



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

Estudio comparativo de la Bioaccesibilidad de elementos tóxicos en suelos contaminados en tres diferentes zonas de México: zona minera, zona metalúrgica y zona urbana.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

(GEOLOGIA AMBIENTAL)

PRESENTA:

Q. María Isadora Miranda Martínez

Jurado Examinador:

Dr. Francisco Martin Romero (IGL)

Dra. Olivia Zamora (IGL)

Dra. Ofelia Mortón Bermea (IGF)

Dr. José Antonio Hernández Espriu (FAC.ING.)

Dra. Diana Meza Figueroa (UNISON)



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.

Dedicatoria:

La presente tesis se la dedico a mi esposo Aarón Suarez que gracias a sus consejos, palabras de aliento y a su amor incondicional me han hecho crecer como persona... TE AMO.

A mis padres y hermanos por su apoyo, confianza y amor. Gracias por ayudarme a cumplir mis objetivos como persona y estudiante.

A todos mis amigos de la infancia, adolescencia, universidad, posgrado y actuales agradezco el haberlos conocido ya que me han aportado amistad y vivencias que jamás olvidaré.

A Moro por ser un perro tan hermoso y haber estado este tiempo junto a nosotros; sin tí la casa no será igual te extrañaremos, gracias por tus enseñanzas y compañía. Te queremos mucho Aarón, Lilia y toda la familia Miranda y yo. Descansa en paz.

Agradecimientos

En toda mi experiencia de posgrado y para la conclusión de este trabajo de tesis, ha habido personas a las que debo de agradecer porque sin sus valiosas ideas y aportaciones no hubiera sido posible finalizar este proyecto.

Al Dr. Francisco Martín Romero por sus grandes aportaciones intelectuales y por haberme aceptado como estudiante de posgrado. Soy tan afortunada de tener un tutor tan inteligente y tan humano.

A la Dra. Olivia Zamora Martínez, Dra. Ofelia Morton Bermea, Dra. Diana Meza Figueroa y al Dr. José Antonio Hernández Espriú por sus valiosos comentarios durante la realización de esta tesis

A todo el grupo de trabajo de la UNAM por su colaboración técnica:

- A la Dra. Olivia Zamora Martínez del Instituto de Geología del Departamento de Edafología, UNAM
- A la Dra. Lucy Mora Palomino del Instituto de Geología del Departamento de Edafología, UNAM
- Mra. Kumiko Shimada Miyasaka del Instituto de Geología del Departamento de Edafología, UNAM
- Dra. Águeda Ceniceros Gómez, del Instituto de Geografía del LAFQA, UNAM
- Dra. María Teresa de Jesús Rodríguez Salazar, Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química, UNAM
- Biol. René Jorge Alcalá Martínez, del Instituto de Geología del Departamento de Edafología, UNAM

Al CONACYT por haber financiado mi beca de posgrado y creer en los nuevos investigadores de México.

Índice

Dedicatoria

Agradecimientos

Símbolos y Abreviaturas

Resumen

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
Objetivos	21
3. Metodología	22
3.1. Muestreo	22
Zona Minera	22
Zona Metalúrgica	23
Zona Urbana	23
3.2. Pruebas y análisis de laboratorio	24
3.2.1. Preparación de muestras y parámetros generales	25
a) Materia Orgánica	25
b) Textura	26
c) Capacidad de Intercambio catiónico	27
3.2.2. Concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos de interés: arsénico (As) y plomo (Pb) y otros metales pesados comunes en zonas mineras y metalúrgicas (Cd, Cu, Fe y Zn)	28
3.2.3. Concentraciones geodisponibles de arsénico y plomo	29
3.2.4. Concentraciones bioaccesibles de arsénico y plomo	30
A) Método que simula la fase gástrica y señalado en NOM-147-SEMARNAT/SSA1	30
B) Método que simulan las condiciones gastrointestinales	32
Simulación de la bioaccesibilidad bajo condiciones gástricas	32
Simulación de la bioaccesibilidad bajo condiciones intestinales	34
3.2.5. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido acoplada con espectrometría de Rayos X por energía dispersa (MEB-EDS)	35
4. Resultados	36
4.1. Parámetros generales	

A) Zona Minera	36
B) Zona Metalúrgica	38
C) Zona Urbana	38
4.2. Concentración total de arsénico (As) y plomo (Pb) y otros elementos de interés	39
4.3. Concentración geodisponible de arsénico (As) y plomo (Pb)	40
4.4. Concentración bioaccesible de arsénico (As) y plomo (Pb)	41
4.4.1. Método de la NOM- 147-SEMARNAT/SSA1	42
4.4.2. Método PBET, que simula las condiciones gastrointestinales	47
4.4.2.1. Fase gástrica del método PBET	47
4.4.2.2. Fase intestinal del método PBET	47
5. Discusión	53
5.1. Concentraciones totales de As y Pb	53
5.2. Concentración geodisponible de As y Pb	55
5.3. Concentración bioaccesible de As y Pb	56
5.4. Factores que controlan la geodisponibilidad y bioaccesibilidad del As y Pb en las tres zonas	59
5.4.1. Zona Minera	59
A) Fases sólidas que controlan la geodisponibilidad del As y Pb en la zona minera	60
B) Fases sólidas que controlan la bioaccesibilidad del As y Pb en la fase gástrica	62
C) Fases sólidas que controlan la bioaccesibilidad del As y Pb en la fase intestinal	65
5.4.2. Zona Metalúrgica	66
A) Fases sólidas que controlan la geodisponibilidad del As y Pb en la zona metalúrgica	67
B) Fases sólidas que controlan la bioaccesibilidad del As y Pb en la fase gástrica	70
C) Fases sólidas que controlan la bioaccesibilidad del As y Pb en la fase intestinal	71
5.4.3. Zona Urbana	72
A) Fases sólidas que controlan la geodisponibilidad del Pb en la zona urbana	73
B) Fases sólidas que controlan la bioaccesibilidad del As y Pb en la fase gástrica	74
C) Fases sólidas que controlan la bioaccesibilidad del As y Pb en la fase intestinal	75
6. Conclusiones	77
7. Referencias	79
Anexo A	

Índice de figuras y tablas

Figuras

Figura 1. Ubicación de los sitios de estudio	4
Figura 2. Correlación entre la bioaccesibilidad (método “in vitro PBET) y biodisponibilidad (pruebas “in vivo”) de plomo en suelos y residuos mineros (fuente: U.S. DDF, 2003)	20
Figura 3. Correlación entre la bioaccesibilidad (método “in vitro PBET) y biodisponibilidad (pruebas “in vivo”) de arsénico en suelos y residuos mineros (fuente: Rodríguez y Basta, 1999)	20
Figura 4. Ubicación de muestras de suelos (Smin1-Smin8) y jales (J1-J2) en la Zona Minera	22
Figura 5. Ubicación de muestras de suelos (Smet1-Smet8) y residuos metalúrgicos (R1-R3) en la Zona Metalúrgica	23
Figura 6. Ubicación de muestras de suelos (Surb1-Surb10) en la Zona Urbana	24
Figura 7. Imagen de nuestras muestras analizadas suelos para la determinación de la textura por el método de la pipeta	27
Figura 8. Analizador portátil de FRX NITTON XLt3	28
Figura 9. Fotografía del dispositivo utilizado para la determinación de la bioaccesibilidad de As y Pb de acuerdo al Apéndice Normativo “C” de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004	32
Figura 10. Fotografía del dispositivo utilizado para la determinación de la bioaccesibilidad gástrica e intestinal de As y Pb de acuerdo al método PBET propuesto por Ruby et al. (1996)	35
Figura 11. Bioaccesibilidad del As y Pb de las tres zonas de estudio, utilizando en método de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1, que solamente incluye la fase gástrica (pH = 1.5)	46
Figura 12. Bioaccesibilidad de As en las muestras de las tres zonas de estudio, utilizando el método PBET que simula las condiciones gástricas (pH = 1.3) e intestinales (pH = 7.0)	51
Figura 13. Bioaccesibilidad de Pb en las muestras de las tres zonas de estudio, utilizando el método PBET que simula las condiciones gástricas (pH = 1.3) e intestinales (pH = 7.0)	52
Figura 14. Concentraciones totales de As y Pb en las tres zonas de estudio	54
Figura 15. Concentración bioaccesible de As y Pb (mg/L) en las diferentes fases de extracción: a) Fase gástrica de la NOM-147 (pH = 1.5), b) Fase gástrica del método PBET (pH = 1.3) y c) Fase intestinal del método PBET (pH = 7.0)	58

Figura 16. Análisis MEB-EDS en muestras de la zona minera: a) Fe-As-Pb-Cu-Zn. b) Ca-Al, Si-As. c) Ba-S-As-Ca-Fe-Zn. d) Pb-S-Ca-Fe-Zn	61
Figura 17. Solubilidad del Fe asociado a diferentes fases de Fe-oxihidróxidos (Fuente: Romero, 2004)	62
Figura 18. Valores experimentales de bioaccesibilidad de Pb en la zona minera y curvas de solubilidad teórica de algunos minerales de plomo de interés (Fuente: Romero FM 2004)	64
Figura 19. Análisis MEB-EDS en muestras de la zona metalúrgica a) As-O, b) Pb-S, c) Pb-As-Zn-Cu y d) Si-Al-Ca-Pb-As	68
Figura 20. Índice de saturación (SI) de algunos arseniatos que pueden estar presentes en la zona metalúrgica (Fuente: Martínez-Jardines, 2010)	69
Figura 21. Valores experimentales de bioaccesibilidad de As y Pb en la zona metalúrgica y curvas de solubilidad teórica de algunos minerales de arsénico y plomo de interés (Fuente: Romero FM 2004)	72
Figura 22. Valores experimentales de bioaccesibilidad de Pb en la zona urbana y curvas de solubilidad teórica de algunos minerales de plomo de interés (Fuente: Romero FM 2004)	75

