



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Desarrollo, validación e implementación de un  
procedimiento analítico para la determinación de Hg en  
muestras ambientales: Determinación de Hg en suelos y  
sedimentos en el distrito minero de La Zacatecana,  
Zacatecas México.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
QUÍMICO  
PRESENTA:**

**Ramón Gerardo Jiménez Galicia**



**MÉXICO, D.F.**

**2011**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesora: Irma Cruz Gavilán García  
**VOCAL:** Profesora: María Isabel Gracia Mora  
**SECRETARIO:** Profesora: Ofelia Morton Bermea  
**1er. SUPLENTE:** Profesora: Silvia Citlalli Gama González  
**2° SUPLENTE:** Profesora: Gema Susana Cano Díaz

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**Instituto de Geofísica, UNAM**

**ASESOR DEL TEMA: Ofelia Morton Bermea**

---

**SUPERVISOR TÉCNICO: Elizabeth Hernández Álvarez**

---

**SUSTENTANTE: Ramón Gerardo Jiménez Galicia**

---

## **Agradecimientos**

A la Dra. Ofelia Morton Bermea del Laboratorio ICP-MS, del Instituto de Geofísica; por su valiosa conducción en este trabajo de tesis, por sus explicaciones en lo referente a la interpretación de datos del equipo.

A la M. en C. Elizabeth Hernández Álvarez del Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica; por el apoyo en lo concerniente al tratamiento de las muestras, y el uso del ICP-MS.

A los miembros del jurado, por el tiempo dedicado a la revisión de la tesis y a sus contribuciones que mejoraron el contenido del presente trabajo.

A la M. en C. María Elena García Arreola del Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geología, Universidad Autónoma de San Luis Potosí; por las facilidades prestadas para utilizar el ICP-MS para el presente trabajo.

Al Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía, UNAM; por permitirme usar el microondas para las digestiones ácidas.

Este trabajo se realizó con el apoyo económico de:

CONACyT, mediante el Sistema Nacional de Investigadores, programa ayudante de Investigador.

Al Instituto de Geofísica por la beca de tesista otorgada.

# Dedicatoria

A la Universidad Nacional Autónoma de México: por el maravilloso crecimiento académico y personal que desarrollé durante mi estancia.

A la Facultad de Química: por brindarme una profesión.

A la Dra. Ofelia y Liz: por su paciencia, sus explicaciones; por permitirme formar parte de su grupo de investigación y porque confiaron en mí desde el primer momento y me motivaron a dar todo lo mejor de mí.

A mis padres: Ramón Gerardo Jiménez Guerrero, Julieta Galicia Nava, gracias por su apoyo, su “peculiar” forma de presionarme y mucho más importante: por haberme tenido.

A mi familia: por el apoyo incondicional, que bien que mal siempre estaremos en las buenas como en las malas.

A Daniela: quién diría que nos encontraríamos por estos ‘lares y fingiéramos que “no nos conocíamos”, gracias por tus sabias palabras y tu increíble amistad, se te quiere y aprecia.

A Clau: mil gracias por el apoyo moral, tu increíble amistad, aún en poco tiempo te has vuelto una gran amiga.

A Isa: mil gracias por la ayuda en el trabajo del lab, por ayudarme lavando el material y por las risas a expensas de otros.

A los HMB (Daniela, Luz “Big Mama”, Tania, Gusano, Pancho Veracruz, Chairomy, “Sí pues”, Sr. Erick, Luis): gracias por los disparates, por los viajes, por el idealismo, locuras y todo lo que me han permitido compartir con ustedes.

A todos mis amigos de Acondicionamiento Físico General (AFG): Miguel, Quique, Casi, Yuli, Jorgito, Maye, Hayde, Ger, Richard, Saúl, Norma, Gaby, Tesiu, Lucero, Chío, Erick, Denisse, Isra, Omar, Lilia, Violeta, y algún otro que se me haya escapado en mencionar. Pero sobre todo a Chayo: es un honor compartir con ustedes el hacer ejercicio.

A los amigos que hice en la Facultad: en estas páginas también están grabados sus nombres.

A Lida: gracias por haberte fijado en mí, por estar conmigo siempre, por tu infinito cariño día a día, tus palabras de apoyo (no estaría donde estoy si no fuera por ti), por compartir alegrías y tristezas, por ser mi mejor amiga, permitirme pasar tiempo contigo (y me sorprende que no te hartes). Pero sobre todo, por su paciencia, comprensión e inmenso amor.

# INDICE

<b>1.-INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 Planteamiento del problema	1
<b>2.-HIPÓTESIS</b>	<b>10</b>
<b>3.-OBJETIVOS</b>	<b>11</b>
3.1 Objetivo general	11
3.2 Objetivo particular	11
<b>4.-ANTECEDENTES</b>	<b>12</b>
4.1 Química y propiedades del Hg	12
4.2 Métodos analíticos para la determinación de Hg	15
4.2.1 Métodos analíticos aplicados a la determinación de elementos traza	15
4.2.2 Métodos analíticos aplicados a la determinación de Hg	15
4.3 Validación de métodos analíticos	30
<b>5.-ÁREA DE ESTUDIO</b>	<b>33</b>
5.1 Localización del área de estudio	33
5.2 Características físicas del área de estudio	34
<b>6.-PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>36</b>
6.1 Muestreo	34
6.2 Preparación de muestras y material de referencia	35
6.3 Digestión ácida	35
6.3.1 Procedimiento de digestión del material de referencia certificado	35
6.3.2 Digestión de las muestras problema	36
6.4 Análisis por ICP-MS de Hg	36
<b>7.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>40</b>

7.1 Resultados de validación del método	40
7.2 Contenido de Hg en muestras de suelos y sedimentos de la zona de Vetagrande	42
7.3 Comparación de los niveles de contaminación de Hg encontrados en este estudio y los reportados en otras zonas mineras	45
<b>8.-CONCLUSIONES</b>	<b>48</b>
<b>9.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>51</b>
<b>ANEXO I. Certificado de Análisis. Material de Referencia Certificado (MRC) 2709 San Joaquin Soil</b>	<b>58</b>

## Índice de Tablas

### No.

1 Características principales de las técnicas analíticas usadas para la determinación de Hg	29
2 Resultados del análisis de Hg en el MRC 2709	41
3 Concentración de Hg en suelos y sedimentos superficiales de Vetagrande del distrito minero La Zacatecana, Zacatecas	45
4 Comparación de la concentración promedio de Hg en suelos superficiales de diferentes regiones mineras del mundo (mg/kg)	47

## Índice de Figuras

### No.

1 Representación esquemática de la espectrometría de absorción atómica con flama	17
2 Representación esquemática de la espectrometría de absorción atómica por horno de grafito	18
3 Representación esquemática de la espectrometría de absorción atómica con vapor frío	19
4 Representación esquemática de la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente	20
5 Representación esquemática del proceso del ICP-MS desde la introducción de muestra hasta el análisis de masas	22
6 Esquema general de un espectrómetro de masas acoplado inductivamente.	23
7 Localización del área de estudio	33
8 Mapa de muestreo en la región de La Zacatecana	36



# **1. INTRODUCCIÓN**

## **1.1 Planteamiento del problema**

El interés de conocer la composición de los materiales con precisión, ha llevado en los últimos años al desarrollo de metodologías analíticas altamente sensitivas capaces de determinar elementos químicos en diferentes rangos de concentración y en diversos tipos de materiales (naturales, sintéticos, etc.). Entre los procedimientos analíticos desarrollados mas aceptados rutinariamente para el caso de matrices ambientales, esta la Fluorescencia de Rayos X (FRX), Absorción Atómica (AA), Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente de emisión atómica (ICP-AES, por sus siglas en inglés), Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), Espectrometría de Masas de Ionización Térmica (TIMS, por sus siglas en inglés), etc. El beneficio que ha traído la implementación rutinaria de estos procedimientos analíticos, ha permitido su aplicación a diversas disciplinas científicas como la geoquímica, la astronomía, la toxicología (plantas, tejido animal), así como en la industria farmacéutica, alimentaria y metalúrgica, dependiendo del tipo de elementos a analizar y la concentración a la que se encuentran.

Dentro de las técnicas analíticas desarrolladas, la técnica ICP-MS representa un procedimiento muy versátil capaz de determinar elementos (metales y metaloides) en concentraciones traza y ultra traza en diversos tipos de materiales geológicos, ambientales, así como alimentos, medicamentos y material sintético.

El desarrollo y la validación de procedimientos analíticos requiere el implemento de rutinas de preparación de material a analizar, material de laboratorio y el implemento de parámetros instrumentales. El proceso de validación implica el

aseguramiento de la calidad de la metodología implementada en términos de parámetros tales como: precisión, exactitud, límite de detección, robustez y reproducibilidad. Estos parámetros deben ser evaluados con los resultados obtenidos para un material de referencia certificado, analizado con el procedimiento analítico implementado. Generalmente el material de referencia certificado con el cual es evaluada la calidad de la técnica analítica se escoge de tal manera que su composición química y la matriz sean semejantes a las muestras a analizar.

Dentro de las disciplinas altamente beneficiadas con el desarrollo del ICP-MS está la geoquímica ambiental. La precisión, exactitud y los límites de detección alcanzados por este procedimiento analítico permiten evaluar el deterioro de la calidad ambiental en términos de metales y metaloides en zonas urbanas o naturales, y proveniente de procesos naturales y antropogénicos de manera rutinaria y a bajo costo (Li & Thornton, 1993; Wong *et al.* 2006).

Es bien conocido el impacto ambiental generado por la minería y las actividades metalúrgicas en diversas partes del mundo. La generación y/o liberación de material potencialmente tóxico, así como su comportamiento geoquímico (transporte, acumulación, biodisponibilidad, etc.) en el medio ambiente, ha sido tema de estudio de muchos grupos de investigación (Armienta *et al.* 2003; Romero *et al.* 2009; Romero *et al.* 2007). La magnitud de la contaminación derivada de este tipo de actividades depende de muchos factores, tipo de operación minera, tipo de contaminantes, etc. Este tipo de contaminantes tienen generalmente un impacto adverso en el medio donde son encontrados (ríos, suelo, fauna y flora) que van desde cambio dramáticos en el paisaje hasta efectos nocivos en la salud.

Dentro de los contaminantes metálicos más estudiados se encuentran el plomo (Pb) y el arsénico (As).

La contaminación antropogénica causada por Pb es generada principalmente por la actividad minera, procesos industriales y por el uso durante décadas del plomo como aditivo para la gasolina. El envenenamiento provocado por Pb en adultos puede afectar el sistema nervioso periférico y central, además de causar daños a los riñones y a la presión de sangre (Needleman, 1994). La alta toxicidad del Pb en los humanos ha sido tema de numerosos estudios en las últimas dos décadas, sin embargo el incremento de los niveles de Pb causados por el uso de gasolina plomada a partir de los años 70s, ha provocado un aumento en la concentración de este contaminante en zonas urbanas y con ello el interés en el estudio de su impacto en estas zonas (Morton-Bermea *et al.*, 2009; Rodríguez-Salazar *et al.*, 2010). Por otra parte, la contaminación de Pb provocada por actividades industriales ha sido reportada en diversos trabajos de investigación (Kim, 2007; Douay *et al.*, 2009). El trabajo de Kim (2007), reportó el contenido de Pb en material particulado como resultado de un monitoreo ambiental realizado durante 14 años en ciudades industriales de Corea encontrando valores de hasta 1,500 mg/m<sup>3</sup>, por otro lado Douay *et al.* (2009), indican que el Pb alcanza concentraciones de hasta 1,132 mg/kg en suelos adyacentes a una fundidora de plomo al Norte de Francia.

Así mismo, la afectación ocasionada por contaminación de As ha sido tema de numerosos estudios alrededor del mundo. En general las altas concentraciones de As en el medio ambiente son relacionadas a procedimientos antropogénicos, relacionados en su mayoría a actividades mineras (Baroni *et al.*, 2004; Wang &

Mulligan, 2006), aunque también existen trabajos donde se reportan altas concentraciones de As de origen natural en el ambiente (Das *et al.*, 1995; Das *et al.*, 1996) derivadas del aporte de la roca de la zona.

Por otra parte, la toxicología de las diferentes especies de As ha sido muy estudiada (Hughes, 2002; Sharma & Sohn, 2009).

