa del elemento químico regulado, expresada en mg, por unidad de masa del suelo en estudio, expresada en kg, base seca, por encima de la cual se considera existe riesgo de que se generen efectos adversos para la salud.

^c N.R.: No reportado

TABLA VI.3.5 Nivel de concentración, mg/kg (valor mínimo y máximo), mediana y promedio de EPT en 606 muestras de suelo de los principales distritos mineros de México (Gutiérrez-Ruiz et al., 2009)

Elemento	Valor mínimo	Valor máximo	Mediana	Promedio
Pb	< 5.3	974.62	39.45	56.02
Cu	< 4.6	307	8.74	21.04
Zn	< 18	1759	46.95	68.68
Ba	< 5.4	1800.86	16.9	160.56
Co	< 5.1	75.25	< 5.1	3.56
Cr	< 11.4	275.20	29.46	16.27
Ni	< 4.4	230.87	< 4.4	10.29

TABLA VI.3.6 Coeficientes de Correlación de Pearson^{a,b} para las concentraciones de metales pesados en 146 muestras de suelo superficial de la ZMVM.

	Pb	Cu	Zn	Co	Cr	Ni	Ba
Pb	1.00						
Cu	0.70 ^c	1.00					
Zn	0.85 ^c	0.85 ^c	1.00				
Co	-0.33	-0.30	-0.35	1.00			
Cr	-0.04	-0.01	-0.03	0.69 ^d	1.00		
Ni	-0.22	-0.21	-0.22	0.88 ^d	0.82 ^d	1.00	
Ba	0.20	0.27	0.31	-0.11	0.04	-0.06	1.00

^a Considerando 120 grados de libertad, los valores mínimos del coeficiente de Pearson para correlación significativa, son: 0.150 (90, 0.1), 0.178 (95, 0.05), 0.210 (98, 0.02), 0.232 (99, 0.01), 0.277 (99.98, 0.0002), 0.294 (99.99, 0.0001).

En paréntesis se indica el nivel de confianza, y la probabilidad.

^b Se emplea el software Statistica Version 5 (StatSoft, Inc., 1984-1996)

^c Correlación positiva significativa para Pb, Cu y Zn, acorde al criterio especificado en la nota (a).

^d Correlación positiva significativa para Co, Cr y Ni, acorde al criterio especificado en la nota (a).

Fuente: <http://www.sepeap.org/archivos/libros/estadistica/tablah.pdf>

TABLA VI.3.7 Validación de metodología analítica para el análisis de RI de Pb, mediante ICP-QMS.

Material de referencia	Valor certificado o reportado	Instumento ICP-QMS marca Thermo Electron Cormporation, modelo Xseries					
		CENICA			UASLP		
		Valor experimental	% Error relativo	% RSD	Valor experimental	% Error relativo	% RSD
JSO-1 ^a							
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2.112 ± 0.002	2.123 ± 0.002	0.507	0.08	2.108 ± 0.002	-0.173	0.12
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	0.865 ± 0.001	0.863 ± 0.004	-0.184	0.42	0.861 ± 0.001	-0.421	0.10
NIST 2709 ^a							
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2.043 ± 0.003	2.043 ± 0.002	-0.009	0.09	2.046 ± 0.001	0.144	0.06
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	0.821 ± 0.002	0.814 ± 0.002	-0.825	0.19	0.822 ± 0.001	0.154	0.12
AGV-2							
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	38.511 ± 0.020	38.423 ± 0.140	-0.229	0.37	38.503 ± 0.028	-0.022	0.07
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	15.609 ± 0.006	15.501 ± 0.046	-0.690	0.29	15.609 ± 0.021	0.002	0.13
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	18.864 ± 0.007	18.891 ± 0.246	0.142	1.30	18.746 ± 0.025	-0.625	0.13

^a Aung et al. (2004)

TABLA VI.3.8 Concentración (mg/kg) y RI de Pb, para 103 muestras de suelo superficial urbano de la ZMVM.