Tablas

Tabla 1. Promedio de concentración total (mg/kg) de algunos metales pesados en suelos urbanos de varias ciudades del mundo	8
Tabla. 2. Concentraciones de referencia totales por tipo de uso de suelos establecidos en la NOM-147- SEMARNAT/SSA1-2004	14
Tabla 3. Concentraciones de referencia solubles (CRS), establecidas en la NOM-147- SEMARNAT/SSA1-2004	16
Tabla 4.1 Resultados de pH y conductividad eléctrica (CE) de las muestras de las tres zonas de estudio	38
Tabla 4.2 Resultados de capacidad de intercambio catiónico (CIC), materia orgánica (MO) y clasificación textural de muestras seleccionadas de las de las tres zonas de estudio	38
Tabla 4.3. Concentraciones totales de arsénico (As) y plomo (Pb), y otros elementos de interés como cobre (Cu), zinc (Zn) y hierro (Fe), en las tres zonas de estudio	41
Tabla 4.4 Concentración geodisponible de arsénico (As) y plomo (Pb)	42
Tabla 4.5. Resultados de la bioaccesibilidad del As y Pb de las tres zonas de estudio, el método	

de la NOM- 147-SEMARNAT/SSA1, que solamente incluye la fase gástrica (pH = 1.5)	44
Tabla 4.6 Resultados de la bioaccesibilidad de As y Pb en suelos y jales de la Zona minera. Método que simula las condiciones gastrointestinales “PBET”	48
Tabla 4.6 Resultados de la bioaccesibilidad de As y Pb en suelos y residuos de la Zona metalúrgica. Método que simula las condiciones gastrointestinales “PBET”	49
(CONTINUACIÓN)	
Tabla 4.6 Resultados de la bioaccesibilidad de As y Pb en suelos y residuos de la Zona metalúrgica. Método que simula las condiciones gastrointestinales “PBET”	50
(CONTINUACIÓN)	
Tabla 5.1 Coeficiente de correlación entre la concentración total de As y Pb con las concentraciones bioaccesibles	59

Abreviaturas

CE	conductividad eléctrica
EPT´ s	elementos potencialmente tóxicos
°C	grados centígrados
ppm	partes por millón
mg	miligramos
L	litros
mL	mililitros
g	gramos
FRX	Fluorescencia de rayos X
PR	Potencial redox
MO	Materia orgánica
CIC	Capacidad de Intercambio catiónico
Msnm	Metro sobre el nivel del mar
Cmol/kg	Centimoles sobre kilogramo

Resumen

Un suelo se considera contaminado con elementos potencialmente tóxicos (EPT's) cuando las concentraciones totales superan las concentraciones naturales de fondo o las concentraciones genéricas de referencia, dictadas por las autoridades ambientales. Sin embargo, la comunidad científica reconoce que la concentración total de EPT's, en suelos, no es el mejor indicador del riesgo potencial que pueden representar. El hecho de que un suelo contenga una gran cantidad de algún EPT's, no implica que represente un riesgo para el ambiente y la población; ya que se requiere que estos EPT's estén en formas geodisponibles o biodisponibles, de tal manera que puedan lixiviarse y contaminar otros medios abióticos o ser absorbidos por los organismos vivos, incluyendo los humanos.

La biodisponibilidad de arsénico y metales pesados, en suelos afectados por la actividad industrial, puede determinarse a través de pruebas "in vitro" que se realizan utilizando equipos que simulen de la condiciones gástricas o gastrointestinales de humanos. A la biodisponibilidad determinada "in vitro" se le denomina bioaccesibilidad.

En este trabajo de investigación se estudiaron 30 muestras de suelos de diferentes zonas de México: a) zona minera, b) zona metalúrgica y c) zona urbana. Se determinaron las concentraciones totales, geodisponibles y bioaccesibles de arsénico (As) y plomo (Pb); además de parámetros generales como pH, conductividad eléctrica, materia orgánica, textura y capacidad de intercambio catiónico. Finalmente, se infirió la presencia de las fases sólidas que gobiernan la geodisponibilidad y bioaccesibilidad de As y Pb, a través del análisis de muestras seleccionadas utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido acoplada con espectrometría de Rayos X por energía dispersa (MEB-EDS).

Los principales resultados de este estudio indican que los suelos de la zona metalúrgica contienen las mayores concentraciones totales de As (mediana = 847 mg/kg) y Pb (mediana = 1629 mg/kg); mientras que en la zona minera la mediana de las concentraciones totales (mg/kg) fueron: As = 88 y Pb = 749. En los suelos de la zona urbana no se detectó As, y la mediana de las concentraciones totales de Pb fue relativamente baja (227 mg/kg).

No se detectaron concentraciones geodisponibles de As y Pb en las zonas minera y urbana; mientras que en la zona metalúrgica varían desde No detectables hasta valores máximos de 2.06 mg/L As y 0.77 mg/L Pb; lo que indica poca movilidad de estos contaminantes, bajo las condiciones ambientales.

La bioaccesibilidad del Pb en la fase gástrica de los suelos de la zona metalúrgica varía entre 6 y 100%; en la zona minera entre 33 y 100% y en la zona urbana entre 62 y 100%. Sin embargo, la bioaccesibilidad del Pb en la fase intestinal de los suelos de la zona metalúrgica disminuye sustancialmente hasta valores entre 0 y 18 %; y entre 0 y 29% en la zona minera. En la zona urbana, en el 80% de las muestras, la bioaccesibilidad del Pb en la fase intestinal también fue relativamente baja (0 - 16%); pero en dos muestras se determinaron valores relativamente altos de 58 y 69%. Por otro lado, la bioaccesibilidad del As en la fase gástrica varía entre 18 y 74% en los suelos de la zona metalúrgica y entre 0 y 59% en la zona minera. En la fase intestinal, la bioaccesibilidad del As varía entre 3 y 61% en la zona metalúrgica y entre 10 y 100% en la zona minera.

Considerando que la mayor absorción de los contaminantes, en el torrente sanguíneo, ocurre en el intestino y no en el estómago; los datos de la fase intestinal son más importantes para la simulación de la biodisponibilidad final de As y Pb bajo las condiciones gastrointestinales; lo que podría indicar que el riesgo a la salud humana por contacto directo con los suelos contaminados estudiados, para el caso del plomo es menos importante que para el caso del As.

En general, se puede concluir que las concentraciones geodisponibles y bioaccesible del plomo son relativamente bajas, en la mayoría de la muestras analizadas de las zonas minera, metalúrgica y urbana, debido a la precipitación de minerales, prácticamente, insolubles bajo las condiciones ambientales y gastrointestinales. En las zonas mineras y metalúrgica se infirieron fases sólidas de plomo como la galena (PbS), anglesita ($PbSO_4$) y arseniato de plomo $Pb_3(AsO_4)_2$; que son minerales secundarios asociados a los residuos mineros y metalúrgicos que son la fuente de contaminación de los suelos en ambas zonas; lo que implica una disminución sustancial del riesgo potencial que representan para el ambiente y la salud humana. Sin embargo, en la zona urbana se detectaron 2 muestras, de un total de 10, con valores altos de

bioaccesibilidad, lo que puede deberse a que la fuente de contaminación de los suelos de la zona urbana son las emisiones históricas de los vehículos que en el pasado utilizaban gasolina con plomo en forma de tetraetilo de plomo ($(C_2H_5)_4Pb$), que al depositarse en los suelos pudieron alterarse a óxidos de plomo, que son fases sólidas relativamente solubles bajo las condiciones intestinales.

En el caso del As en los suelos de la zona metalúrgica, en el 36% de las muestras analizadas, la bioaccesibilidad en la fase intestinal es relativamente alta, lo que se puede explicar debido a la presencia del mineral denominado arsenolita (As_2O_3), que es un mineral relativamente soluble bajo las condiciones de pH neutro del intestino ($K_{psAs_2O_3} = 10^{-2.8}$), y que ha sido reportada en los residuos metalúrgicos que es la fuente de contaminación de los suelos de esta zona.

En los suelos de la zona minera, en el 100% de las muestras la bioaccesibilidad del As en la fase intestinal es relativamente alta. En esta zona, la principal fuente de contaminación de los suelos son los jales donde se identificó que el As está asociado, preferentemente, a partículas de Fe-oxihidróxidos, que son minerales estables bajo las condiciones de pH neutro del intestino, lo que no explicaría la alta bioaccesibilidad del As determinada en la fase intestinal de los suelos de esta zona. Sin embargo, algunos autores han reportado que la presencia de componentes orgánicos podría aumentar la bioaccesibilidad del As.

Los componentes orgánicos utilizados para simular las condiciones gastrointestinales compiten con los aniones del As por los sitios activos de adsorción, por lo que subsecuente aumenta su bioaccesibilidad; lo que podría explicar el fenómeno observado en los suelos estudiados de la zona minera.

1. Introducción

En todo el mundo, actualmente han aumentado los casos, documentados y reportados, de contaminación de suelos, tanto en áreas urbanas como industriales y rurales. La contaminación del suelo es reconocida actualmente como un problema de salud pública a nivel mundial, ya que éstos pueden representar un riesgo para la salud humana y para los ecosistemas en general. Dentro de los contaminantes tóxicos prioritarios en suelos, señalados en la normatividad ambiental mexicana¹ y por diferentes agencias ambientales extranjeras como EPA-USA² y ATSDR³, están el arsénico y plomo, que son elementos químicos de naturaleza tóxica, a los que no se les conoce alguna función vital y que además pueden causar efectos adversos a la salud de los humanos. En la literatura internacional ha sido ampliamente documentado que la exposición al plomo es la causa de afectaciones negativas en la capacidad de aprendizaje de la población infantil y que la exposición al arsénico es causa de diferentes tipos de cáncer e incluso la muerte.