En México los estudios relacionados a la contaminación por metales y metaloides en zonas mineras son principalmente relacionados a la evaluación de As y Pb en las zonas mineras de Zimapán (Ongley *et al.*, 2007; Armienta *et al.*, 2007) y Taxco (Armienta *et al.*, 2003) respectivamente. Ongley *et al.*, (2007) reporta altas concentraciones de As en suelos agrícolas adyacentes a la zona minera de Zimapán, Hidalgo que alcanzan valores hasta de 14,700 mg/kg, mientras que Armienta *et al.* (2003), señala concentraciones de hasta 2,052 mg/kg en la zona minera de Taxco, Guerrero. Las concentraciones de Pb encontradas en estas mismas zonas mineras demuestran un claro aporte antropogénico relacionado al mal manejo de los residuos de mina depositados durante siglos adyacentes a las minas. Para suelos adyacentes de la zona minera de Taxco se reportan valores de hasta 22,900 mg/kg (Armienta *et al.*, 2003), mientras que para los residuos mineros de la zona de Zimapán, Hidalgo, Ortega-Larrocea *et al.*, (2010) reporta concentraciones de Pb de hasta 3,020 mg/kg.

Romero *et al.*, (2007) documenta los resultados de un estudio relacionado con el impacto ambiental derivado de las actividades mineras en Taxco, Guerrero, donde se describe el efecto de atenuación de elementos potencialmente tóxicos (metales y metaloides) disueltos en el drenaje ácido de minas, producido por reacciones de

precipitación y sorción de minerales secundarios (Fe-oxihidróxidos, jarosita y arcillas) generados durante la oxidación del material en los jales mineros.

El impacto antropogénico provocado por el mercurio (Hg) en el medio ambiente, así como su grado de afectación a la salud, su comportamiento geoquímico y su interacción en diferentes medios ambientales (transferencia hacia el suelo, planta, bioacumulación, etc.) no ha sido estudiado y documentado como lo ha sido para la presencia de As y Pb. Sin embargo en los últimos años esta problemática ha cobrado interés. En especial debido a la necesidad de explicar el balance de emisiones de Hg de origen natural y antropogénico. Se dice que el aporte antropogénico de Hg en el medio ambiente está relacionado sobre todo a emisiones industriales y a la industria minera.

Zhang & Wong (2007), presentan una revisión muy completa de las fuentes e impactos ambientales por en China, este estudio señala que las emisiones provocadas por fundiciones de material no ferroso (principalmente zinc), la combustión de carbón y otras actividades industriales (principalmente la producción de baterías, la producción de lámparas fluorescentes y la producción de cemento) son responsables del 45%, 38% y 17%, respectivamente, de las emisiones totales de Hg en 1999 en China. En este trabajo se reporta que la contaminación por Hg está ampliamente distribuida en la atmósfera, el suelo y el agua. También se documenta evidencia de bioacumulación de Hg en la cadena alimenticia acuática, con altas concentraciones detectada en peces, señalando que, en términos de exposición humana, la ingesta de pescado representa la más importante fuente para los residentes de zonas costeras como Hong Kong, mientras que la inhalación es la fuente de exposición más importante en áreas con

severa contaminación atmosférica de Hg, tales como Guiyang City (en la provincia de Guizhou).

La contaminación por Hg reportada en zonas mineras esta sobre todo relacionada a la minería de Hg y a la minería de oro (Au) y/o plata (Ag) ya que los procedimientos de extracción de estos elementos generalmente aplican procedimientos de amalgamiento con Hg (Hilson, 2006). La extracción masiva de minerales ha generado grandes cantidades de residuos mineros depositados en los alrededores de las minas, los cuales contienen altas concentraciones de Hg. Generalmente en residuos mineros, el Hg está presente como especies de Hg soluble (Kim *et al.*, 2000, 2004), las cuales pueden movilizarse a otros compartimientos ambientales, tales como al agua, suelo y sedimentos y pueden convertirse en compuestos orgánicos los cuales eventualmente pueden entrar al cuerpo humano a través de la cadena alimenticia.

Dentro de las zonas mineras de Hg con mayor producción mundial de Hg se encuentran los depósitos mineros de Wanshan, China y el yacimiento minero de Almadén, España (Higueras *et al.*, 2003). El impacto antropogénico provocado por los residuos de minas en estas zonas será descrito a continuación.

El depósito de Hg de Wanshan (provincia de Guizhou, China), es el distrito productor de mercurio más grande de China. Este depósito minero ha producido 22,000 toneladas of Hg y se han generado grandes cantidades de residuos, en esta zona se han realizados varios estudios geoquímicos (Feng *et al.*, 2003; Horvat *et al.*, 2003) para evaluar su impacto al medio ambiente. Las concentraciones totales de Hg en agua emanada de la calcinación alcanzan

valores de 580 ng/L (Feng *et al.*, 2003). La concentración total de Hg en suelos colectados en el área alcanza valores de de 165 mg/kg.

La mina de Idrija en Slovenia es considerada como la segunda mina de Hg más grande del mundo. Su producción alcanzó hasta el año 1995, fecha que cerró, las 105,000 toneladas de Hg y más de 3 millones de toneladas de residuos mineros. Se estima que diariamente se emitían 20 kg de Hg al ambiente por sus chimeneas. Un estudio del impacto de las actividades mineras en la zona realizado por Higuera *et al.*, (1999), indica que la concentración de Hg en suelos de la zona alcanza valores de hasta 100 mg/kg.

El impacto antropogénico generado por los residuos de la mina de Almadén (España) es evaluado por Higuera *et al.* (2003). En este distrito minero existe una de las concentraciones más grande de Hg. Este distrito incluye una serie de depósitos que tienen en común una petrogénesis sencilla dominada por la presencia de cinabrio (HgS). Los depósitos han sido explotados desde hace 2000 años, la distribución de Hg en suelos de la zona revelan la existencia de niveles extremadamente altos de Hg, que alcanzan valores hasta de 8,889 mg/kg.

Referente a la contaminación por Hg en zonas mineras de explotación de Au, existen varios trabajos de la evaluación de su impacto. Nriagu (1994) presenta una revisión del estado de la contaminación de Hg provocada por actividades mineras en la industria de Au y Ag del pasado.

En México la evaluación del impacto del Hg se han llevado a cabo escasos estudios concernientes a la contaminación por Hg. Ruelas-Inzunza *et al.*, (2008)

reportan en Sinaloa altas concentraciones de Hg en los tejidos de peces de alto nivel trófico. Ellos señalan que la transformación del Hg inorgánico a especies orgánicas ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ) son las principales formas de ingreso de este contaminante en la biota.

Guentzel *et al.*, (2007) reportan los niveles de Hg encontrados en muestras ambientales en las comunidades de la rivera de la laguna Alvarado (Veracruz), detectando en peces y mariscos.

Iskander *et al.*, (1994) reportan el incremento de Hg en sedimentos de la zona minera de la Zacatecana, comparada con muestras de fondo. Ellos reportan factores de enriquecimiento (FE) de 194. Santos-Santos *et al.*, (2010) reporta los resultados de un estudio preliminar de la especiación de Hg en los suelos de las zonas mineras de México (Guanajuato, Zimapán y La Zacatecana). Los datos reportados indican que el riesgo potencial por contaminación de Hg es bajo en Zacatecas y Guanajuato debido principalmente a la alta estabilidad de las especies de Hg encontradas.

Con respecto a la información proporcionada referente a la toxicidad, es sabido que ésta depende de las diferentes formas químicas en las que el Hg se presenta, al igual que su movilidad y disponibilidad (Bidstrup, 1964; Holmes *et al.*, 2009). De esta manera la determinación de Hg total en suelos no provee suficiente información del riesgo potencial, sin embargo su determinación es la base para la posterior evaluación de su movilidad en las especies presentes.

Este trabajo de investigación tiene como objetivo primordial implementar y validar un procedimiento analítico para la determinación rutinaria de Hg en material ambiental por medio de ICP-MS. La validación del procedimiento analítico se



realizará por medio de la evaluación de la calidad de los resultados obtenidos para materiales de referencia certificado (MRC), en este caso para el MRC 2709. El procedimiento analítico validado se implementará en la determinación del contenido de Hg en muestras afectadas con residuos mineros de la zona de Vetagrande (distrito minero de La Zacatecana) en el estado de Zacatecas, México.

## **2 HIPÓTESIS**

El contenido de Hg en esta región estará incrementado por el aporte derivado de los residuos mineros acumulados durante las actividades mineras y metalúrgicas en la zona de estudio, por lo que la implementación y validación de un procedimiento analítico para la determinación rutinaria de Hg en muestras geológicas y ambientales en el laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica (UNAM), permitirá aplicarlo a la determinación del contenido de Hg en sedimentos de arroyo en la zona minera de Vetagrande (La Zacatecana, México), así como aplicarlo en otros proyectos a futuro.

### **3.-OBJETIVOS**

**3.1 Objetivo general.** Validar un procedimiento analítico (técnicas de preparación de muestra y determinación analítica por ICP-MS) para la determinación rutinaria de Mercurio (Hg) en muestras suelos y sedimentos.

**3.2 Objetivo particular.** Evaluar la concentración de Hg en muestras de suelos y sedimentos de arroyo (de un lago temporal en época de lluvia) de la zona minera de Vetagrande, Zacatecas (México) y evaluar el aporte de este contaminante de los residuos mineros depositados en la zona.

## 4. ANTECEDENTES

### 4.1 Química y propiedades del Hg

El mercurio (Hg) es un metal que se encuentra de forma natural en la corteza terrestre, principalmente como: cinabrio (HgS), metacinabrio (Hg[S,Se]), calomel (HgCl), y montroidita (HgO). Según Fyfe (1978), la concentración natural de Hg en la corteza es de 80 µg/kg en promedio.

El Hg se encuentra también como Hg elemental o reducido (Hg<sup>0</sup>) el cual es un líquido inerte y volátil a temperatura ambiente, el cual se puede absorber en los pulmones, sin embargo, se absorbe poco o nada a través de la piel o por el tracto gastrointestinal. Las sales de Hg inorgánico (Hg<sup>+</sup> y Hg<sup>2+</sup>), reaccionan con aniones (por ejemplo, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), y varían en solubilidad y propiedades de absorción. La mayoría de este Hg inorgánico alcanza los sistemas acuáticos (por contacto directo a la superficie del cuerpo de agua o al suelo cercano). En los cuerpos de agua las sales de mercurio se fijan en la superficie de los sedimentos o las algas, donde es posible que se transformasen por acción de las bacterias, de la forma inorgánica a la orgánica. El principal riesgo de los compuestos organomercurados (metilmercurio y dimetilmercurio), es debido a que se acumulan en los peces de altos niveles tróficos. La exposición por metilmercurio (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>) para la mayoría de las personas es a través del consumo de estos peces. La conversión entre estas distintas formas proporciona la base para un patrón complejo del Hg en el ambiente global.

El Hg es liberado por procesos naturales como el vulcanismo y antropogénicos como la minería. De acuerdo a Nriagu *et al.*, (1990) en la actualidad, el Hg se ha vuelto uno de los contaminantes globales ambientales más riesgosos, debido a su ciclo biogeoquímico. Dentro de las actividades antropogénicas que tienen una contribución alta de Hg sobre el ambiente se encuentran la combustión de combustibles fósiles (carbón y petróleo), procesos mineros e incineración de desperdicios médicos.

Todas las especies de Hg difieren en sus propiedades, pero todas sin excepción son tóxicas para los humanos y animales, pero las formas orgánicas, particularmente el metilmercurio y dimetilmercurio, tienen las toxicidades más elevadas (Bidstrup, 1964).

Los efectos tóxicos agudos del metilmercurio están generalmente anticipados a niveles de 50  $\mu\text{g}$  Hg/L en la sangre y 100  $\mu\text{g}$  Hg/L en orina, comparados con los niveles normales que van hasta 10 $\mu\text{g}$  Hg/L en la sangre y 10 $\mu\text{g}$  Hg/L en orina para humanos (Holmes *et al.*, 2009).

La dosis fatal en humanos es aproximadamente de 100mg de metilmercurio ó 1 g de HgCl (Bidstrup, 1964). Los efectos de la toxicidad aguda del Hg tienen repercusiones en el sistema nervioso e inmune, riñones y, dependiendo de la ruta de exposición, el tracto gastrointestinal, pulmones; la piel se ve afectada por las formas inorgánicas. La exposición crónica de los humanos al Hg elemental o inorgánico, causa un daño persistente al sistema nervioso central y con un amplio rango de efectos que incluyen progresivamente anemia, problemas gástricos,

salivación excesiva, sabor metálico en la boca y ablandecimiento de las encías. En adultos se ha reportado que el blanco más sensible para este metal es el sistema nervioso, causando problemas tales como temblores, insomnio, polineuropatía, parestesia, irritabilidad, cambios de personalidad, dolor de cabeza, debilidad, visión borrosa y retraso mental. La exposición pre o postnatal a los altos niveles de metilmercurio causan retraso mental, parálisis cerebral y finalmente la muerte. Los riñones son particularmente susceptibles a las sales de Hg, dando lugar a cambios patológicos tales como necrosis tubular aguda y glomerulonefritis inmunológica (Holmes, 2009).