Muestra	mg/kg Pb	Pb²⁰⁸/Pb²⁰⁴	Pb²⁰⁶/Pb²⁰⁴	Pb²⁰⁶/Pb²⁰⁷	Pb²⁰⁸/Pb²⁰⁷
M-1	106	38.431	18.574	1.194	2.470
M-2	47	38.609	18.633	1.191	2.468
M-4	35	38.353	18.670	1.202	2.470
M-5	23	38.721	18.899	1.218	2.495
M-6	79	38.551	18.754	1.198	2.463
M-7	34	39.218	19.072	1.200	2.468
M-8	22	38.347	18.518	1.191	2.467
M-9	36	38.625	18.697	1.194	2.467
M-10	32	38.925	18.871	1.191	2.456
M-11	95	38.459	18.650	1.196	2.466
M-12	131	38.308	18.620	1.194	2.457
M-14	107	38.128	18.375	1.177	2.443
M-15	74	38.652	18.731	1.195	2.467
M-16	63	38.555	18.651	1.193	2.465
M-18	68	38.495	18.617	1.195	2.471
M-20	75	38.591	18.696	1.194	2.465
M-21	66	38.259	18.513	1.190	2.459
M-22	78	38.369	18.609	1.193	2.460
M-30	21	38.351	18.500	1.186	2.459
M-34	60	38.408	18.659	1.196	2.462
M-36	110	38.186	18.561	1.191	2.450
M-42a	58	38.397	18.597	1.189	2.455
M-42b	213.5	38.557	18.658	1.192	2.462
M-45	208	38.665	18.691	1.192	2.467
M-46	111	38.388	18.636	1.194	2.460
M-48	111	38.449	18.662	1.192	2.457
M-50	90	38.245	18.521	1.186	2.450
M-51	112	38.533	18.731	1.195	2.458
M-52	385	38.634	18.753	1.193	2.458
M-53	51	38.382	18.546	1.192	2.467
M-55	299	38.514	18.631	1.191	2.461
M-56	82	38.466	18.650	1.195	2.465
M-59	74	37.965	18.489	1.199	2.462
M-62	470	38.316	18.633	1.194	2.455

TABLA VI.3.8 (Continuación)

Muestra	mg/kg Pb	Pb²⁰⁸/Pb²⁰⁴	Pb²⁰⁶/Pb²⁰⁴	Pb²⁰⁶/Pb²⁰⁷	Pb²⁰⁸/Pb²⁰⁷
M-63	66	38.037	18.447	1.195	2.464
M-64	263	38.508	18.600	1.188	2.460
M-65	292	38.422	18.565	1.188	2.459
M-66	75	38.496	18.609	1.188	2.457
M-67	21	38.945	18.751	1.181	2.454
M-68	263	38.454	18.668	1.195	2.461
M-69	355.9	38.434	18.621	1.191	2.459
M-70	72	38.548	18.629	1.187	2.457
M-71	112	38.578	18.712	1.196	2.465
M-72	108	38.172	18.540	1.198	2.467
M-73	228	38.598	18.733	1.195	2.461
M-74	42	38.678	18.723	1.193	2.465
M-76	332	38.473	18.675	1.194	2.460
M-77	329	38.587	18.764	1.198	2.464
M-78	293	38.632	18.744	1.199	2.470
M-81	84	38.675	18.829	1.202	2.468
M-82	105	38.408	18.637	1.195	2.462
M-84	412	38.336	18.583	1.189	2.452
M-86	102	38.303	18.623	1.193	2.454
M-87	105	38.251	18.579	1.192	2.454
M-88	79	38.290	18.572	1.190	2.453
M-89	109	38.317	18.606	1.194	2.459
M-90	100	38.154	18.494	1.195	2.465
M-91	40	38.500	18.624	1.191	2.462
M-93	88	38.511	18.671	1.193	2.462
M-94	49	38.464	18.620	1.194	2.467
M-96	67	38.461	18.601	1.193	2.466
M-98	48	38.475	18.678	1.196	2.463
M-99	41	38.375	18.563	1.191	2.462
M-100	84	38.164	18.475	1.184	2.446
M-101	67	38.550	18.691	1.194	2.464
M-102	68	38.573	18.709	1.196	2.466
M-103	473	38.193	18.572	1.192	2.452
M-104	52	38.451	18.676	1.195	2.461
M-105	86	38.378	18.636	1.195	2.462
M-106	32	38.399	18.548	1.190	2.463