El manejo inadecuado de los residuos generados por la industria minero-metalúrgico es una de las principales fuentes antropogénicas de arsénico y plomo (Davis et al., 1996; Ettler et al. 2007). Adicionalmente, en las zonas urbanas donde no hay desarrollo de actividades industriales, la principal fuente de plomo y otros metales pesados es el uso histórico de gasolina con plomo (Morton et al., 2009).

Para el reconocimiento de la contaminación de suelos causada por EPT, se utilizan como niveles de referencia las concentraciones de EPT que ocurren naturalmente (valores de fondo) en la zona donde se ubica el área de estudio. La comunidad científica reconoce que para el establecimiento de niveles de referencia, que sirvan para identificar y manejar suelos contaminados, es necesario determinar los valores de fondo naturales de los EPT en la región donde se ubique el área de estudio (Hamon et al., 2004, Navas et al., 2002). Sin embargo, es muy común que para la identificación de suelos contaminados se recurra a los denominados

¹ Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

² Environmental Protection Agency, USA

³ Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA.

“niveles genéricos de referencia”, reportados por las diferentes agencias ambientales de cada país⁴.

Es importante señalar que tanto los “niveles genéricos de referencia” como los “valores de fondo naturales” están basados en la determinación de la concentración total⁵ de EPT’s, por lo que su principal función es servir de comparación para identificar los sitios afectados. La concentración total de EPT’s en suelos no es la mejor indicadora del peligro potencial que éstos pueden representar (Traina y Laprache, 1999, Aguilar et al., 2004). El que un suelo contenga una gran cantidad de algún EPT, no implica que represente un peligro para el ambiente y la población; ya que se requiere que estos EPT estén en formas geodisponible o biodisponible. Por lo antes expuesto, para realizar una evaluación ambiental en suelos contaminados, adicionalmente a la concentración total de EPT’s, es necesario comprender la forma en que éstos están presentes en los suelos evaluados, especialmente en cuanto a la geodisponibilidad y biodisponibilidad.

La concentración geodisponible de EPT’s en suelos constituye un excelente indicador para evaluar el peligro que representan estas especies para el ambiente; ya que es la fracción de la concentración total que se puede liberar bajo las condiciones ambientales y en consecuencia transportarse para contaminar cuerpos de aguas superficiales y subterráneas (SEMARNAT, 2004) que muchas veces constituyen fuentes de abastecimiento para la población. Por otro lado, la concentración biodisponible de EPT’s en suelos constituye un excelente indicador para evaluar el peligro que éstos representan para la salud de los seres vivos, ya que es la fracción de la concentración total que puede desorberse, disolverse o disociarse de la matriz del suelo, de manera que esté disponible para la absorción por la flora y la fauna terrestre (Schoof., 2003)

La concentración biodisponible de arsénico y metales pesados, en suelos afectados por la actividad industrial, puede determinarse utilizando pruebas “in vivo” (implica el uso de animales) y pruebas “vitro” que se realizan utilizando equipos que simulen de la condiciones

⁴ En México, los “niveles genéricos de referencia” se indican en la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, se establecen los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por los siguientes elementos potencialmente tóxicos: arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.

⁵ Por concentración total de EPT en suelos se entiende el contenido neto de EPT, para lo cual los suelos se someten a un ataque de digestión bajo condiciones extremas de acidez, presión y temperatura hasta cambiar su estado sólido a líquido, para proceder a su análisis químico.

gastrointestinales de humanos. A la biodisponibilidad determinada "in vitro" se le denomina bioaccesibilidad (Ruby et al., 1993).

Es importante señalar que la geodisponibilidad y biodisponibilidad/bioaccesibilidad del As y Pb en suelos depende de la fase sólida a la que estén asociados. Estas fases sólidas son a menudo diferentes física y químicamente en función de su origen (fuente de contaminación) y condiciones ambientales (Davis et al., 1994). Por ejemplo, en zonas donde se ha desarrollado históricamente actividades mineras y metalúrgicas, el As y Pb pueden estar asociados a fases sólidas que son poco solubles, lo que explica la muy baja geodisponibilidad y biodisponibilidad/bioaccesibilidad reportada para estos contaminantes en suelos afectados por la industria minera y metalúrgica (Ruby et al., 1996; Bruce et al., 2007; Romero et al., 2008)

Con el objetivo de realizar un estudio comparativo de la contaminación de suelos con As y Pb, utilizando los conceptos de concentraciones totales, geodisponible y bioaccesible, en zonas con diferentes condiciones ambientales y donde el origen (fuente de contaminación) de estos EPT's, también es diferente, se seleccionaron tres zonas de México: urbana, minera y metalúrgica.

La zona urbana corresponde a la Ciudad de México, donde se ha reportado que la fuente de contaminación de los suelos se relaciona con las emisiones de vehículos y el uso histórico de gasolina con plomo. En la zona minera, la contaminación de suelos está asociada a la dispersión de jales que provienen de la explotación de un yacimiento mineral de sulfuros metálicos, en el norte de México, y que han estado sujetos a procesos de intemperismo bajo condiciones ambientales, lo que ha derivado en la oxidación gradual de estos residuos mineros. Finalmente, en la zona metalúrgica, localizada en el centro de México, la contaminación del suelo se debe a la dispersión de residuos que provienen de un proceso pirometalúrgico, donde los concentrados de minerales con valor comercial fueron tratados bajo condiciones extremas de oxidación y altas temperaturas (< 1200°C).

2. Antecedentes

2.1. Descripción de los sitios de estudio

Los sitios de estudio corresponden a tres zonas ubicadas en el norte, centro y sur de la República Mexicana e identificadas, respectivamente, como Zona Minera (**Zmin**), Zona Metalúrgica (**Zmet**) y Zona Urbana (**Zurb**).

Estos tres sitios de estudio se caracterizan por:

- a) La fuente de contaminación, de los elementos potencialmente tóxicos de los suelos evaluados para cada uno de los sitios es diferente.
- b) En cada uno de los sitios las condiciones ambientales son diferentes



Figura 1. Ubicación de los sitios de estudio

2.1.1 Zona Minera (*Zmin*)

La zona minera de estudio (*Zmin*) se localiza en la parte sur del estado de Chihuahua y aproximadamente a 210 km al sur de la capital del estado. Esta *Zmin* incluye parte de un municipio del sur de Chihuahua que tiene población de 68,630 personas.

Geomorfológicamente, la *Zmin* se ubica dentro de la Provincia Mesa Central del Norte, caracterizada por ser una gran superficie desértica en la que emergen aislados bloques montañosos, separados por amplias llanuras, las cuales presentan poco declive (CNA, 2002)

Las rocas que afloran en la región van desde el Mesozoico hasta el Cuaternario. El Mesozoico está representado por rocas sedimentarias como calizas, pizarras, lutitas y cuarcitas, así como por algunos intrusivos de naturaleza intermedia. El Terciario está representado por rocas volcánicas (flujos, tobas y brechas riolíticas, andesíticas y basálticas), en las sierras y mesetas y por conglomerados generalmente calcáreos o derrames basálticos en las planicies y lomeríos. El Cuaternario está representado por depósitos aluviales (CNA, 2002).

El clima predominante en la zona es semiárido. La precipitación anual promedio es de 491.4 mm y la temperatura promedio anual es de 17.3°C.

En esta zona, la actividad minera estuvo dedicada por más de 100 años a la extracción y beneficio de minerales sulfurados de zinc, plomo, plata y oro; y durante sus actividades generó residuos de granulometría fina denominados jales que se almacenaron en el sitio. Actualmente no se realizan actividades mineras en la zona.

Los jales que se generan en el proceso de concentración de minerales sulfurados de plomo, plata, zinc y cobre, generalmente contienen sulfuros metálicos residuales como la pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS) que son la fuente de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) como arsénico (As), cadmio (Cd), plomo (Pb), cobre (Cu), zinc (Zn), hierro (Fe), etc. (Gutiérrez et al., 2007).

Estos residuos, al estar sujetos a la dispersión hídrica y eólica, pueden constituir un peligro para el entorno, ya que son una fuente importante de contaminación de suelos en las inmediaciones del sitio donde están depositados, y aún a grandes distancias de los mismos (Jung, 2001; Navarro et al., 2008; Ongley et al., 2007; Sultan, 2007; Razo et al., 2004).

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, no se encontraron estudios que reporten la situación ambiental de esta **Zmin** de estudio.

2.1.2 Zona Metalúrgica (**Zmet**)

La Zona Metalúrgica de estudio (**Zmet**) se localiza en la parte oeste del estado de San Luis Potosí; donde, desde 1925 operaron tres plantas metalúrgicas que producían cobre, arsénico y plomo. Cuando se iniciaron las operaciones en este sitio, no había núcleos poblacionales alrededor de estas plantas metalúrgicas; pero con el tiempo, los alrededores se fueron poblando; de tal manera que actualmente, existe un área residencial, al este de las hoy inactivas plantas metalúrgicas, que tiene una población de 8,800 habitantes (Gutiérrez et al., 2005).

Geomorfológicamente, esta **Zmet** se localiza en la cuenca de San Luis Potosí (SLP), que es una cuenca cerrada. En la mayor parte de la cuenca se distingue una extensa planicie central alargada de sur a norte que conforma el denominado Valle de San Luis Potosí. Hacia el este, la cuenca está limitada por las sierras de San Pedro y Álvarez; mientras que hacia el oeste está limitado por las sierras San Miguelito.

La columna estratigráfica de la Cuenca de SLP está conformada, en orden ascendente, por:

- i) La secuencia de rocas sedimentarias del Cretácico, que conforman las sierras San Pedro y Álvarez.
- ii) La secuencia de rocas volcánicas del Terciario, que conforman la Sierra San Miguelito.
- iii) Sedimentos del Cuaternario, que están rellenando el denominado Valle de San Luis Potosí.

El clima predominante de la zona es seco y muy seco. La temperatura media anual reportada asciende a 17.6 °C, y la precipitación pluvial asciende a 360 mm anuales.