## **4.2 Métodos analíticos para la determinación de Hg**

### **4.2.1 Métodos analíticos aplicados a la determinación de elementos traza.**

En química analítica, los elementos traza son aquellos elementos cuya concentración es menor a 100 (mg/Kg). En el caso del material vegetal, animal o humano, los elementos con estas concentraciones cumplen funciones metabólicas esenciales. La cuantificación de los elementos en concentraciones traza y ultra traza requiere de procedimiento analíticos altamente sensitivos y precisos.

En las últimas décadas, el desarrollo de los métodos analíticos ha sido aplicado para analizar un amplio rango de muestras de diferente naturaleza (geológicas, como rocas, minerales, sedimentos y muestras ambientales como agua, material vegetal, etc.), en virtud de su capacidad de análisis simultáneo multielemental con una excelente confiabilidad y sensibilidad (Bettinelli *et al.*, 2000).

### **4.2.2 Métodos analíticos aplicados a la determinación de Hg**

En los últimos años ha aumentado el interés en el conocimiento de la movilidad y el comportamiento geoquímico de las diferentes especies del Hg en el medio ambiente. Debido a la importancia de éste como contaminante global, su determinación analítica es considerada un asunto importante en la ciencia ambiental. Los métodos analíticos disponibles deben ser capaces de determinar y cuantificar las concentraciones de Hg presentes en diferentes matrices. Existen múltiples métodos eficientes para la determinación precisa del contenido del Hg.

Los métodos analíticos más utilizados para el análisis de Hg son los siguientes:

#### **a) Espectrometría de absorción atómica con flama**

La absorción atómica involucra la transferencia de energía de un fotón a un átomo (absorción) para promover un electrón de valencia del átomo desde el estado basal al estado excitado. Para que la absorción ocurra, la energía del fotón debe ser idéntica a la diferencia de energía entre el nivel energético del orbital del átomo más bajo con el orbital energético más alto.

La espectroscopía de absorción atómica en flama (FAAS, por sus siglas en inglés) en una forma concisa consta de lo siguiente: la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama (2600 °C), donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por una lámpara, luego la señal llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura.

La espectrometría de absorción atómica con flama, es un procedimiento sencillo con un bajo costo de operación. Esta técnica presenta un límite de detección alto para el Hg que está en el intervalo de  $\mu\text{g/Kg}$ . El empleo de esta técnica analítica monoelemental es muy fácil y simple de aplicar para muestras conteniendo Hg.



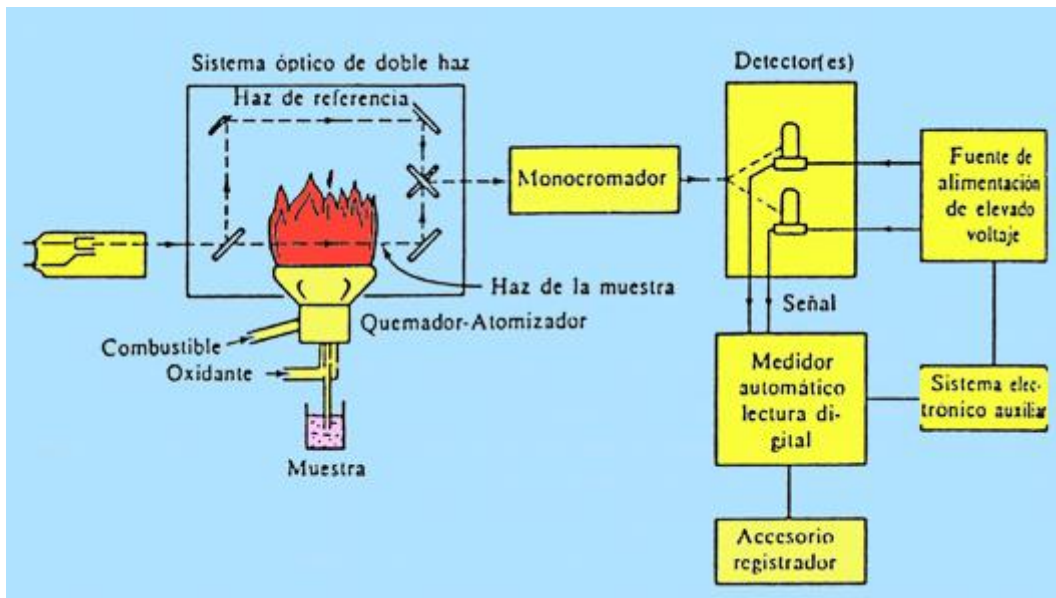


Figura 1. Representación esquemática de la espectrometría de absorción atómica con flama.

(Perkin Elmer, 2004)

### b) Espectrometría de absorción atómica por horno de grafito

La espectrometría de absorción atómica por horno de grafito (GF AAS, por sus siglas en inglés) se diferencia en que se reemplaza la flama por un tubo de grafito que se calienta eléctricamente hasta 3000 °C para generar una atomización de la muestra. Mientras mayor sea la densidad atómica y el tiempo de residencia en el tubo, se incrementa el límite de detección por un factor de 1000 veces comparado con la flama.

Ésta es una técnica analítica ampliamente establecida para el análisis en la determinación rutinaria de Hg. Sin embargo, la principal limitación es la alta volatilidad del mercurio y de sus compuestos. Por lo tanto, es importante evitar pérdidas del analito previo a su atomización. Presenta un límite de detección bajo ( $< \mu\text{g/Kg}$ ), un análisis monoelemental y un costo mediano.

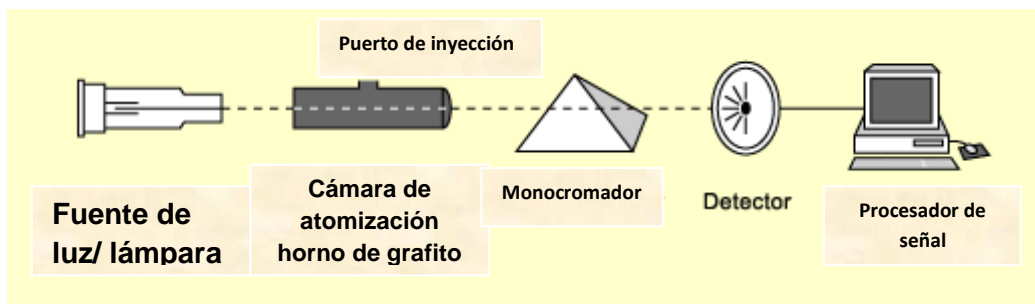


Figura 2. Representación esquemática de la espectrometría de absorción atómica por horno de grafito (Perkin Elmer, 2004).

### c) La espectrometría de absorción atómica con vapor frío

La espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CV AAS, por sus siglas en inglés) es un método de atomización aplicable sólo a la determinación de Hg, dado que es el único metal que tiene una adecuada presión de vapor a temperatura ambiente.

Este método determina la concentración del mercurio total en forma de gas convirtiendo todo el mercurio de la muestra en  $\text{Hg}^{2+}$  y posteriormente se reduce a  $\text{Hg}^0$  por adición de  $\text{SnCl}_2$ . Se mide la atenuación de la luz producida por la lámpara de mercurio mientras pasa a través de la celda que contiene la muestra en forma de gas. Los átomos de mercurio en la celda absorben en su longitud de onda característica que es de 253.7 nm. Este es un procedimiento analítico ampliamente utilizado debido su rapidez, bajo costo de operación, alto límite de detección ( $< \mu\text{g}/\text{Kg}$ ) y su amplia disponibilidad.

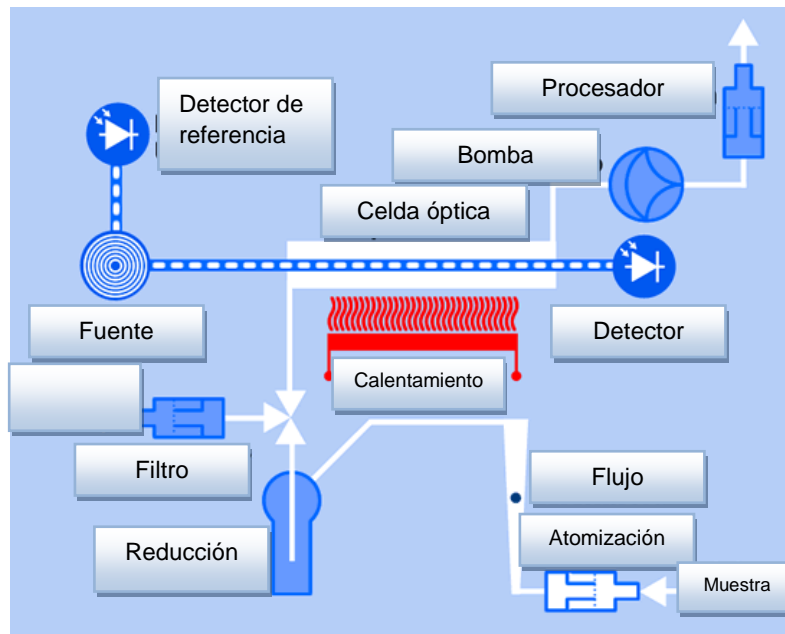


Figura 3. Representación esquemática de la espectrometría de absorción atómica con vapor frío (Perkin Elmer, 2004)

#### **d) Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente**

La espectrometría de emisión atómica (AES, por sus siglas en inglés) es el método más antiguo de espectrometría atómica multielemental. La técnica se basa en la producción y detección de las líneas espectrales emitidas durante el proceso de excitación de los electrones que experimentan una transición entre niveles excitados y niveles de menor energía o basales. Estos electrones pertenecen a la capa más externa de los átomos y son llamados electrones ópticos. La línea espectral es especificada para un elemento y la selección adecuada de una línea dada y su aislamiento mediante un sistema dispersivo permite al analista verificar la presencia de este elemento y determinar su concentración.

La espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés) es una técnica popular para el análisis elemental. Se aplica esta técnica para alrededor de 73 elementos y proporciona un análisis multielemental, rápido y límites de detección altos (ng/Kg a mg/Kg). Los altos costos operacionales de instrumentación hacen difícil el uso rutinario de este tipo de análisis. El elemento Hg es fácilmente adsorbido en las paredes de introducción de la muestra del equipo, por lo que el manejo analítico debe ser cuidadoso. Durante el análisis rutinario por ICP-OES se recomienda utilizar agua desionizada de alta pureza para enjuagar el sistema secuencial del nebulizador, así se elimina eficientemente el efecto de memoria provocado por el mercurio (Li & Hu, 2007).

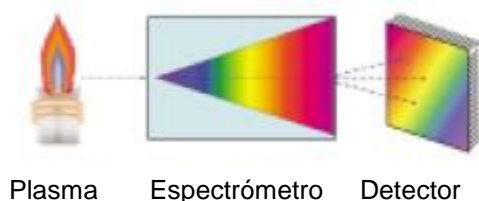


Figura 4. Representación esquemática de la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (Perkin Elmer, 2004).

### **e) Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés)**

**Fundamento.** Un espectrómetro de masas es un instrumento empleado para la separación de iones con diferentes valores de la relación masa/carga ( $m/z$ ), a partir de un flujo de iones gaseosos. Los plasmas son la fuente de radiación más común para la producción de los iones.

Este método conjuga dos principios básicos: ionización en el plasma, filtrado y detección de iones en un espectrómetro de masas. Es un método de alta

sensibilidad y se usa para detección de metales traza (concentraciones menores de 0.01%). Este método combina las características del rápido análisis multielemental del ICP-OES con los bajos límites de detección, mejores incluso que los de GFAAS.

Un plasma es un gas altamente ionizado eléctricamente neutro, compuesto de iones, electrones y partículas neutras. Los plasmas comúnmente utilizados tienen temperaturas significativamente mayores y ambientes químicos menos reactivos que las flamas. Usualmente el gas plasma es una corriente de argón (gas químicamente inerte con alto potencial de ionización: 15.76 eV) el cual es energizado generalmente, mediante la aplicación de campos magnéticos de alta frecuencia (radiofrecuencia, RF).