TABLA VI.3.8 (Continuación)

Muestra	mg/kg Pb	Pb²⁰⁸/Pb²⁰⁴	Pb²⁰⁶/Pb²⁰⁴	Pb²⁰⁶/Pb²⁰⁷	Pb²⁰⁸/Pb²⁰⁷
M-107	38	39.262	18.919	1.194	2.478
M-108	85	38.411	18.715	1.205	2.473
M-109	59	38.669	18.813	1.202	2.470
M-110	69	38.498	18.684	1.194	2.461
M-111	123	38.452	18.626	1.188	2.453
M-112	66	38.109	18.527	1.199	2.466
M-113	74	38.551	18.754	1.202	2.472
M-115	87.5	38.379	18.595	1.192	2.460
M-116	101	38.205	18.496	1.189	2.457
M-119	87	38.247	18.658	1.200	2.460
M-120	65	38.519	18.674	1.192	2.459
M-122	53	38.532	18.701	1.197	2.467
M-123	48	38.399	18.588	1.191	2.461
M-124	56	38.781	18.800	1.192	2.459
M-125	42	38.555	18.643	1.191	2.464
M-129	28	38.305	18.511	1.188	2.459
M-130	30	38.332	18.529	1.186	2.453
M-131	43	38.397	18.560	1.190	2.462
M-132	19	39.071	18.941	1.188	2.450
M-133	88	38.391	18.593	1.191	2.459
M-135	37	38.580	18.583	1.191	2.473
M-136	15	38.229	18.488	1.190	2.460
M-138	24	38.167	18.474	1.189	2.457
M-139	33	39.718	19.204	1.207	2.496
M-140	23	39.282	18.995	1.190	2.462
M-141	116	38.192	18.517	1.192	2.459
M-143	19	38.418	18.784	1.206	2.468
M-145	60	38.502	18.624	1.194	2.468
M-146	39	38.409	18.548	1.189	2.461
M-147	105	38.362	18.694	1.197	2.456
M-148	18	38.278	18.474	1.188	2.461
M-149	35	38.647	18.655	1.194	2.474
M-150	18	38.567	18.530	1.188	2.473

TABLA VI.3.9 Relaciones isotópicas ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) para materiales relacionados con fuentes de emisión de Pb en la ZMVM.

Material relacionado con la fuente de emisión	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Esta investigación				
Fuente natural				
Roca parental, basalto (RP-1)	38.597	18.501	1.188	2.477
Fuentes antropogénicas				
Gasolina sin plomo, Premium (GNP)	37.507	18.273	1.185	2.432
Yacimiento mineral, Naica, Chih. (YMM-1)	38.511	18.650	1.196	2.469
Otras investigaciones				
Fuentes naturales				
Sedimento lacustre (RP-2) ^a				
	Año	Profundidad (cm)		
RP-2,29.5	1900	29.5	1.190	2.457
RP-2,30.5	1870	30.5	1.182	2.452
Fuentes antropogénicas				
Gasolina con plomo, Extra (GP-1) ^b	38.376	18.731	1.204	2.467
Gasolina con plomo, Nova (GP-2) ^b	38.400	18.689	1.202	2.470
Yacimiento mineral, Naica, Chih. (YMM-2) ^c	38.579	18.715	1.196	2.465

^a Soto-Jimenez et al. (2006). Los datos corresponden al Lago Espejo de los Lirios, localizado en la parte norte del Area Metropolitana de la Cd. de México.

^b Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1994)

^c Soto-Jiménez y Flegal (2009)