Para la obtención de los metales refinados con valor comercial (Cu, As y Pb), en esta **Zmet** se llevó a cabo un proceso piro metalúrgico que consistió en someter a condiciones oxidantes controladas a los concentrados de sulfuros metálicos de Cu, As y Pb en hornos con temperaturas entre 1000 y 1300 °C.

Más de un siglo de actividades industriales en este Complejo Metalúrgico derivó en la generación de residuos, cuya dispersión provocó y en la afectación del terreno superficial con elementos potencialmente tóxicos, principalmente arsénico y plomo (Gutiérrez et al., 2005; Gutiérrez et al., 2007).

Estudios realizados en la zona indican que los suelos contaminados con arsénico y plomo en los alrededores de esta **Zmet** de estudio pueden representar un riesgo a la salud (Calderón et al., 2001; Carrizales et al., 2006; Díaz Barriga et al., 1993).

2.1.3 Zona Urbana (Zurb)

La Zona Urbana de estudio (**Zurb**) se localiza en el área metropolitana de la Ciudad de México que es una de las zonas urbanas más densamente pobladas del mundo con 20 millones de habitantes en un área de 4700 km² (Morton et al., 2009).

Geomorfológicamente, la **Zurb** se ubica dentro de la denominada Cuenca de México, que es una altiplanicie lacustre, con una altura promedio de 2,240 msnm, ocupa una porción central de la Faja Volcánica Transmexicana.

La cuenca está constituida principalmente por sedimentos lacustres, aluviales, fluviales y volcano-sedimentarios (flujos piroclásticos, depósitos de caída y lahares), generando materiales de granulometría variada (gravas, arenas, limos y arcillas). Al estar ubicada en el

centro de una zona volcánica, cuyas erupciones ocurridas en distintas fases, han formado acumulaciones de lavas, tobas y brechas de diferente composición.

El tipo de clima varía de seco (diciembre-mayo) a lluvioso (junio-noviembre) con valores promedio anual de temperatura y precipitaciones de 16°C y 660 mm, respectivamente. La zona norte concentra el sector industrial, además de una alta densidad poblacional; 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, principalmente.

Morton et al., (2009) reportan que los suelos de la Ciudad de México, al igual que otras ciudades del mundo, están contaminados por la presencia de metales pesados, entre los que destaca el Pb (Tabla 1). Estos autores indican que la principal fuente de Pb en México D.F. son las emisiones vehiculares debido al uso histórico de gasolina con plomo.

Elemento	México D.F.	Bangkok	Hamburgo	Madrid	Oslo	Palermo	London	Hong Kong
Cu	100.8	41.7	146.6	71.7	123	63	73	24.8
Pb	140.5	47.8	168	161	180	202	294	93.4
Zn	306.7	118	516	210	412	138	183	93.9

Tabla 1. Promedio de concentración total (mg/kg) de algunos metales pesados en suelos urbanos de varias ciudades del mundo (Fuente: Morton-Bermea et al., 2009)

Es importante aclarar, que los estudios realizados en la **Zurb** no permiten evaluar el riesgo potencial al ambiente y a la salud humana, asociado a la presencia de plomo en los suelos de la ciudad de México.

2.2 Características de los EPT'S de interés en este estudio: As y Pb

2.2.1 Arsénico (As)

El arsénico es un elemento natural ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Sin embargo, concentraciones de arsénico en suelos por encima de los niveles naturales (contaminación de suelos) se relacionan, principalmente con las actividades minero-metalúrgicas y agrícolas, debido al uso de pesticidas que contienen este elemento. También debido a su uso en tratamientos de maderas y de curtido de pieles (Gerente et al, 2010; Wang y Mulligan, 2005; Lin y Puls; 2000, y Ruby, 1999).

En las zonas minero-metalúrgicas, el arsénico se encuentra, principalmente en forma de minerales como la arsenopirita (FeAsS), enargita (Cu_3AsS_4) o como impureza de la pirita (FeS_2). Adicionalmente, en zonas metalúrgicas se ha reportado arsénico en forma de arsenolita (As_2O_3) y arseniato-sulfato de plomo ($\text{Pb}_3\text{K}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)$) (Romero et al., 2010).

Las formas de arsénico asociado a la agricultura son arseniatos de plomo ($\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$) y calcio ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$) y pentóxido de arsénico (As_2O_5); mientras que los arseniatos de cobre ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$) es la forma común asociada al tratamiento de madera y disulfuro de arsénico (As_2S_2) en las operaciones de curtido de pieles.

Cuando los compuestos de arsénico se disocian, el arsénico, en la disolución de los poros del suelo y cuerpos de agua, se presenta principalmente como arseniato (As (V)) y arsenito (As (III)). En condiciones oxidantes predomina la especie As (V), que en función del pH y Eh puede existir en forma de H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , y AsO_4^{3-} . Y bajo condiciones reductoras predomina la especie As (III) que en función del pH y Eh puede existir en forma H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- y HAsO_3^{2-} (Manning and Goldberg, 1997, Sadiq, 1997). La especie de As(III) es más tóxica que la especie As (V) (Cullen et al., 1989) y adicionalmente es más móvil bajo las condiciones típicas de pH (cercano al neutro) de la mayoría de los suelos y cuerpos de agua, ya que el As (III) desde valores de pH ácidos hasta pH = 9.2, forma una molécula eléctricamente neutra (H_3AsO_3), que es menos retenida, en la mayoría de las superficies minerales, en comparación con las especies de As (V) que tienen cargas negativas en un amplio intervalo de pH (Brewster, 1992).

De acuerdo a la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) de los Estados Unidos de América¹, la exposición al arsénico puede causar diversos efectos negativos a la salud humana entre las que se puede listar: irritación gastrointestinal, lesiones vasculares, anemia y un grupo variado de enfermedades de la piel. Así mismo, varios estudios han demostrado que la ingestión de arsénico inorgánico puede aumentar el riesgo de cáncer de la piel y de cáncer del hígado, la vejiga y los pulmones. La inhalación de arsénico inorgánico puede aumentar el riesgo de cáncer del pulmón. La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos de América ha determinado que el arsénico es un elemento reconocido como carcinogénico en seres humanos.

2.2.2 Plomo (Pb)

El plomo es conocido como uno de los metales pesados más tóxicos, que se encuentra de manera natural en la corteza terrestre, pero una buena parte de su presencia en el medio ambiente se debe a actividades minero-metalúrgicas, a su uso histórico en pinturas y gasolinas, baterías, así como a diversas actividades comerciales como su uso en cables, aleaciones para soldaduras, municiones, etc.

Generalmente se encuentra combinado con otros dos o más elementos formando compuestos de plomo como galena (PbS), anglesita (PbSO₄), cerusita (PbCO₃) y litargirio (Pb₃O₄). La galena (PbS) se encuentra preferentemente en los residuos de zonas minero-metalúrgicas.

Adicionalmente, en los sitios de plantas metalúrgicas de fundición, los minerales de plomo pueden ser encapsulados dentro de otros granos del suelo, como el cuarzo, lo que limita su biodisponibilidad. Además, los minerales de plomo están a menudo presente dentro de la matriz de las escorias de fundición y otros materiales de desecho pirometalúrgico. En cambio, la cerusita (PbCO₃) y anglesita (PbSO₄) se encuentran comúnmente en las fases minerales en los suelos, ya que se pueden producir por deficiencia en los procesos pirometalúrgicos, pero con mayor frecuencia, son el resultado de las reacciones de precipitación en el suelo. La formación de PbSO₄ se ve

¹ http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts2.pdf

favorecida en suelos ácidos, mientras que la precipitación de PbCO_3 se favorece en suelos alcalinos (Ruby, 1999).

Por otro lado, el plomo elemental puede estar presente en baterías, cables, municiones y en las aleaciones de plomo-estaño (soldaduras) (Heaton 1940, Olson et al. 1975 y Mulroy et al. 1998). Las partículas de plomo elemental que se depositan en los suelos forman rápidamente partículas de óxido de plomo que son altamente biodisponibles (Ruby et al., 1999). El compuesto más común de Pb derivado de las pinturas es el litargirio (red lead) que es un óxido de plomo Pb_3O_4 . En cambio en los ácidos de las baterías la forma común de plomo es sulfato de plomo (PbSO_4).

El plomo orgánico en forma de tetraetilo de plomo y tetrametilo de plomo se usaron en México, y en otros países del mundo, como aditivos para aumentar el octanaje de la gasolina. Sin embargo, su uso se discontinuó gradualmente y el uso del plomo en gasolina para motores de vehículos se prohibió a partir de 1988. Sin embargo, el tetraetilo de plomo aun se puede usar en gasolina para aviones. Cuando las formas orgánicas del plomo (principalmente tetraetilo y tetrametilo) se depositan en los suelos debido a los derrames de gasolina, el plomo orgánico degrada a plomo inorgánico (Pb^{2+}), con la degradación de los hidrocarburos de gasolina (Mulroy et al. 1998).

Una vez que el plomo llega al suelo, se adhiere fuertemente a partículas en el suelo y permanece en la capa superior del suelo; ya que puede ser sorbido fuertemente por el humus, óxidos metálicos y arcillas, o precipitar como sulfuros y sulfatos que son insolubles a valores de pH ácidos o como carbonatos u óxidos metálicos insolubles a valores de pH alcalinos (Olson et al. 1975). Es por esta razón que los usos del plomo en el pasado, por ejemplo en la gasolina con plomo, y en pinturas han tenido un impacto tan importante en la cantidad de plomo que se encuentra en el suelo.

Este comportamiento químico del plomo en el suelo es lo que explica que su movilización desde partículas en el suelo al agua subterránea sea improbable a menos que la lluvia que caiga al suelo sea ácida. La movilización del plomo en el suelo dependerá del tipo de sal de plomo y de las características físicas y químicas del suelo.