La temperatura de operación (5000-10000 K) lleva a la desolvatación y a la atomización y ionización térmica de los analitos introducidos en la región central del plasma.

El filtrado de iones se basa en la diferencia de trayectorias de estos a través de un campo eléctrico. El sistema de detección provee una señal eléctrica que es proporcional a la cantidad de iones que salen del filtro de masas.

El ICP-MS permite hacer análisis multielemental simultáneo, tiene bajos límites de detección (0.005-1  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ ) y se requiere de una pequeña cantidad de muestra.

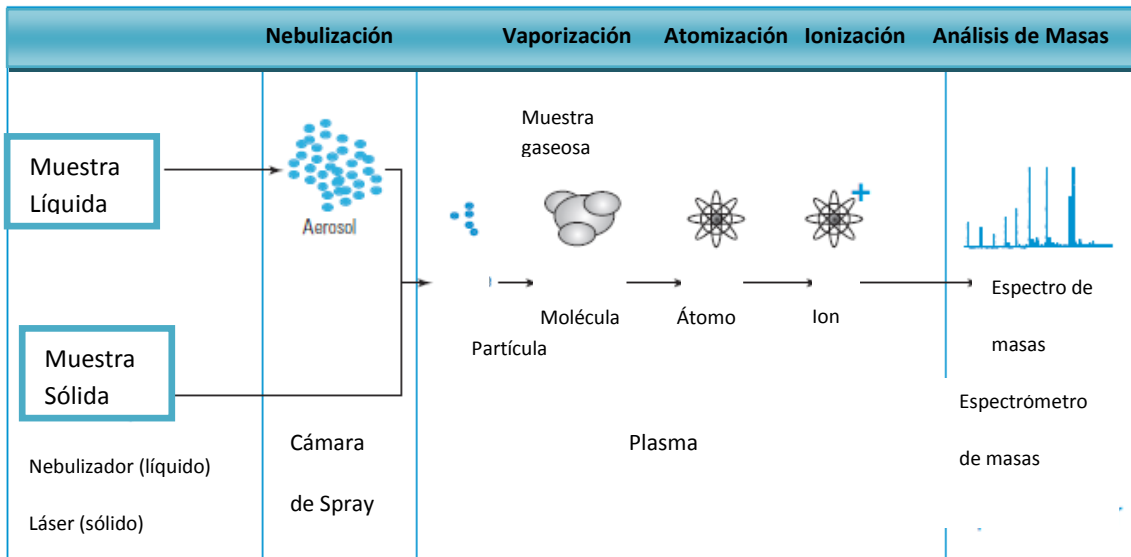


Figura 5. Representación esquemática del proceso del ICP-MS desde la introducción de muestra hasta el análisis de masas (Thermo Elemental, 2001).

**Instrumentación.** Los componentes instrumentales principales de un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente se muestran esquemáticamente en la Figura 2 y son:

- Sistema de introducción de la muestra
- Antorcha de plasma acoplado inductivamente
- Interfase
- Sistemas de lentes
- Analizador de masas
- Sistema de bombas
- Detector
- Sistema de control y manejo de datos

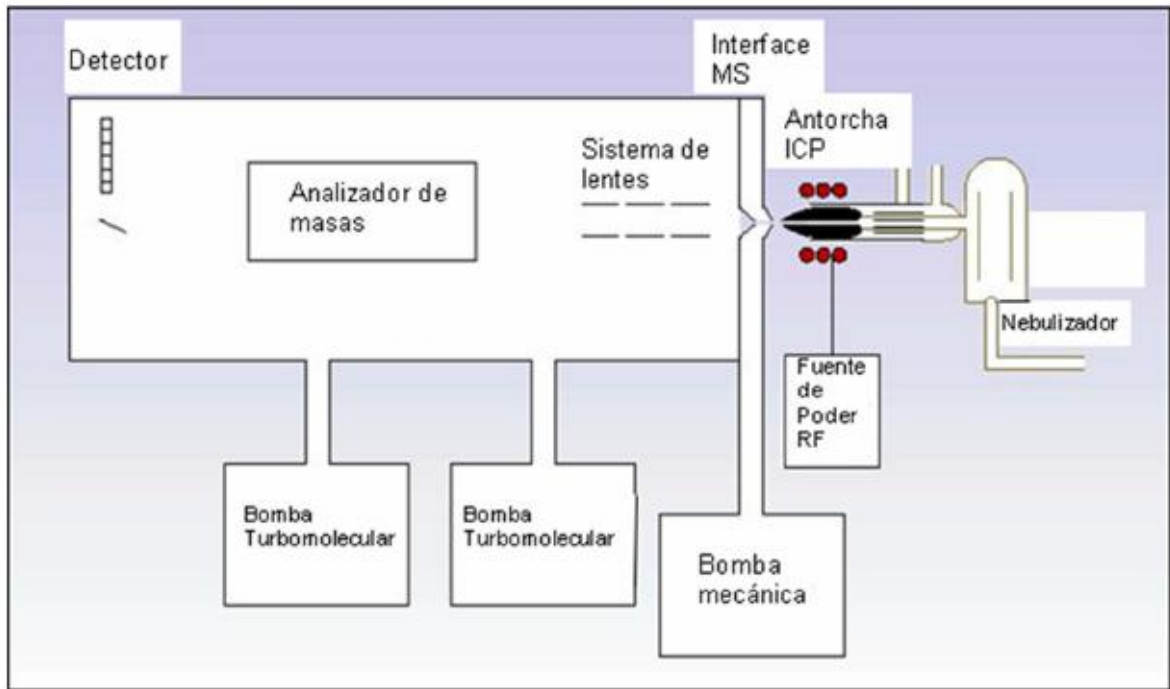


Figura 6. Esquema general de un espectrómetro de masas acoplado inductivamente (Thermo Elemental, 2001).

**Sistema de introducción:** La muestra es introducida en forma de aerosol para lo cual la muestra debe convertirse a una solución acuosa. La muestra es bombeada con una bomba peristáltica hacia el interior del nebulizador. El gas entra al nebulizador con cierta presión perpendicularmente al paso de la muestra, de tal manera que se encuentra con ella y la transporta en forma de aerosol a la cámara de nebulización. Las gotas de mayor tamaño se condensan y son drenadas por el tubo de desechos mientras que las gotas de menor tamaño son acarreadas directamente a la antorcha de cuarzo y al plasma mismo.

**Fuente de ionización:** El plasma acoplado inductivamente se genera por una descarga de electrodos en un gas (generalmente argón) soportado

sobre una antorcha de cuarzo a presión atmosférica y sujeto a una bobina con radiofrecuencia constante de 40.68 Mhz. La muestra introducida al plasma con flujo de argón entra a la región de más alta temperatura en donde se volatiliza y se ioniza. El producto que sale de la antorcha es una mezcla de iones cargados positiva y negativamente, además de partículas bicargadas, neutrales no disociadas y atómicas. El plasma alcanza temperaturas de hasta 10 000 K.

**Interfase:** Consiste de dos conos de un diseño especial, los cuales dividen el área de presión atmosférica de la cámara de vacío donde se realiza el filtrado de masas. La función de la interfase es extraer del plasma la parte representativa de la muestra original, que es extraída por la diferencia de presiones a través de la apertura del cono muestreador. Los conos normalmente son de níquel o platino.

**Óptica iónica:** La fuente de iones producida en el plasma es enfocada hacia el filtro de masas a través de lentes electrostáticos (placas metálicas cargadas potencialmente que permiten únicamente el paso de partículas cargadas positivamente).

**Filtro de masas:** Es un cuadrupolo que consiste de cuatro barras hiperbólicas en corte transversal, montadas de tal manera que hay un canal de 12 mm entre las mismas. El campo eléctrico alterno generado entre las barras ocasiona que las partículas cargadas eléctricamente sean atraídas o rechazadas.

**Detector:** La cantidad de iones que sale del cuadrupolo es detectada como una señal eléctrica. La señal eléctrica obtenida del cuadrupolo puede ser



procesada de dos maneras diferentes: en forma análoga, donde la corriente generada por el detector es integrada después de determinado tiempo; o en forma de pulso continuo, donde se cuentan continuamente los iones que llegan al detector.

**Computadora (PC):** Los programas especialmente diseñados para estos fines permiten visualizar, mejorar y controlar la señal amplificada y digitalizada, así como programar el análisis mismo. La PC también ofrece un manejo y control sobre el sistema del vacío, encendido del plasma y del análisis mismo.

**Interferencias.** Las interferencias que se presentan en ICP-MS se dividen en dos grupos: “espectroscópicas” y “no-espectroscópicas” o “efecto de matriz”. El primer tipo se puede subdividir en 4 áreas:

- **Solapamiento isobárico:** Se presenta cuando dos elementos tienen isótopos de la misma masa. En realidad, las masas pueden diferir por una cantidad muy pequeña (0.005 m/z) la cual no puede resolverse con el sistema cuadrupolo. La mayoría de los elementos en la Tabla periódica tienen al menos uno, dos o tres isótopos libres de solapamiento isobárico (ej. Co, Sm y Sn).

- **Iones poliatómicos o aductos:** Se consideran la interferencia más seria en ICP-MS. Estos iones como su nombre lo indica, resultan de una combinación de dos o más especies atómicas, ej.  $\text{ArO}^+$ . El argón, hidrógeno y oxígeno son las especies dominantes presentes en el plasma y pueden combinarse con los elementos presentes en la matriz de la muestra. Los

elementos mayoritarios presentes en los solventes o en los ácidos usados durante la preparación de la muestra (ej. N, S y Cl) también participan en estas reacciones.

- **iones de óxidos refractarios:** Se presentan como resultado de la disociación incompleta de la matriz de la muestra. El resultado es una interferencia 16 ( $MO^+$ ), 32 ( $MO^{2+}$ ) o 48 ( $MO^{3+}$ ) unidades de masa sobre el pico  $M^+$ .

- **Especies doblemente cargadas:** En el ICP, la mayoría de los iones producidos son especies monocargadas aunque también se presentan las especies múltiplemente cargadas. El grado de formación de un ión doblemente cargado en el plasma ( $M^{2+}$ ), está controlado por la segunda energía de ionización del elemento y la condición de equilibrio del plasma. El flujo del gas nebulizador también afecta la producción de iones  $M^{2+}$ : a velocidades bajas de flujo, la temperatura del plasma se incrementa y el equilibrio se desvía hacia altos rendimientos de iones  $M^{2+}$ .

El segundo grupo: Interferencias no-espectroscópicas se consideran como efectos de la matriz, es decir, cambios en la intensidad de la señal analítica debido a la composición de la matriz. El grado de interferencia de la matriz depende de la naturaleza de la muestra y ésta puede disminuirse o eliminarse mediante una cuidadosa preparación de muestra. Estos se puede dividir ampliamente en:

• **Alta concentración de sólidos disueltos:** Dan lugar a la obstrucción de la apertura de entrada del cono de muestra, especialmente cuando se miden disoluciones con sales de baja volatilidad. El depósito de sales disminuye el diámetro de la apertura del cono, empeorando la sensibilidad y disminuyendo gradualmente la señal analítica en función del tiempo (pérdida de la señal).

Para la corrección de las interferencias no-espectroscópicas se emplean diversos métodos, entre los más comunes:

- a) Dilución de la muestra. Mediante este procedimiento la sensibilidad es disminuida, incrementando los límites de detección obtenidos mediante ICP-MS.
- b) Igualación de matriz. Esto se aplica a matrices de composición sencilla (ej. metales), pero no a matrices complejas de composición variada.
- c) Uso de un estándar interno. Un estándar interno es un elemento añadido en concentración conocida e igual a muestras y estándares. La señal analítica será la señal del analito dividida por la señal del estándar interno. Este método corrige las fluctuaciones aleatorias de la señal y las variaciones sistemáticas de la señal analítica en muestras y estándares debidas a los efectos de la matriz. Algunos elementos empleados como estándar interno son los siguientes: Be para masas bajas, Co para metales de transición, In para masas medias y Tl para masas altas.

En un análisis cuantitativo la medición del conjunto de todas las masas en cuestión se repite varias veces para obtener un cuadro estadísticamente

representativo. Se utiliza un estándar interno, con el fin de compensar el *drift instrumental*. Generalmente se usa un elemento, de preferencia monoisotópico, con baja barrera de ionización, el cual se encuentran en concentraciones bajo el límite de detección, o ausentes en las muestras. Al momento de medir una muestra desconocida, la respuesta del estándar interno se relaciona con la estandarización y se calcula un factor (intensidad de la estandarización/intensidad de la medición) y como la concentración del estándar interno es la misma, la computadora corregirá las respuestas para todos los demás elementos (masas) por ese factor.

Sin embargo, el mercurio es difícil de determinar por ICP-MS bajo condiciones de operación rutinarias. Esto es principalmente debido a la propiedad de adhesión que presenta el mercurio en el equipo, la cual ha afectado las partes de introducción de muestra y cámara de nebulización, incluso a bajas concentraciones de 1-5  $\mu\text{g/l}$ , las cual dan como resultado efectos de memoria. En las determinaciones con el ICP-MS, el uso del estándar interno, como ya se mencionó, es recomendable y en muchos casos el Talio es usado para este propósito, debido a su similitud en el número de la masa del mercurio.

La Tabla 1 muestra las características y diferencias esenciales de las técnicas analíticas mencionadas anteriormente.

	ICP-MS	ICP-AES	FAAS	GFAAS	CVAAS	ICP-OES
<b>Metales</b>	>80	70	82	60	70	80
<b>Intervalo límite de detección</b>	<1ppt	1-50 ppb	<10 ppb	<100ppt	<50ppt	.025-50 ppb
<b>Intervalo lineal dinámico</b>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>
<b>Interferencias</b>	isobáricas poliatómicas	espectral	Química/molecular/espectral			espectral
<b>Preparación de muestra</b>	cuidadosa	cuidadosa	compleja	compleja	cuidadosa	compleja
<b>Desarrollo del método</b>	habilidad requerida	compleja	fácil	habilidad requerida	habilidad requerida	fácil
<b>Costo de operación</b>	muy alto	alto	bajo	mediano/alto	bajo	bajo
<b>Ventajas</b>	rápido, sensible, multielemental, intervalo ampliamente dinámico, buen control de interferencias	rápido, simple, intervalo dinámico, análisis simultáneo	rápido, sensible	sensible, pocas interferencias	rápido, simple, buen control de interferencias	dinámico, rápido, multielemental
<b>Desventajas</b>	límite de tolerancia a muestras disueltas	instrumentación sofisticada, sensibilidad limitada	monoelemental	técnica monoelemental, intervalo dinámico limitado	complejo	interferencias complejas, baja sensibilidad

Tabla 1. Características principales de las técnicas analíticas usadas para la determinación de Hg.

### 4.3 VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

La definición de validación según la ISO 35: 1989, *es la confirmación mediante el suministro de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos para una utilización o aplicación específica prevista*. En un proceso de validación se establecen los parámetros que garanticen la calidad y control de los resultados obtenidos. Ejemplos de los parámetros son la exactitud, precisión y límite de detección.

Generalmente la validación de un procedimiento analítico se aplica en los siguientes casos:

- Un nuevo método desarrollado para un problema en particular;
- Un método establecido revisado para incorporar mejoras o extenderlo hacia un nuevo problema;
- Cuando el control de calidad indica que un método establecido está cambiando con el tiempo;
- Un método establecido usado en un laboratorio diferente, o con diferentes analistas o instrumentación diferente;
- Para demostrar la equivalencia entre dos métodos, e.g., un nuevo método y un estándar.

Para determinar el desempeño del proceso de validación de un método analítico se procede a que se cumplan ciertas especificaciones estipuladas

### **Términos y definiciones en química analítica**

En Química Analítica es necesario dominar ciertos conceptos necesarios para poder evaluar la calidad tanto de los procedimientos aplicados como de los datos generados por estos procedimientos. Algunos de los más importantes de estos términos se definen a continuación:

**Señal:** Es la respuesta física que contiene la información analítica relacionada a la concentración de un componente elemental de una muestra.

**Límite de detección:** Éste se refiere al límite inferior por el cual una señal analítica puede ser medida y distinguida en un nivel específico de la señal de fondo.

**Límite de cuantificación:** Es la mínima concentración o masa del analito que se puede cuantificar para un nivel de confianza dado.

**Ruido:** Es una inestabilidad de corto plazo, la cual es frecuentemente asociada con el movimiento aleatorio de electrones en componentes electrónicos individuales, causando una variación aleatoria en la señal analítica.

**Analito:** Es la especie a determinar.

**Interferencia:** Una no linealidad introducida a la señal analítica, es la magnitud de la cual depende la concentración de algún otro componente ajeno en la muestra.

**Efecto de matriz:** Es una interferencia causada por la composición (o estructura mineralógica) de la matriz en la cual reside el elemento a ser analizado.

**Precisión:** Es una medida de la repetibilidad analítica. Un análisis preciso es aquel donde un conjunto de análisis replicados forma un grupo compacto alrededor del promedio.

**Exactitud:** Es una medida de qué tan cerca la información analizada se encuentra de la composición “verdadera” de la muestra.

**Robustez:** Es una medida de la capacidad de permanecer sin alteración por pequeñas variaciones en los parámetros del método y proporciona un indicio de su confianza durante el uso normal.

**Repetibilidad:** Es la diferencia entre varias medidas realizadas en las mismas condiciones de material y de medio ambiente por el mismo operador en un período de tiempo corto.

**Reproducibilidad:** Es la capacidad que tiene un instrumento de dar el mismo resultado en mediciones diferentes realizadas en las mismas condiciones a lo largo de períodos largos de tiempo.

**Incertidumbre:** Es un parámetro, asociado al resultado de una medida, que caracteriza el intervalo de valores que puede ser razonablemente atribuidos al mensurando.

**Linealidad:** Es una propiedad importante de los métodos utilizados para efectuar mediciones en un intervalo de concentraciones.

**Estándar:** Es la muestra seleccionada por el analista para calibrar un instrumento.

**Material de referencia:** Un material de referencia es un material o sustancia que tiene una o más propiedades suficientemente bien establecidas para ser usadas en la calibración de un aparato, la evaluación de un método de medida o para la asignación de valores de un material.

**Material de referencia certificado (CRM):** Es un material de referencia con una o más propiedades certificadas por un procedimiento técnicamente válido, y el cual es acompañado por un certificado que es trazable u otros documentos expedidos por un organismo de certificación (Guía ISO 35:1989).



## 5 ÁREA DE ESTUDIO

### 5.1 Localización del Área de Estudio

El Estado de Zacatecas se localiza al norte 25°09', al sur 21°04' de latitud norte; al este 100°49', al oeste 104°19' de longitud oeste, ocupa una extensión aproximada de 74 669km<sup>2</sup>, que representan el 3.8% de la superficie total del país (INEGI, Marco Geoestadístico, 2000).

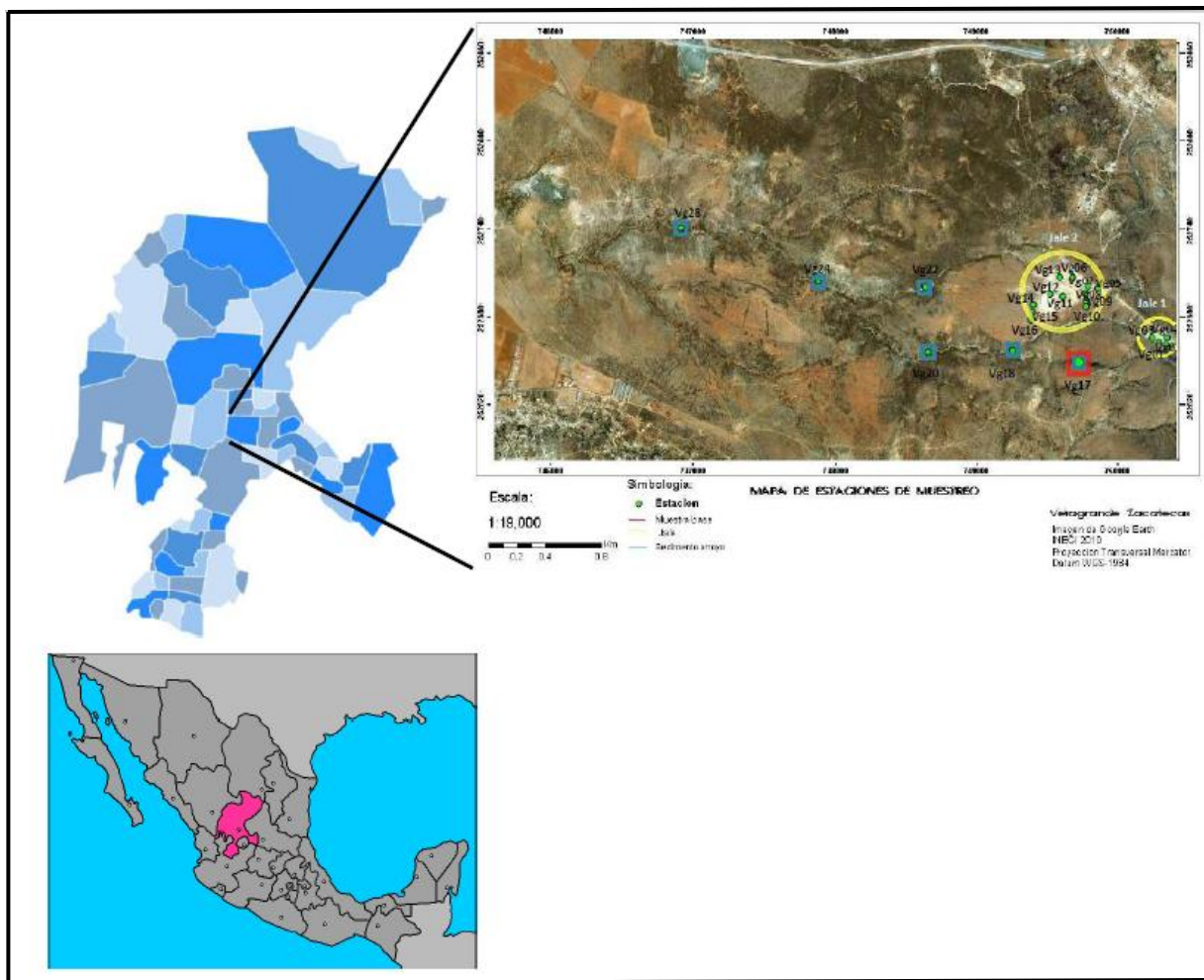


Figura 7. Localización de la zona de estudio (INEGI, 2000)

## **5.2 Características físicas del área de estudio**

### **a) Minería**

El Estado de Zacatecas es una entidad eminentemente argentífera que además tiene importantes yacimientos de plomo, zinc, cobre y en menor proporción, oro. También tiene yacimientos pequeños de estaño, antimonio y manganeso.

La región minera de Zacatecas se localiza en los alrededores de la capital del Estado, Ciudad de Zacatecas, y comprende el distrito minero de Zacatecas, conformado por los sistemas de Vetas Pánuco, Veta Grande, Mala Noche, El Bote-La Cantera, San Rafael y El Orito y la zona mineralizada de Francisco I. Madero. Las rocas que afloran en el área son sedimentarias, ígneas intrusivas, ígneas extrusivas y metamórficas, y su edad varía del Triásico Superior al Reciente.

La mineralización de esta región está constituida de manera primordial por vetas encajonadas indistintamente en cualquiera de las rocas antes mencionadas y su contenido metálico comprende plata, oro, plomo, zinc, cadmio y cobre, y vetillas de fluorita (*Consejo de Recursos Minerales, 1991*).

### **b) Sistema Vetagrande**

Localizado a 6 km al norte de Zacatecas es una de las zonas más ricas del distrito, y la fama de su fabulosa riqueza se remonta a tiempos precolombinos. En el siglo XVI, los españoles obtuvieron enormes cantidades de plata de sus vetas (o rellenos de fisura). La mineralización consiste en vetas originadas por relleno de fallas y fracturas que se hospedan en las rocas volcánicas de la Formación Chilitos. La principal es Vetagrande, cuya extensión longitudinal se conoce en poco más de 5.0 km, con un rumbo que varía de N 45 a 60°W y echado de 60 a 70° al SW, con una potencia económica de 0.5 a 10 m y que, en algunos lugares,

llega a más de 20 m, debido a desprendimientos del bajo de la veta; los minerales de mena de la zona son anglesita, cerusita, plata nativa, argentita, proustita, galena, esfalerita y calcopirita; la ganga está constituida por pirita, cuarzo, hematita, limonita y minerales arcillosos.