En caso de exposición oral el plomo, la extensión y porcentaje de la absorción gastrointestinal están influenciados por las características fisiológicas del individuo expuesto y las características fisicoquímicas del medio ingerido (tamaño de partícula, especiación y solubilidad). El plomo que logra ser absorbido se distribuye ampliamente en el torrente sanguíneo y en tejido suaves, después de ello, se redistribuye, acumulándose en hueso. La absorción gastrointestinal del plomo es mayor en los niños que en los adultos. La intoxicación con plomo puede producir efectos cardiovasculares, hemáticos y neurológicos particularmente en niños. Los huesos son el depósito principal del plomo, sin embargo aun no hay suficiente información sobre los efectos del plomo en ellos y su mecanismo de acción. Los efectos renales se presentan con niveles de plomo relativamente altos en la sangre (Blake et al. 1983).

2.3. Estudios de suelos contaminados con arsénico y plomo

Para el reconocimiento de la afectación causada por EPT's, en un determinado receptor, se utilizan como niveles de referencia las concentraciones de EPT's que ocurren naturalmente (valores de fondo naturales) en la zona donde se ubica el área de estudio. Para el caso de los suelos, la comunidad científica reconoce que para el establecimiento de niveles de referencia, que sirvan para identificar y manejar suelos contaminados, es necesario determinar los valores de fondo naturales de los EPT's en la región donde se ubique el área de estudio (Hamon et al., 2004, Navas et al., 2002).

Sin embargo, es muy común que para la identificación de suelos contaminados se recurra a los denominados “niveles genéricos de referencia”, los cuales han sido estimados con base en el riesgo ecológico y a la salud humana asumiendo el 100% de disponibilidad de los contaminantes en los suelos evaluados.

Por otro lado, tanto los niveles genéricos de referencia como los valores de fondo están basados en la determinación de la concentración total de los contaminantes, por lo que su principal función es servir de comparación para identificar los sitios afectados.

La concentración total de EPT's en suelos no es el mejor indicador del peligro potencial que pueden representar estas especies (Traina and Laproche, 1999, Aguilar et al., 2004). El que un suelo contenga una gran cantidad de algún EPT's, no implica que represente un peligro para el

ambiente y la población; ya que se requiere que estos EPT's estén en formas disponibles para que puedan lixiviarse y contaminar otros medios abióticos o para ser absorbidos por los organismos vivos del suelo.

En marzo de 2007 fue publicada en el Diario Oficial de Norma Oficial Mexicana (NOM-147-Semarnat/SSA1-2004), que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados con elementos potencialmente tóxicos como el arsénico y plomo.

La NOM 147, señala que para identificar y delimitar los suelos contaminados hay que determinar las concentraciones totales de EPT's en el suelo evaluado y estas se comparan con los valores de referencia que pueden ser: 1) los valores genéricos de referencia indicados en esta misma norma ó 2) los valores de fondo naturales de la zona de estudio.

Los valores genéricos de referencia señalados en la NOM-147- Semarnat /SSA1-2004, son los límites de EPT's permisibles que implican un riesgo aceptable para suelos de diferente uso. Estas concentraciones límites (Tabla 2) fueron calculadas considerando condiciones conservadoras.

Una vez identificados los suelos contaminados se procede a obtener datos para calcular las concentraciones específicas de remediación, considerando las características propias del sitio y las formas en que los EPT's estén presentes en los suelos evaluados, especialmente en cuanto a la disponibilidad para que puedan lixiviarse y contaminar otros medios abióticos o para ser absorbidos por los organismos vivos del suelo.

Tabla. 2. Concentraciones de referencia totales por tipo de uso de suelos establecidos en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Contaminante	Uso agrícola/residencial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)
Arsénico	22	260
Bario	5400	67000
Berilio	150	1900
Cadmio	37	450
Cromo hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel (sales solubles)	1600	20000
Plata	390	5100
Plomo	400	800
Selenio	390	5100
Talio	5.2	67
Vanadio	78	1000

Cuando hay población humana expuesta, hay que valorar el riesgo a la salud, para lo cual es necesario determinar la biodisponibilidad de los EPT, que es un concepto que se discute con detalle en la sección 2.4 de este trabajo.

La biodisponibilidad de arsénico y metales pesados, en suelos afectados por la actividad industrial, puede determinarse utilizando pruebas “in vivo” (implica el uso de animales) y pruebas “vitro” que se realizan utilizando equipos que simulen de las condiciones gastrointestinales de humanos.

En la literatura se han reportado diferentes métodos para determinar la biodisponibilidad “in vitro” a la cual se le denomina bioaccesibilidad (Bruce et al., 2007 y Ruby et al., 1996,).

La NOM-147 señala un método para la determinación de la bioaccesibilidad que solamente considera la fase gástrica (pH =1.5). Sin embargo, uno de los métodos reportado en la literatura especializada propone, el método de extracción que simula las condiciones gástricas e intestinales de los humanos, propuesto por Ruby et al. (1993) y que se conoce como método PBET (Physiologically based extraction test) por sus sigla en inglés. Este método ha sido utilizado con éxito para determinar la biodisponibilidad de elementos tóxicos, como el plomo y arsénico, en suelos impactados por la industria minero-metalúrgica (Ruby et al., 1996, Bruce et al., 2007).

De acuerdo a los criterios de la NOM-147, una vez obtenida la bioaccesibilidad en las muestras de suelos; las concentraciones específicas de remediación se calculan con siguiente fórmula:

$$CE_T = \frac{CR_T}{BA} \quad \dots \textcircled{1}$$

CE_T = concentración específica con base en riesgo a la salud (mg/kg)

CR_T = concentración de referencia total señalada (mg/kg)

BA = factor de bioaccesibilidad

Cuando no hay población humana expuesta, se puede llevar a cabo una evaluación de riesgo ambiental para aquellos elementos que contaminan el suelo o medir la fracción soluble o concentración geodisponible, que es un concepto que se discute con detalle en la sección 2.4 de este trabajo.

De acuerdo al texto de la NOM-147, “estas concentraciones solubles tienen como fundamento científico el que la fracción geodisponible, que en este documento se le denomina “soluble”, corresponde a iones solubles y/o partículas de tamaño pequeño (<0,45 micrómetros), que pueden moverse a través de los poros del suelo y subsuelo, y representar un riesgo potencial para los cuerpos de agua y por lo tanto al medio ambiente”.

En el caso en que las concentraciones solubles del suelo estudiado superen las concentraciones de referencia solubles (Tabla 3); la concentración específica (límite de remediación) se determina aplicando la siguiente fórmula:

$$CE_s = CR_s + CF_s \quad \dots \quad \textcircled{2}$$

CE_s = concentración específica con base en la fracción soluble

CR_s = concentración de referencia soluble señalada en el Cuadro 3.3

CF_s = concentración soluble en las muestras de fondo

La concentración soluble se determina de acuerdo a la metodología descrita en el apéndice normativo “B”, que en síntesis consiste en determinar la concentración de los contaminantes en extractos obtenidos a través de suspensiones de las muestras sólidas homogenizadas con agua en equilibrio con la atmósfera (relación sólido: agua 1:20 p/v); las cuales se agitan durante 18 horas y se filtran con membrana de 0.45µm; de tal manera que se determina tanto los iones solubles como las partículas finas de diámetro inferior a 0.45µm, que estarían disponibles para su movilización y transporte para contaminar otros medios abióticos.

Tabla 3. Concentraciones de referencia solubles (CRS), establecidos en la NOM-147- SEMARNAT/SSA1-2004.

Contaminante	Concentración (mg/L)
Arsénico	0.5
Bario	10000
Berilio	0.122
Cadmio	0.1
Mercurio	0.2
Níquel (sales solubles)	1100
Plata	0.5
Plomo	0.5
Selenio	0.1
Talio	0.02
Vanadio	0.16

2.2. Conceptos de geodisponibilidad y biodisponibilidad

El principal problema ambiental de los suelos contaminados es que cuando la magnitud de la contaminación supera su capacidad de amortiguamiento, pueden representar un peligro para los cuerpos de agua y la atmosfera local produciendo efectos negativos en los mismos o en los organismos que interacciona en estos medios.

Sin embargo, para que los EPT's en los suelos contaminados representen un riesgo ecológico o a la salud humana es necesario que se encuentren en formas disponibles de tal manera que puedan lixivarse y contaminar otros medios abióticos o para ser absorbidos por los organismos vivos del suelo; lo que implica la introducción de los conceptos de geodisponibilidad y biodisponibilidad.

La concentración geodisponible es la fracción de la concentración total de un contaminante en el suelos evaluado, que está disponible para lixivarse y a moverse para la contaminar otros medios abióticos como cuerpos de aguas, suelo, subsuelo y sedimento (NOM 147, 2007).

La concentración biodisponible es la fracción de la concentración total que puede desorberse, disolverse o disociarse de la matriz del suelo, de manera que esté disponible para la absorción por la flora y la fauna terrestre (US-DDF, 2003).

La toxicidad de los EPT's depende de la biodisponibilidad de éstos, la que a su vez está determinada por la geodisponibilidad de las fases solidas a las que están asociadas estos EPT's.

La geodisponibilidad de los EPT's en los suelos es un proceso de dos etapas:

- A) Ocurren fenómenos geoquímicos que inmovilizan a los EPT's en la matriz del suelo o bien que los liberan a la disolución de poro.
- B) Transporte de los EPT's solubles de la disolución de poro o en forma particulada (coloides y nano partículas)

Para determinar la geodisponibilidad se han propuesto las pruebas de extracción estandarizadas. Entre las pruebas estandarizadas están: a) “Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP: US-EPA Method 1311) que equivale a NOM-053-ECL-1993, b) “Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP: US-EPA Method 1312) y c) “Standard test method for shake extraction of solid waste with water. (ASTM D 3987 – 85) las cuales han sido diseñadas para valorar la movilidad de los EPT en suelos

El método de la US-EPA 1311 (que equivale a la prueba normada en México: NOM-053-ECOL-1993) fue diseñado para simular escenarios donde los residuos entran en contacto con ácidos orgánicos provenientes de un relleno sanitario. La prueba utiliza una mezcla de ácido acético/acetato como extractante a un pH = 4.93. Esta prueba produce resultados poco confiables en suelos contaminados con EPT's, ya que al utilizar ácidos orgánicos (ácido acético) por un lado sobrevalora la disponibilidad de elementos como el plomo y por otro lado subvalora la disponibilidad de otros elementos como el arsénico.