## 6. PARTE EXPERIMENTAL

### 6.1 Muestreo.

La técnica analítica validada en este trabajo fue aplicada a muestras de suelos y sedimentos contaminados con Hg. Estas muestras problema fueron solicitadas a investigadores del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California) que realizan una evaluación del impacto ambiental de la zona de La Zacatecana. Los resultados de dicha investigación están reportados como parte de una tesis de maestría (Elías Zavala, 2010). Se consiguieron 21 muestras de suelos y sedimentos en la zona, los puntos de muestreo están indicados en la Figura 8

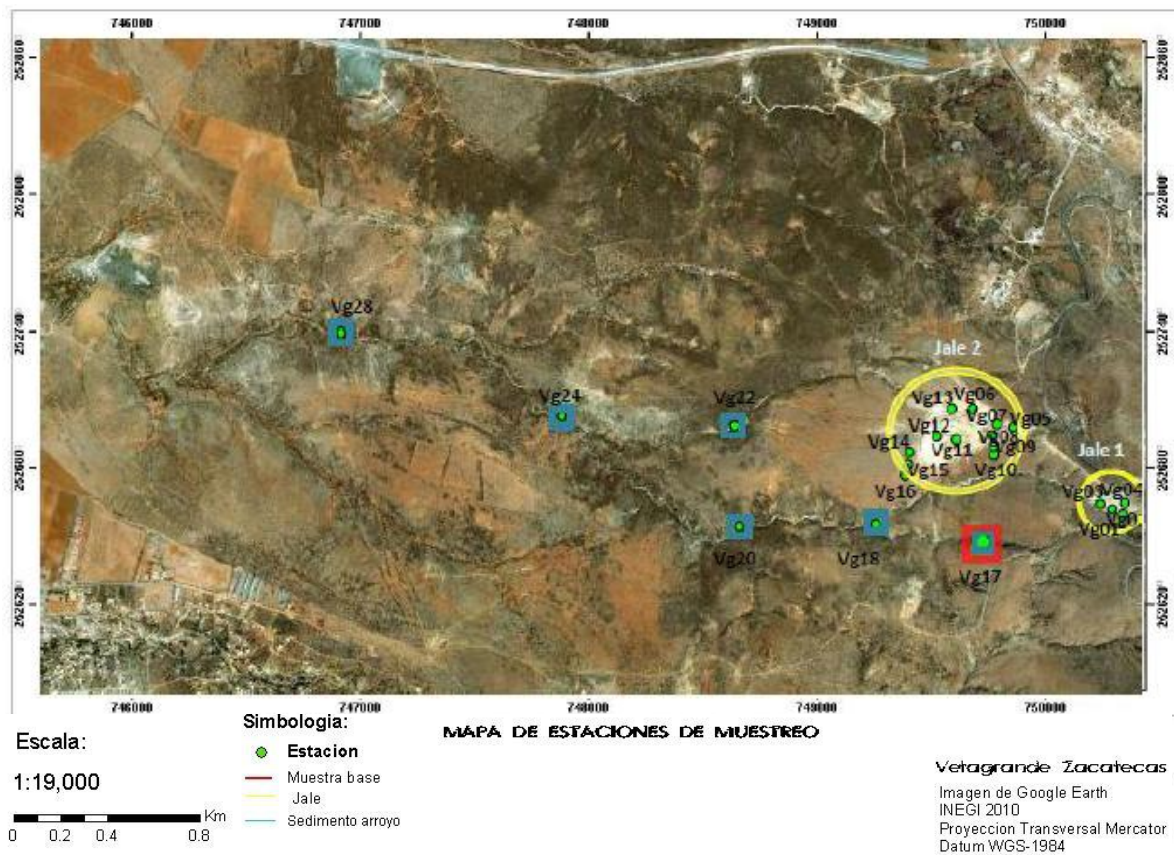


Figura. 8 Mapa de muestreo en la región de La Zacatecana.

## **6.2 Preparación de muestras y material de referencia**

La preparación de las muestras, tanto para ser utilizadas para la validación del procedimiento analítico, como para la aplicación de este método a muestras reales, se realizó en el Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México y en el LAFQA (Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente, Instituto de Geografía, UNAM). La preparación de la muestra incluye lavado del material y digestión ácida.

Todo el material de plástico y de vidrio utilizado se lavó previamente con detergente Extran® y agua desionizada (con una conductividad de 18.2 MΩ.cm); posteriormente se dejaron en HNO<sub>3</sub> al 30% por 24 horas. Los vasos de Teflón del microondas además de la limpieza antes mencionada, fueron sumergidos en HCl al 50% a 70°C por 24 horas.

## **6.3 Digestión ácida**

### **6.3.1 Procedimiento de digestión del material de referencia certificado**

Para la validación del procedimiento analítico se utilizó el material de referencia certificado (CRM, por sus siglas en inglés), 2709 San Joaquin Soil del National Institute of Standards and Technology (NIST por sus siglas en inglés), siguiendo los procedimientos de digestión basado en el método EPA 3051 (0.25 g muestra + 12 mL HNO<sub>3</sub> concentrado grado ULTREX II marca J.T. Baker Lote# H31N53).

La digestión se realizó en el LAFQA, haciendo uso de un equipo de microondas marca CEM Mars Xpress. El programa de la digestión consistió de 3 etapas: 1) 15 min de rampa de temperatura ambiente hasta 170 °C, 2) 20 min de calentamiento a 170 °C y 3) 5 min de enfriamiento. La potencia se ajustó a 1600 W. Las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente bajo la campana de

extracción y se liberó la presión. Se filtró las muestras usando papel Whatman® de 90 mm de radio 41. Se aforó a 50 ml en matraces aforados clase A con agua desionizada, adicionándoles una solución certificada del estándar interno Talio (10 µg/Kg + 2% HNO<sub>3</sub>) de la marca High Purity Standards (Lote# 0825903); este elemento es utilizado como estándar interno en la determinación analítica, con el fin de corregir fluctuaciones instrumentales. Las muestras digeridas se almacenaron a 5 °C en botellas de polipropileno de 60 mL en refrigeración para su posterior análisis por ICP-MS.

### **6.3.2 Digestión de las muestras problema**

Al igual que los materiales de referencia (CRM), para las muestras problema se pesaron 0.20 g de muestra y se agregaron 12 mL HNO<sub>3</sub> concentrado grado ULTREX II marca J.T. Baker Lote# H31N53 siguiendo los procedimientos de digestión basado en el método EPA 3051.

Se siguió la misma digestión en microondas.

### **6.4 Análisis por ICP-MS de Hg**

El material de referencia certificado fue analizado en 3 equipos ICP-MS distintos: en el Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica de la UNAM, en el Laboratorio de CENICA del INE y en el Instituto de Geología de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Las muestras reales se analizaron en el Laboratorio del Instituto de Geología de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Previo a la cuantificación del mercurio por ICP-MS, se realizó la optimización instrumental en la masa 205 Talio (TI), la señal tiene que ser lo más óptima y

estable posible (aproximadamente  $1 \times 10^{-5}$  conteos/segundo). El análisis de mercurio se realizó en los isótopos  $^{200}\text{Hg}$  y  $^{202}\text{Hg}$

La curva de calibración se realizó con 5 puntos: 0, 0.1, 0.5, 1 y 2.5  $\mu\text{g/Kg}$  de Hg a partir de una solución certificada de Hg HIGH PURITY STANDARD de 1,000 mg/Kg, a la cual se le agregó 10  $\mu\text{g/l}$  del estándar interno (Talio).

El análisis de las muestras se llevó a cabo en el equipo ICP-MS (Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo por sus siglas en inglés) para obtener sus concentraciones.

Es importante mencionar que el efecto de memoria que presenta el Hg en el sistema de introducción, en el cuadrupolo y en el detector del equipo se evita haciendo un lavado exhaustivo de la solución de  $\text{HNO}_3$  al 5% seguido de un amalgamiento de la solución acuosa certificada de Au (200  $\mu\text{g/l}$ ) durante 10 min., con la finalidad de reducir los efectos de memoria entre cada muestra.

Los datos obtenidos fueron procesados en gabinete.

## 7.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1. Resultados de validación del método

La validez del método analítico utilizado en este trabajo se evaluó con los resultados obtenidos para un material de referencia certificado, en este caso se utilizó el MRC 2709 San Joaquín Soil. La Tabla 2 muestra las concentraciones de Hg obtenidas del análisis de este material en tres laboratorios donde se realizó el trabajo de validación de esta técnica analítica: el Laboratorio de ICP-MS del Instituto de Geofísica (IGF), UNAM; el Laboratorio de CENICA, del INE; y el laboratorio ICP-MS del Instituto de Geología de la UASLP. La determinación de Hg en el MCR se realizó en dos isótopos:  $^{200}\text{Hg}$  y  $^{202}\text{Hg}$  para evaluar cuál es el que conviene más analizar de manera rutinaria.

El límite de detección del método depende de la calidad de pureza de los reactivos utilizados y de la capacidad del método analítico utilizado. El límite de detección de un procedimiento analítico para cierto elemento se define como 3 veces la desviación estándar de la concentración obtenida para el blanco analítico. El límite de detección del Hg en los tres laboratorios involucrados en este estudio se presenta en la Tabla 2. Se puede observar, en general que los límites de detección están en el rango de ng/kg, y los mejores límites de detección y los valores más altos son los obtenidos en el Laboratorio de IGF de esta evaluación ( $0.085 \mu\text{g/Kg}$  para ambos isótopos).



Laboratorio	Isótopo Hg	Límite de Detección (3σ Blanco Analítico)	MRC 2709 Valor certificado NIST SRM	MRC 2709 este trabajo		
		$\bar{x}$ (μg/Kg)	$\bar{x}$ (mg/Kg)	$\bar{x}$ (mg/Kg)	Exactitud (%error)	Precisión (%RSD)
<b>z=2</b>						
IGF	200	0.085	1.40±0,08	1.33±0,09	-4.97	6.70
	202	0.085	1.40±0,08	1.35±0,10	-3.79	7.27
<b>z=4</b>						
CENICA	200	0.005	1.40±0,08	1.39±0,18	-0.54	12.96
	202	0.001	1.40±0,08	1.43±0,11	-7.29	8.72
<b>z=3</b>						
UASLP	200	0.001	1.40±0,08	1.10±0,05	-21.60	5.02
	202	0.004	1.40±0,08	1.10±0,04	-21.38	3.62

Tabla 2. Resultados del análisis de Hg en el MRC 2709.

La exactitud es una medida de qué tan cerca se encuentra la información obtenida de la composición “verdadera” de la muestra. Se reporta como % de la desviación estándar relativa de los valores obtenidos con respecto a los reportados. Se consideran como valores satisfactorios los que están por debajo del 10% (Eurachem Guide, 1998). Los laboratorios IGF (-4.97% y -3.79%) y el de CENICA (-0.54% y -7.29%) reportan valores satisfactorios, ya que se encuentran por debajo del 10%, lo que comprueba que el proceso de preparación y determinación instrumental fue adecuado; por el contrario el laboratorio de UASLP presenta valores superiores al 10% (-21.60% y -21.38%), lo que significa que en este laboratorio no se alcanzó una exactitud satisfactoria.

La precisión es una medida de la repetibilidad analítica entre resultados independientes obtenidos bajo condiciones específicas por un procedimiento analítico. La precisión de los datos obtenidos utilizando el procedimiento implantado en este trabajo, se evaluó con los métodos de validación de Sutarno & Steger (1985), donde el porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD, por

sus siglas en inglés) entre los valores obtenidos indica la precisión. La desviación estándar relativa se considera como un parámetro confiable para determinar la reproducibilidad (precisión) y validar un método analítico. La precisión se evaluó en 2 (IGF) 4 (CENICA) y 3 (UASLP) mediciones del MRC 2709 en cada laboratorio. Los valores de precisión obtenidos en los tres laboratorios muestran un %RSD <10% (excepto para  $^{200}\text{Hg}$  obtenido en CENICA), lo cual indica que el procedimiento es en todos los laboratorios muy preciso. Los resultados que presentan la mejor precisión son los obtenidos en el laboratorio de UASLP (5.02% y 3.62%) para ambos isótopos analizados; los valores obtenidos en el IGF presentan alta precisión (6.70% y 7.27%). Los resultados obtenidos en el laboratorio de CENICA muestran los valores de precisión más bajos (12.96% y 8.72%), pero aún así se consideran valores altamente satisfactorios.

El análisis de los resultados obtenidos en los tres laboratorios involucrados en este trabajo indica que el método de digestión EPA 3051 pone en solución eficientemente todo el contenido de Hg de este material geológico y alcanza valores de precisión y exactitud satisfactorios.

## **7.2 Contenido de Hg en muestras de suelos y sedimentos de la zona de Vetagrande.**

En la Tabla 3 se presentan los resultados del análisis de las concentraciones encontradas en 21 muestras de suelos y sedimentos afectados con Hg, considerados en este trabajo, en la región Vetagrande del distrito minero de la Zacatecana. Los sitios analizados son clasificados en 3 grupos de acuerdo a la

zona en la que están localizadas (Jale 1, Jale 2 y Sedimentos Arroyo); en la misma tabla se presenta el valor base encontrado en la muestra Vg17 (0.096 mg/Kg) tomada de una zona a 500 m a las muestras de jales, la cual no está afectada por la actividad minera.

El factor de enriquecimiento es un parámetro de evaluación de la magnitud de la contaminación de origen antropogénico y ha sido definido por Mingorance *et al.* (2006), como:

$$FE = M_{\text{muestra}} / M_{\text{control}}$$

donde  $M_{\text{muestra}}$  es la concentración de Hg en la muestra ambiental y  $M_{\text{control}}$  es la concentración del Hg del valor base (0.096 mg/Kg), esta última nos proporciona el aporte-natural del metal. Un elemento con valores del FE entre 1 y 10 se considera como no significativo o natural; un FE entre 10 y 500 es un indicativo de que la fuente de ese elemento es de origen antropogénico, es decir, resultado de la actividad humana y se considera como moderadamente enriquecido; un FE con valores mayores a 500 indican condiciones de enriquecimiento altas para el elemento y en consecuencia contaminación severa debido a actividades humanas (Águila *et al.*, 2005).

El *Grupo 1* está formado por muestras del Jale 1. Dentro de este grupo, se encontraron muestras conteniendo concentraciones altas de Hg (0.270, 3.862, 5.797 y 4.196 mg/kg) en la zona estudiada. Analizando el FE de estas concentraciones muestra niveles altos que existen en las muestras (2.81, 40.23,

43.71 y 60.39), por lo que se observa que esta zona estudiada se considera como moderadamente enriquecida con Hg.

El *Grupo 2* está formado por las muestras del Jale 2. En esta zona se encontró la concentración más alta de Hg en los suelos (6.118 mg/kg). Analizando el FE de estas concentraciones (1.63, 25.77, 38.27, 45.41, 55.04 y 63.72) se observa un enriquecimiento moderado, esto comprueba que la concentración de Hg en los suelos están muy por encima del valor base de la zona estudiada.

El *Grupo 3* está formado por los sedimentos tomados de un arroyo de un lago temporal en época de lluvias situado aproximadamente a 0.50 Km de los jales. En esta localidad la concentración de Hg presenta un descenso gradual (aunque siguen manteniendo valores elevados) en las concentraciones (de 2.05 mg/Kg, 1.043 mg/Kg, 0.367 mg/Kg y 0.111 mg/Kg) a medida que se van alejando de los depósitos de jales mineros (Grupo 1 y Grupo 2, Figura 1). El FE de estas muestras en esta zona reporta las concentraciones más bajos (1.15, 3.82, 10.86 y 21), lo que indica que existe un enriquecimiento no significativo de Hg. Las concentraciones de Hg de esta área se ven afectados evidentemente por el arrastre del agua contaminada por Hg desde los Jales 1 y 2.

Estaciones de muestreo	Muestra	Hg <sup>200</sup>	Hg <sup>202</sup>	Factor de enriquecimiento	
		mg/kg	mg/kg	(FE)	
Valor base	Vg17	0.096	0.096	1.00	1.00
<b>Grupo 1</b>					
Jale 1	Vg01	0.270	0.269	2.81	2.80
	Vg02	3.862	3.888	40.23	40.50
	Vg03	5.797	4.375	60.39	45.57
	Vg04	4.196	3.069	43.71	31.97
	Promedio	3.531	2.900	36.78	30.21
<b>Grupo 2</b>					
Jale 2	Vg05	6.118	4.982	63.73	51.90
	Vg06	5.284	4.194	55.04	43.69
	Vg07	0.306	0.303	3.19	3.16
	Vg08	0.195	0.198	2.03	2.06
	Vg09	0.214	0.210	2.23	2.19
	Vg10	2.474	2.550	25.77	26.56
	Vg11	4.360	4.448	45.42	46.33
	Vg12	2.678	2.702	27.90	28.15
	Vg13	3.674	3.796	38.27	39.54
	Vg14	0.029	0.035	0.30	0.36
	Vg15	0.157	0.161	1.64	1.68
	Vg16	0.021	0.022	0.22	0.23
	Promedio	2.126	1.967	22.14	20.49
<b>Grupo 3</b>					
Sedimento Arroyo	Vg18	2.016	2.050	21.00	21.35
	Vg20	1.043	1.048	10.86	10.92
	Vg22	0.367	0.365	3.82	3.80
	Vg28	0.111	0.111	1.16	1.16
	Promedio	0.884	0.894	9.21	9.31

Tabla 3. Concentración de Hg en suelos y sedimentos superficiales de Vetagrande, del distrito minero La Zacatecana, Zacatecas

### 7.3 Comparación de los niveles de contaminación de Hg encontrados en este estudio y los reportados en otras zonas mineras

Las concentraciones de Hg encontradas en muestras de suelos y sedimentos en la zona de Vetagrande, en La Zacatecana se compararon con los reportados en zonas mineras semejantes en diversas partes del mundo (Cabrera *et al.*, 2008; Andrade *et al.*, 2008; Gemici, 2003; Delongchamp *et al.*, 2009; Gray *et al.*, 2000).

(Tabla 4). Dichas zonas de estudio fueron escogidas por presentar actividades mineras similares a la de nuestra zona de estudio. Las concentraciones de Hg encontradas en todas las muestras de los suelos y sedimentos analizados en el presente trabajo son muchos más bajas (con un intervalo que van desde 0.021 ppm hasta 6.118 mg/Kg) a las localidades de Santa Cruz (10 mg/Kg), Kalecik (92 mg/Kg) y Kuskokwim (1000 mg/Kg).

Por otro lado, las concentraciones obtenidas de Hg en las 21 muestras analizadas en este estudio también se compararon con la concentración límite recomendada por la \*Norma Oficial Mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004). Según esta comparación, la afectación de Hg en la zona estudiada, a pesar de presentar factores de enriquecimiento 63.73 y valores que alcanzan hasta 6.118 mg/Kg de Hg, no rebasan esta norma oficial utilizada por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT)

Tabla 4. Comparación de la concentración promedio de Hg en suelos superficiales de diferentes regiones mineras del mundo (mg/kg).

<b>País</b>	<b>Localidad</b>	<b>[Hg] mg/kg</b>
España <sup>a</sup>	Aznalcóllar	0.420
Brasil <sup>b</sup>	Serra de Santa Cruz	10.0
Turquía <sup>c</sup>	Kalecik	92
Canadá <sup>d</sup>	Río St. Lawrence	2.25
Estados Unidos <sup>e</sup>	Kuskokwim	1000.0

\* Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Límite máximo de Hg permisible en el suelo para uso industrial: 310 mg/Kg.

a= Cabrera et al. (2008).

b= Andrade et al. (2008).

c= Gemici et al. (2003).

d= Delongchamp et al. (2009).

e= Gray et al. (2000).

## 8.-CONCLUSIONES

1. La evaluación de los resultados de la concentración de Hg obtenidos para MRC 2709, permiten concluir que el procedimiento analítico propuesto en este trabajo (preparación de muestra y determinación por ICP-MS) permite analizar concentraciones de Hg en suelos y sedimentos. La calidad de datos está dentro de los parámetros establecidos para precisión y exactitud para ser clasificados como resultados satisfactorios.

La comparación de los resultados obtenidos en los tres laboratorios involucrados en esta evaluación permite concluir lo siguiente:

- Los resultados obtenidos en el Laboratorio de IGF presentan el límite de detección más alto ( $0.085 \mu\text{g/Kg}$  para ambos isótopos), valores de precisión (6.70% y 7.27%) y valores de exactitud (-4.97% y -3.79%) satisfactorios.
- Los resultados obtenidos en el Laboratorio de CENICA para ambos isótopos analizados presentan límites de detección bajo ( $0.005 \mu\text{g/Kg}$  y  $0.001 \mu\text{g/Kg}$ ), una aceptable precisión (12.96% y 8.72%) y la mejor exactitud del estudio (-0.54% y -7.29%).
- Los resultados de los isótopos obtenidos en el Laboratorio de UASLP presentaron el límite de detección bajo ( $0.001 \mu\text{g/Kg}$  y  $0.004 \mu\text{g/Kg}$ ), la precisión más alta (5.02% y 3.62%), sin embargo, los valores de



exactitud son los más bajos (-21.60% y -21.38%), lo que significa que en este laboratorio no se alcanzó una exactitud satisfactoria.

Los resultados obtenidos para los dos diferentes isótopos analizados ( $^{200}\text{Hg}$  y  $^{202}\text{Hg}$ ) permiten concluir que no existe una variación significativa entre ellos, la calidad de los resultados obtenidos dependen esencialmente del laboratorio donde se realizaron los análisis.

2. Las concentraciones de Hg encontradas en las muestras de suelos y sedimentos analizados muestran un incremento con respecto al valor base (0.096 mg/Kg).

Las muestras analizadas del Grupo 1 tienen altas concentraciones de Hg (que van desde 0.27 mg/Kg hasta 5.79 mg/Kg); al alcanzar un FE alto (60.39) se les considera como moderadamente enriquecidas con Hg.

Las muestras del Grupo 2 tienen la concentración más alta de todas (6.118 mg/Kg); también cuentan con los FE más altos del estudio (desde 38.27 hasta 63.73), por lo que se consideran como moderadamente enriquecidas con Hg.

Las muestras del Grupo 3 analizadas en este trabajo presentan las concentraciones más bajas de Hg de todas las muestras consideradas en este trabajo (en el rango de concentraciones desde 0.367 mg/Kg hasta 2.016 mg/Kg). Presentan los valores del FE más bajos de todo el estudio (desde 1.16 hasta 21).

Las concentraciones de Hg en los sedimentos dependen claramente de la ubicación que tengan con la fuente principal de contaminación. En suelos y

sedimentos más cercanos a la zona minera se encontraron los contenidos de Hg más altos (Figura. 8).

Las muestras del Grupo 1 y Grupo 2 se encuentran en la zona de actividad minera, por lo tanto presentan concentraciones elevadas de Hg.

Las muestras del Grupo 3 están contaminadas debido al aporte de Hg desde las zonas mineras.

3. La comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los resultados reportados en otras zonas mineras de oro (Serra de Santa Cruz 10 mg/Kg), y mercurio (Kalecik 92 mg/Kg y Kuskokwim 1000 mg/Kg), permiten evaluar las concentraciones en esta zona como las más bajas.

Las concentraciones de 11 muestras del área de estudio son más altas que las encontradas en las zonas de Aznalcóllar y Río St. Lawrence (0.420 mg/Kg y 2.25 mg/Kg respectivamente).

4.- La concentración de las muestras del área de estudio se encuentran contaminadas por Hg, sin embargo no rebasan el límite recomendado por la NORMA Oficial Mexicana *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004*.

## 9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Águila Juárez, P., Lugo de la Fuente, J., Vaca Paulín, R., (2005). Determinación de Factores de Enriquecimiento y Geoacumulación de Cd, Cu, Ni, Pb, y Zn en suelos de la cuenca alta del Río Lerma. *Ciencia Ergo Sum*, UAMEX, julio-octubre, año/vol. 12, número 002, 155-161.

Andrade Lima L. R. P., Bernardez, L. A., Barbosa, L. A. D., (2008). Characterization and treatment of artisanal gold mine tailings. *Journal of Hazardous Materials* 150: 747–753.

Armienta, M.A., Talavera, O., Morton, O., Barrera, M., (2003). Geochemistry of Metals from Mine Tailings in Taxco, Mexico *Bull. Environmental Contamination Toxicology* 71: 387–393.

Armienta, M. A., Rodríguez, R., Ongley, L. K., Brust, H., Morales, F., Aguayo, A., Cruz, O., Cenicero, N, (2007). Origin and fate of arsenic in a historic mining area of Mexico. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 9: 473-498.

Baroni, F., Boscagli, A., Di Lella, L. A., Protano, G., Riccobono, F., (2004). Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 81: 1-14.

Bettinelli, B. M., Beone, G. M., Spezia, S., Baffi, C., (2000). Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 424, 2: 289-296.