El método 1312 utiliza como extractante una disolución de ácido sulfúrico/ácido nítrico a un pH de 4.2 ó 5.0 (posibles precipitaciones ácidas al este del río Mississippi (pH = 4.2) y oeste del mismo río (pH = 5.0). Este método intenta simular el comportamiento de los desechos bajo escenarios de contacto de los suelos contaminados con lluvias ácidas.

El método ASTM 3987 – 85 utiliza como extractante agua en equilibrio con la atmósfera. Este método pretende que el pH final del extractante refleje la interacción del mismo con la capacidad amortiguadora del suelo contaminado, que representa el escenario bajo el cual, los residuos o suelos contaminados entran en contacto con agua de lluvia. Es importante señalar que este es el método indicado en la Norma Oficial Mexicana NOM-147- Semarnat /SSA1-2004. para determinar la geodisponibilidad de EPT's en suelos

La biodisponibilidad de los EPT's en suelos se determina en experimentos utilizando animales “in vivo”, lo que requiere de grandes inversiones de tiempo y dinero (Basta et al. 2000; U.S.DDF, 2003): por lo que se han desarrollado métodos “in vitro” para determinar la biodisponibilidad. A la biodisponibilidad determinada “in vitro” se le denomina bioaccesibilidad (Ruby et al., 1993)

La bioaccesibilidad consiste en determinar la disponibilidad de los EPT en extractos que simulen los jugos gástricos o gastrointestinales de humanos. Se han propuesto varios métodos para determinar la bioaccesibilidad.

- a) Prueba SBRC (por las siglas en inglés de “consorcio de investigación sobre solubilidad y biodisponibilidad”) para determinar la bioaccesibilidad de arsénico, plomo, cadmio y níquel. Esta prueba consiste en la extracción de los contaminantes solamente en la fase gástrica, pH=1.5 (Drexler y Brattin, 2007). Es importante señalar que este es el método indicado en la Norma Oficial Mexicana NOM-147-Semarnat/SSA1-2004, para determinar la bioaccesibilidad de EPT’s en suelos contaminados.
- b) Prueba secuencial, propuesta para determinar la bioaccesibilidad del arsénico y plomo en suelos considerando tanto la fase gástrica como la intestinal de humanos. Los métodos secuenciales “in vitro” actualmente disponibles (Rubí, 1996; Medlin, 1997; Rodríguez, 1999) fueron diseñados bajo condiciones gastrointestinales pediátricas y que simulen condiciones de ayuno, es decir, condiciones extremas de riesgo en salud

Aunque los métodos “in vitro” se ha enfocado primordialmente sobre la determinación oral de arsénico y plomo, los resultados de la prueba pueden ser extrapolados para otros metales (U.S. DDF, 2003). La fracción de la concentración total de plomo, arsénico u otro elemento que se disuelve en el estómago e intestino representa la fracción bioaccesible, es decir que está disponible para la absorción (Ruby et al.1999). Es importante enfatizar que los metales se disponibilizan en el estómago, pero la absorción ocurre preferentemente en el intestino.

Se ha encontrado una correlación positiva alta entre la bioaccesibilidad del plomo y arsénico en la fase gástrica e intestinal y la biodisponibilidad determinada “in vivo” (Ruby et al. 1996; 1999; Rodríguez and Basta, 1999; U.S. DDF, 2003; Drexler, 2007).

En la correlación ($r^2 = 0.89$) encontrada en las investigaciones de Ruby et al. (1996) se observa que los valores de bioaccesibilidad en la fase gástrica son de 10 a 15 veces menores a los datos de biodisponibilidad determinados “in vivo” (Figura 2). Sin embargo, y aunque la correlación entre la bioaccesibilidad de plomo en la fase intestinal (pH neutro) y los datos de

biodisponibilidad (“in vivo”) sea menor ($r^2 = 0.76$), estos valores son mas similares entre si, por lo que se considera que la bioaccesibilidad de la fase intestinal es la mejor que predice la biodisponibilidad del plomo.

Para el caso del arsénico la mejor correlación se ha encontrado entre bioaccesibilidad en la fase intestinal y la biodisponibilidad determinada “in vivo” ($r^2 = 0.75$). En esta correlación encontrada en las investigaciones de Rodríguez y Basta (1999) se observa que los valores de bioaccesibilidad en la fase gástrica se correlacionan 1 a 1 con los datos de biodisponibilidad determinados “in vivo” (Figura 3).

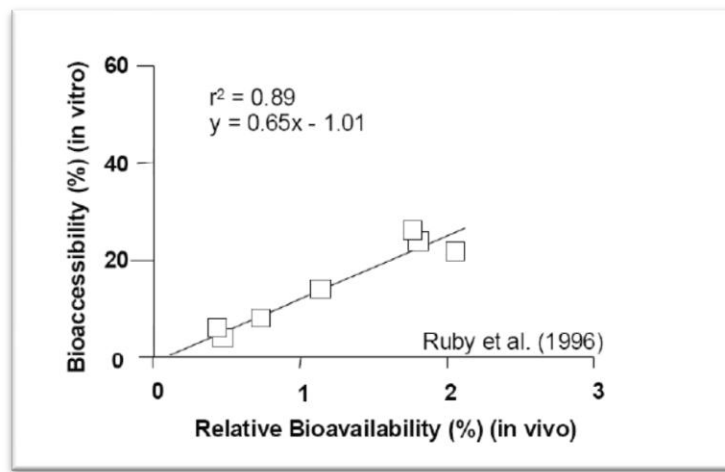


Figura 2. Correlación entre la bioaccesibilidad (método “in vitro PBET) y biodisponibilidad (pruebas “in vivo”) de plomo en suelos y residuos mineros (fuente: U.S. DDF, 2003)

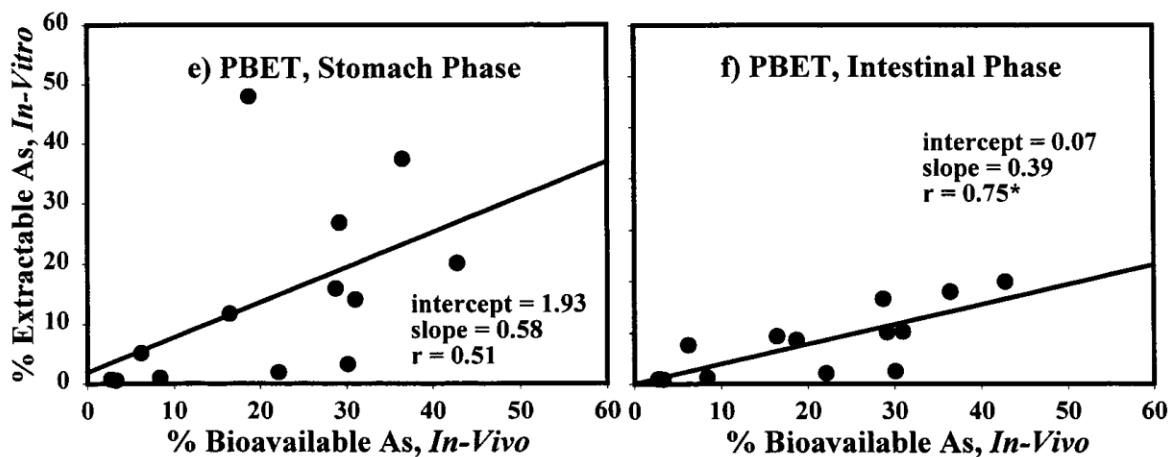


Figura 3. Correlación entre la bioaccesibilidad (método “in vitro PBET) y biodisponibilidad (pruebas “in vivo”) de arsénico en suelos y residuos mineros (Fuente: Rodríguez y Basta, 1999)

Objetivos

- Valor la geodisponibilidad y bioaccesibilidad (in vitro) de As y Pb en los suelos de las tres zonas de México con condiciones ambientales diferentes; Urbana, Minera y Metalúrgica, y evaluar el riesgo a la salud humana y el riesgo al ambiente.
- Estudiar la bioaccesibilidad por medio de dos modelos que involucran; fase gástrica (NOM147) y fase gastrointestinal (PBET).
- Comparar la bioaccesibilidad del As y Pb en las tres zonas para poder inferir que población podrá tener mayor riesgo a la salud.
- Determinar las fases sólidas que controlan la geodisponibilidad y biodisponibilidad del As y Pb en las muestras de suelo analizadas de las tres zonas de estudio.

3. Metodología

3.1 Muestreo

Se colectaron un total de 31 muestras distribuidas de la siguiente forma: 10 muestras en la zona minera, 11 muestras en la zona metalúrgica y 10 muestras en la zona urbana. Todas las muestras de suelo fueron superficiales 5 – 10 cm de profundidad.