Bidstrup, P. L., (1964). *Toxicity of mercury and its compounds*. Amsterdam: Elsevier; 8–14.

Cabrera, F., Ariza, J., Madejón, P., Madejón, E., Murillo, J. M., (2008). Mercury and other trace elements in soils affected by the mine tailing spill in Aznalcóllar (SW Spain). *Science of the Total Environment* 390: 311-322.

Consejo de Recursos Minerales, (1991). Monografía Geológico Minera del Estado de Zacatecas. Secretaría de energía, minas e industria paraestatal subsecretaría de minas e industria básica. Primera edición. 97-101.

Das, D., Chatterjee, A., Mandal, B. K., Samanta, G., Chakraborti, D., (1995). Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world: Part 2. Arsenic concentration in drinking water, hair, nail, urine, skin-scale and liver tissue (biopsy) of the affected people. *Analyst* 120: 917–924.

Das, D., Samanta, G., Mandal, B.K., Chowdhury, T. R., Chanda, C. R., Chowdhury, P. P., Basu, G. K., Chakraborti, D., (1996). Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India. *Environmental Geochemical Health*.18: 5–15.

Delongchamp, T. M., David, R. S., Lean, J., Ridal J., Blais, M., (2009). Sediment mercury dynamics and historical trends of mercury deposition in the St. Lawrence River area of concern near Cornwall, Ontario, Canada. *Science of the Total Environment* 407: 4095–4104.

Douay, F., Pruvot, C., Waterlot, C., Fritsch, C., Fourrier, H., Loriette, A., Bidar, G., Grand, C., Vaufleury, A., Scheiffl, R., (2009). Contamination of woody habitat soils around a former lead smelter in the North of France. *Science of The Total Environment*, 407: 5564-5577.

Elías Zavala, V. E., (2010). Dispersión de contaminantes por jales mineros Vetagrande Zacatecas, México. Tesis de Maestría en Geociencias Ambientales, CICESE, división de Ciencias de la Tierra. 23-27.

Eurachem Guide, (1998). The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 39-49.

Feng, X., Qiu, G., Wang, S., Shang, L., (2003). Distribution and speciation of mercury in surface waters in mercury mining areas in Wanshan, Southwestern China. *J. Phys. IV France*. 107: 455–458.

Fyfe, W. S., (1978). The evolution of the earth's crust: Modern plate tectonics to ancient hot spot tectonics? *Chemical Geology* Vol. 23: 89-114.

García-Sánchez, A., Alonso-Rojo, P., Santos-Francés, F., (2010). Distribution and mobility of arsenic in soils of a mining area (Western Spain). *Science of the Total Environment*, 408: 4194-4201.

Gemici, T. O., (2003). The influence of the abandoned Kalecik Hg mine on water and stream sediments (Karaburun, Izmir, Turkey) Ünsal. *The Science of the Total Environment* 312: 155–166.

Gochfeld, M., (2003). Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56: 174–179.

Gray, J. E., Theodorakos, P. M., Bailey, E. A., Turner, R. R., (2000). Distribution, speciation, and transport of mercury in stream-sediment, stream-water, and fish collected near abandoned mercury mines in southwestern Alaska, USA. *The Science of the Total Environment*. 260: 21-33.

Guentzel, J. L., Portilla, E., Keith, K. M., Keith, E. O., (2007). Mercury transport and bioaccumulation in riverbank communities of the Alvarado Lagoon System, Veracruz State, Mexico. *Science of the Total Environment* 388: 316–324.

Guía ISO 35:1989. Certificación de los materiales de referencia. Principios generales y estadísticos.

Higuera, P., Oyarzun, R., Biester, H., Lillo, H. J., Lorenzo, S., (2003). A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district Spain. *Journal of Geochemical Exploration* 80: 95-104.

Hilson, G., (2006). Abatement of mercury pollution in a small-scale gold mining industry: Restructuring the policy and research agendas. *Science of the Total Environment* 362: 1-14.

Holmes, P., James, K. A. F., Levy, L. S., (2009). Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health? *Science of the Total Environment*. 408: 171-182.

Horvat, M., Nolde, N., Fajon, V., Jereb, V., Logar, M., Lojen, R., Jacimovic, R., Falnoga, I., Qu, L.Y., Faganeli, J., Drobne, D., (2003). Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *Science of the Total Environment*. 304: 231–256.

Hughes, M. F., (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 133: 1-16.

INEGI, (2000). Marco Geoestadístico, 12/08/10. Disponible Vía Internet: [http://mapserver.inegi.gob.mx/geografia/espanol/datosgeogra/basicos/estados/zac\\_geo.cfm](http://mapserver.inegi.gob.mx/geografia/espanol/datosgeogra/basicos/estados/zac_geo.cfm).

Iskander, F. Y., Vega-Carrillo, H. R., Manzanares, A. E., (1994). Determination of mercury and other elements in La Zacatecana Dam sediment in Mexico. *The Science of The Total Environment*, 148: 45-48.

Kim, C. S., Brown, G. E., Rytuba, J. J., (2000). Characterization and speciation of mercury-bearing mine waste using x-ray adsorption spectroscopy. *Science of the Total Environment*. 261: 157–168.

Kim, C. S., Rytuba, J. J., Brown, G. E., (2004). Geological and anthropogenic factors influencing mercury speciation in mine wastes: an EXAFS spectroscopy study. *Applied Geochemistry*. 19: 379–393.

Kim, K. H., (2007). Airborne lead concentration levels on the Korean peninsula between 1991 and 2004. *Atmospheric Environment*. 41: 809-824.

Li, X., Thornton, I., (1993). Multi-element contamination of soils and plants in old mining areas, U.K. *Applied Geochemistry*, Suppl. Issue 2. 51-56.

Li, Y., Hu, B., (2007). Sequential cloud point extraction for the speciation of mercury in seafood by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 62: 1153–1160.

Mingorance, M. D., Rossini, O. S., (2006). Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts. *Chemosphere* 65: 177-182.

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.

Needleman, H. L., (1994). Preventing Childhood Lead Poisoning. *Preventive Medicine*, 23: 634-637.

Nriagu, J. O, (1990). The rise and fall of leaded gasoline. *Science of the Total Environment*. 92:13–28.

Nriagu, J. O, (1994). Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas. *Science of the Total Environment*. 149: 167-181.

Ongley, L. K., Sherman, L., Armienta, A., Concilio, A., Ferguson- Salinas, C., (2007). Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico. *Environmental Pollution*. 145: 793-799.

Ortega-Larrocea, M. P., Xoconostle-Cázares, B., Maldonado-Mendoza, I. E., Carrillo-González, R., Hernández-Hernández, J., Díaz-Garduño, M., López-Meyer, M., Gómez-Flores, L., González-Chávez, M. C. A., (2010). Plant and fungal biodiversity from metal mine wastes under remediation at Zimapán, Hidalgo, Mexico. *Environmental Pollution*. 158: 1922-1931.

Perkin-Elmer, (2004). Guide to Inorganic Analysis from the leaders in AA, ICP-OES and ICP-MS. 10/05/11. [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)

Rodríguez-Salazar, 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. *Geofísica Internacional*. 49 (3), 113-117.

Romero, F. M., Armienta, M. A., González-Hernández, G., (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry*. 22: 109–127.

Romero, F. M., Armienta, M. A., (2009). Variations of Pb in a mine-impacted tropical river, Taxco, Mexico: Use of geochemical, isotopic and statistical tools. *Applied Geochemistry* 24: 162-171.

Ruelas-Inzunza, J., Meza-López, G., Páez-Osuna, F., (2008). Mercury in fish that are of dietary importance from the coasts of Sinaloa (SE Gulf of California). *Journal of Food Composition and Analysis*. 21: 211–218.

Santos-Santos, Gavilán-García, I., Gavilán-García, A., Suárez, S., (2010). Mercury speciation in contaminated soils from Spanish-colony mining activities in the Mexican states of Guanajuato, Hidalgo and Zacatecas. *Toxicology Letters*. 196: S299-S300.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2004). NORMA Oficial Mexicana, Que establece criterios para determinar concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004).

Sharma, V. K., Sohn, M., (2009). Aquatic arsenic: Toxicity speciation, transformations, and remediation. *Environment International*. 35: 743-759.

Sutarno, R., Steger, H. F., (1985). The use of certified reference materials in the verification of analytical data and methods. *Talanta*. 32: 439-445.



Tareq, S. M., Safiullah, S., Anawar, H. M., Majibur Rahman, Ishizuka, T., (2003). Arsenic pollution in groundwater: a self-organizing complex geochemical process in the deltaic sedimentary environment, Bangladesh. *The Science of the Total Environment*. 313: 213-226.

Thermo Elemental, (2001). AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? An elementary overview of analysis. 14/05/11 [www.thermoelemental.com](http://www.thermoelemental.com).

Wang, S., Mulligan, C. N., (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment*. 366: 701-721.

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

Zhang, L., Wong, M. H., (2007). Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts. *Environment International*. 33: 108–121.

# ANEXO I. Certificado de Análisis. Material de Referencia Certificado (MRC) 2709 San Joaquin Soil.



National Institute of Standards & Technology

## Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 2709

San Joaquin Soil

Baseline Trace Element Concentrations

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the analysis of soils, sediments, or other materials of a similar matrix. SRM 2709 is an agricultural soil that was oven-dried, sieved, and blended to achieve a high degree of homogeneity. A unit of SRM 2709 consists of 50 g of the dried material.

The certified elements for SRM 2709 are given in Table 1. The values are based on measurements using one definitive method or two or more independent and reliable analytical methods. Noncertified values for a number of elements are given in Table 2 as additional information on the composition. The noncertified values should NOT be used for calibration or quality control. Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 3 along with analysts and cooperating laboratories. All values (except for carbon) are based on measurements using a sample weight of at least 250 mg. Carbon measurements are based on 100 mg samples.

### NOTICE AND WARNINGS TO USERS

**Expiration of Certification:** This certification of SRM 2709 is valid, within the measurement uncertainties specified, until **31 December 2011**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate (see Instructions for Use). This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

**Maintenance of SRM Certification:** NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Return of the attached registration card will facilitate notification.

Statistical consultation was provided by S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of M.S. Epstein and R.L. Watters, Jr., of the NIST Inorganic Analytical Research Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by T.E. Gills and J.S. Kane. Revision of this certificate was coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald.

Willie E. May, Chief  
Analytical Chemistry Division

John Rumble, Jr., Acting Chief  
Standard Reference Materials Program

Gaithersburg, MD 20899  
Certificate Issue Date: 18 January 2002  
See Certificate Revision History on Last Page

Table 1. Certified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (µg/g)
Aluminum	7.50 ± 0.06	Antimony	7.9 ± 0.6
Calcium	1.89 ± 0.05	Arsenic	17.7 ± 0.8
Iron	3.50 ± 0.11	Barium	968 ± 40
Magnesium	1.51 ± 0.05	Cadmium	0.38 ± 0.01
Phosphorus	0.062 ± 0.005	Chromium	130 ± 4
Potassium	2.03 ± 0.06	Cobalt	13.4 ± 0.7
Silicon	29.66 ± 0.23	Copper	34.6 ± 0.7
Sodium	1.16 ± 0.03	Lead	18.9 ± 0.5
Sulfur	0.089 ± 0.002	Manganese	538 ± 17
Titanium	0.342 ± 0.024	Mercury	1.40 ± 0.08
		Nickel	88 ± 5
		Selenium	1.57 ± 0.08
		Silver	0.41 ± 0.03
		Strontium	231 ± 2
		Thallium	0.74 ± 0.05
		Vanadium	112 ± 5
		Zinc	106 ± 3

**Noncertified Values:** Noncertified values, shown in parentheses, are provided for information only. An element concentration value may not be certified if a bias is suspected in one or more of the methods used for certification, or if two independent methods are not available.

Table 2. Noncertified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (µg/g)
Carbon	(1.2)	Cerium	(42)
		Cesium	(5.3)
		Dysprosium	(3.5)
		Europium	(0.9)
		Gallium	(14)
		Gold	(0.3)
		Hafnium	(3.7)
		Holmium	(0.54)
		Iodine	(5)
		Lanthanum	(23)
		Molybdenum	(2.0)
		Neodymium	(19)
		Rubidium	(96)
		Samarium	(3.8)
		Scandium	(12)
		Thorium	(11)
		Tungsten	(2)
		Uranium	(3)
		Ytterbium	(1.6)
		Yttrium	(18)
		Zirconium	(160)