Zona minera: 10 muestras

Se colectaron 8 muestras de suelo superficial ubicadas en el poblado y 2 muestras de jales superficiales, cuya dispersión puede haber afectado los suelos del poblado (Figura 4)

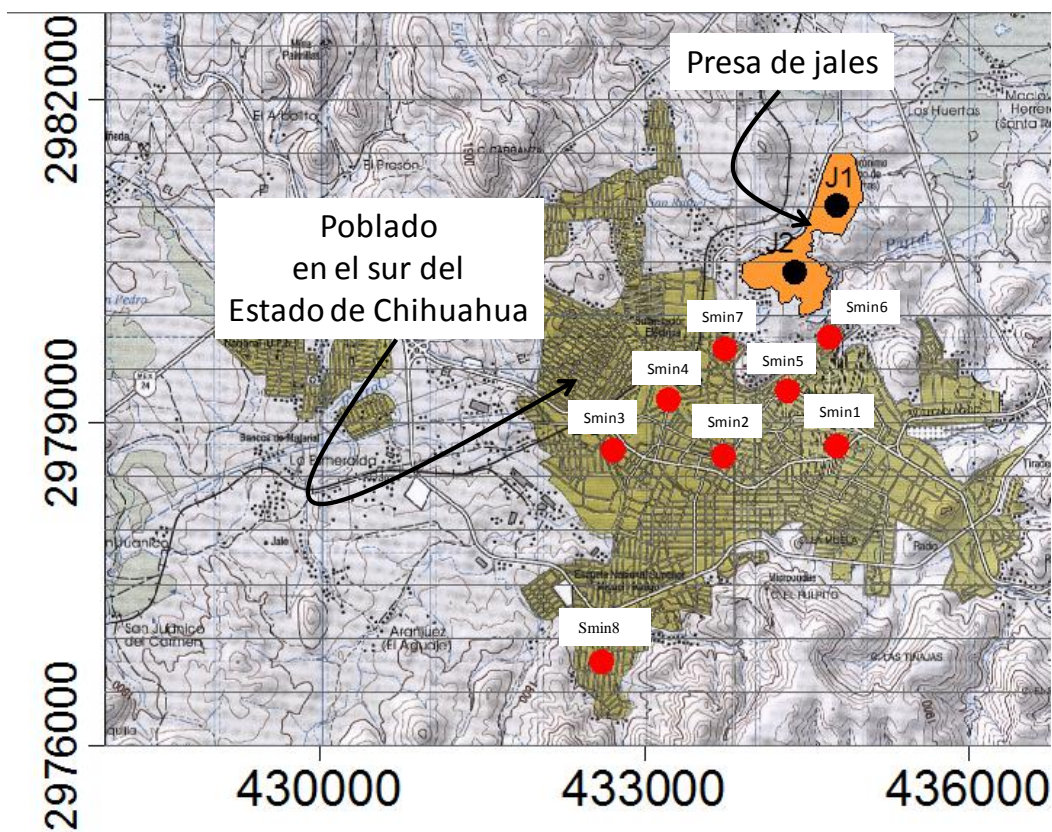


Figura 4. Ubicación de muestras de suelos (Smin1-Smin8) y jales (J1-J2) en la Zona Minera

Zona Metalúrgica: 10 muestras

Se colectaron 8 muestras de suelo de uso industrial y 3 muestras de residuos metalúrgicos superficiales (Figura 5), cuya dispersión puede haber afectado los suelos del sitio.

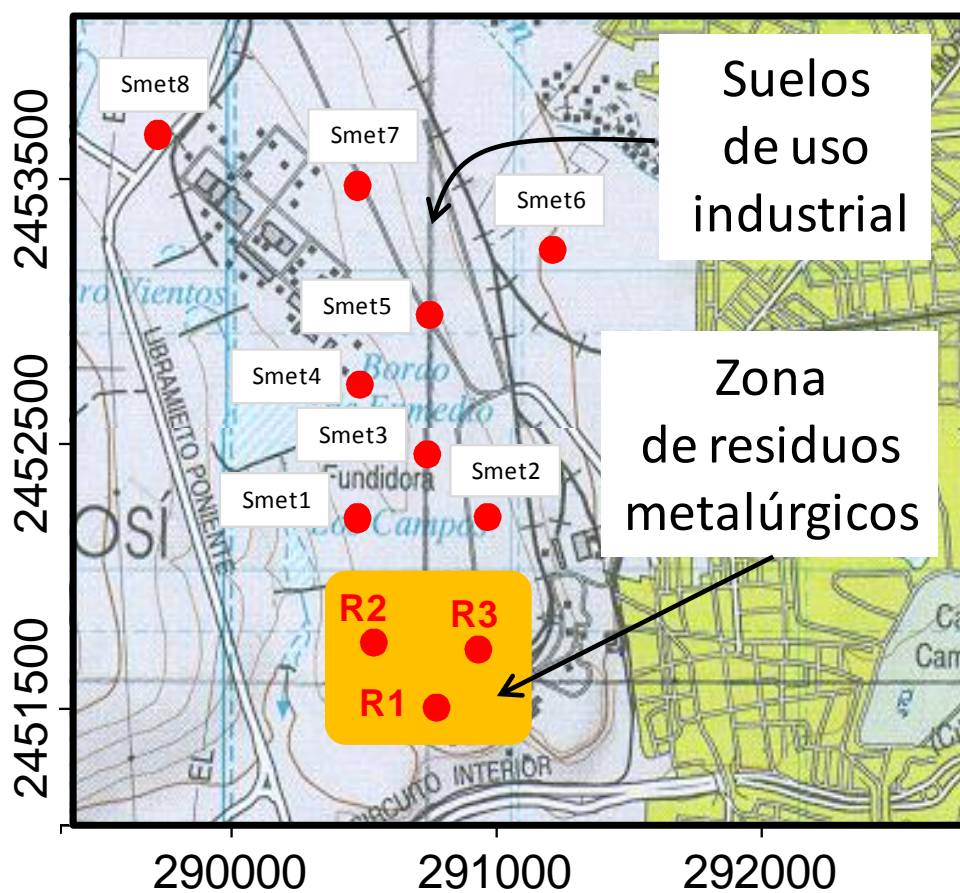


Figura 5. Ubicación de muestras de suelos (Smet1-Smet8) y residuos metalúrgicos (R1-R3) en la Zona Metalúrgica

Zona Urbana: 10 muestras

Se colectaron 10 muestras de suelo superficial en la parte norte y centro de la zona urbana (Figura 6), que es donde se concentra el sector industrial y mayor flujo vehicular de acuerdo a lo reportado por Morton-Bermea et al. (2009).

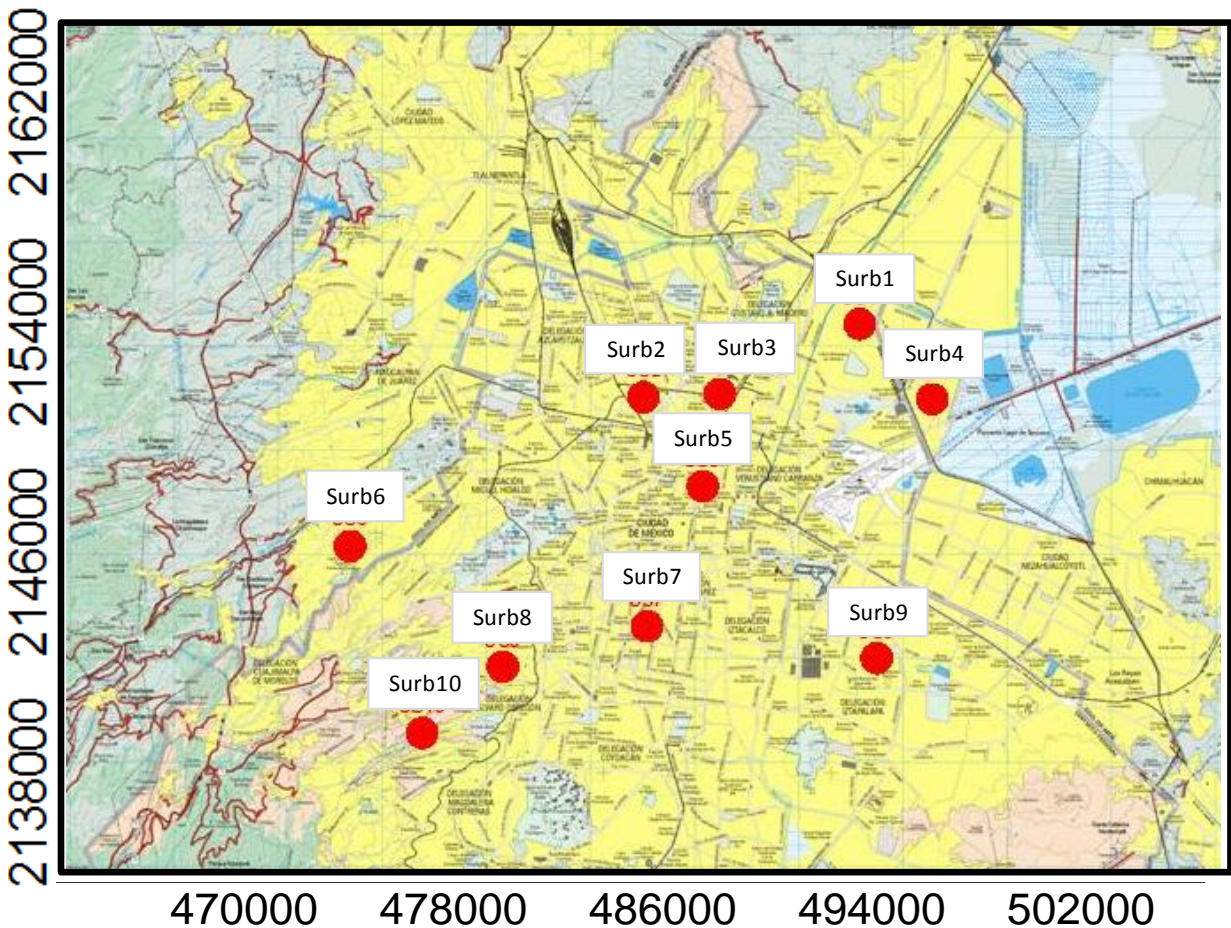


Figura 6. Ubicación de muestras de suelos (Surb1-Surb10) en la Zona Urbana

3.2 Pruebas y análisis de laboratorio

Las pruebas y análisis de laboratorio se realizaron en los siguientes laboratorios de la Universidad Nacional Autónoma de México: Laboratorio de Geoquímica Ambiental, Instituto de Geología, Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente, Facultad de Química, Laboratorio de Edafología Ambiental, Instituto de Geología y Laboratorio de Física del Suelo, de Geología.

La descripción detallada de los materiales, reactivos y equipos de análisis se especifican en el apéndice A de este trabajo de investigación.

3.2.1 Preparación de muestras y parámetros generales

Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, se disgregaron, se tamizaron con malla de 2 mm de apertura, se cuartearon y homogenizaron. Para determinar el pH y la conductividad eléctrica (CE) se prepararon suspensiones de las muestras homogenizadas en una relación sólido: agua de 1: 20 (5 g de suelos y 100 ml de agua destilada). En el caso del pH, las suspensiones se agitaron durante 30 minutos, de acuerdo al método 9045C de la US-EPA (1995), y para las lecturas se utilizó un potenciómetro BECKMAN modelo Φ -720. Para la determinación de la CE, las suspensiones se agitaron durante 1 hora, de acuerdo al método descrito en SSSA Book Series No. 5 parte III (1996), y para las lecturas se utilizó un conductímetro CORNING 441.

En muestras seleccionadas se determinaron otros parámetros generales como MO, CIC y textura.

a) Materia orgánica

La determinación de la materia orgánica en los suelos se realizó través del contenido de carbono orgánico mediante el método de EPA-600/4-82-055; que se basa en la extracción de carbono orgánico del suelo por medio de la reducción del anión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), y se determina con la concentración de Cr (VI) del dicromato no reducido (Fassbender, 1980), para las lecturas se ocupó un espectrofotómetro UV- Visible HP8452A con una longitud de onda de 590 μm (Se lee a esta longitud de onda por que el Cr (III) forma un complejo con la difenilcarbazida).

El porcentaje de Cromo (VI) se determinó con la ecuación de regresión de la curva de calibración, determinada previamente, a partir de la curva de de calibración de dicromato de potasio con concentraciones de 1 ppm,- 5 ppm, y leerlos a la misma longitud de onda.

El porcentaje de Cr (VI) reducido y por lo tanto el porcentaje de carbono orgánico oxidado se calculó de acuerdo a lo siguiente.

$$\text{Cr}^{6+} (\mu\text{g} / \text{mL}) = \text{Abs. M} \times [\text{P}] / \text{Abs. P}$$

Abs. M = Absorbancia de la muestra

Abs. P = Absorbancia del patrón

[P] = Concentración del patrón de cromo en ($\mu\text{g} / \text{mL}$)

Luego el contenido de carbono orgánico del suelo puede expresarse como porcentaje de materia orgánica multiplicando el % de carbono por el factor 1,72. Este factor de "Van Bemmelen" se basa en la hipótesis que la materia orgánica del suelo tiene 0,58 % de carbono.

b) Textura

Método de la pipeta

Este método cuantifica las partículas minerales del suelo en forma gravimétrica, y se considera el método más exacto en la determinación granulométrica.

Para ello fue necesario pesar 20 g de muestra de suelo seco y tamizarlo por malla 2 mm de abertura (malla 10), para después realizar la destrucción de los carbonatos, sales solubles, materia orgánica y óxidos de hierro/manganeso por medio de la metodología descrita en el Manual de procedimientos analíticos del Departamento de Edafología (Instituto de Geología UNAM).

Posteriormente se realizó la separación de las fracciones (arena, limo y arcilla) (Ver Figura 7) tal y como se describe en el mismo Manual de procedimientos analíticos del Departamento de Edafología.

El peso de la muestra tratada se utilizó como base para calcular las fracciones de las partículas.

El peso total seco puede ser expresado como: $W_t = W_s + W_p + W_r$, donde:

W_t = Peso total de la muestra tratada

W_s = Peso seco a 105°C de las arenas

W_p = Peso seco a 105°C corregido de las muestras de suelo pipeteadas

W_r = Peso seco a 105°C corregido de limo y arcilla residual

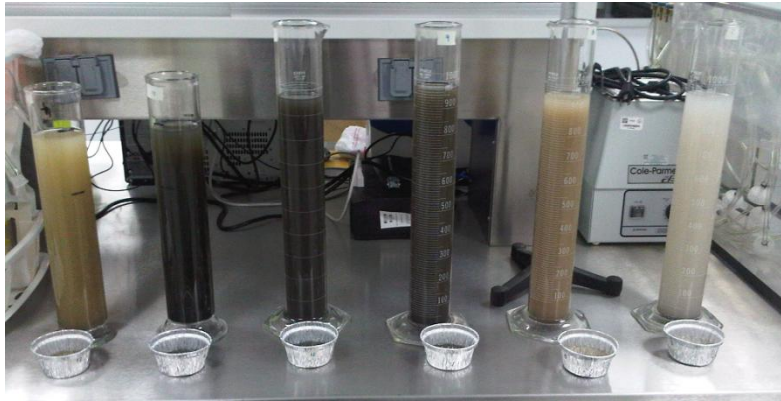


Figura 7. Imagen de nuestras muestras analizadas suelos para la determinación de la textura por el método de la pipeta.

c) Capacidad de intercambio catiónico

La mayoría de los métodos para determinar capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), se basan en la saturación de las posiciones de intercambio del material a analizar, con un catión seleccionado exprefeso, y mediante métodos adecuados, su posterior desplazamiento y cuantificación.

Las disoluciones amortiguadoras más frecuentes usadas para la extracción son: acetato de amonio 1 N, pH= 7; acetato de sodio 1 N pH=8.2 y cloruro de bario 0.5 N + trietanolamina a 0.2 N. Esta última disolución es utilizada únicamente en suelos ácidos y cuando se requiere determinar la CIC y la cantidad de hidrógeno intercambiable. Para este trabajo se utilizó una disolución de acetato de amonio 1 N, pH 7.

Se pesaron 4 g de suelo y se colocaron en un tubo de centrifuga de 50 mL, se añadieron 30 ml de acetato de amonio, se colocaron los tubos en el agitador mecánico durante 5 minutos y se centrifugaron hasta que el supernadante se mostro claro (a 2500 rpm), después se decantó el líquido y se realizaron las diluciones del líquido 1:1, 1:10 y 1:100.

Finalmente se determinó la concentraciones de los cationes de Ca^{2+} y Mg^{2+} por absorción atómica y de K^+ y Na^+ por flamometría (Ortiz, Sánchez y Gutiérrez, 2001).

3.2.2 Concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos de interés: arsénico (As) y plomo (Pb) y otros metales pesados comunes en zonas mineras y metalúrgicas (Cd, Cu, Fe y Zn)

Las concentraciones totales de As, Pb, Cd, Cu, Fe y Zn se determinaron por Fluorescencia de Rayos X, utilizando un analizador portátil NITTON XLt3 de Thermo Scientific (Figura 8), previa molienda de las muestras homogenizadas en mortero de óxido de zirconio, de acuerdo al método estandarizado US-EPA 6200¹

Controles de calidad de los análisis de concentración total

El control de calidad de los análisis utilizando el analizador portátil incluyó el análisis de blancos, material de referencia (exactitud) y duplicados (precisión).

Un blanco fue analizado cada 5 muestras de los suelos estudiados y la concentración de los elementos analizados fue inferior al límite de detección. Los límites de detección (LD) en mg/kg fueron: As = 10 mg/kg, Pb = 7 mg/kg, Cd = 22 mg/kg, Cu = 26 mg/kg, Zn = 60 mg/kg y Fe = 0.01%.



Figura 8. Analizador portátil de FRX NITTON XLt3

¹ Method 6200: "Field portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment". Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846). <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6200.pdf>

Exactitud en los análisis

Para verificar este parámetro se determinó la concentración de los elementos estudiados en muestras internacionales certificadas: NIST 2711, Montana Soil y RTS 3; Sulphide ore Mill Tailing.

Se determinaron las concentraciones de estos estándares certificados y se compararon con los valores certificados reportados. El valor de exactitud fue determinado a través de las siguientes fórmulas:

$$\%Error = \frac{\text{Valor certificado} - \text{Valor determinado}}{\text{Valor certificado}} \times 100$$

$$\%Exactitud = 100 - \%Error$$

Los resultados indican una exactitud de la técnica de análisis que varía entre 92 y 99%, lo cual muestra un grado de exactitud analíticamente aceptable.

Precisión en los análisis

Para valorar la precisión de los análisis, al 100% de las muestras se les determinó la concentración total de EPT por triplicado y se calculó el Coeficiente de Variación a través de la siguiente fórmula:

$$\%CV = \frac{\text{Desviación estándar}}{\text{Media}} \times 100$$

Los resultados indican valores de Coeficiente de Variabilidad (%CV) entre 1 y 20%, los cuales indican un grado de precisión analíticamente aceptable.

3.2.3 Concentración geodisponible de arsénico y plomo

La concentración geodisponible de arsénico y plomo en las muestras de suelos se determinó de acuerdo a la metodología descrita en el apéndice B.2.3 de la NOM-147: Extracción de solubles con agua en equilibrio con CO₂, que consiste en:

- a) Preparar suspensiones de los suelos homogenizados con agua en equilibrio con CO₂ (pH = 5.5 ± 0.2) en una relación 1 : 20
- b) Agitar durante 18.0 horas ± 0.25
- c) Separar la fase sólida del extracto mediante la centrifugación y filtración con membrana de 0.45 µm
- d) Determinar la concentración geodisponible de los EPT de interés

Las concentraciones geodisponibles de As y Pb se determinaron utilizando la técnica indicada en la NOM-147: Espectroscopía de Emisión Atómica Inductivamente Acoplada a Plasma (ICP-AES) siguiendo el procedimiento general descrito en el Apéndice B.4 de la NOM-147.

3.2.4 Concentraciones bioaccesibles de arsénico y plomo

A) Método que simula la fase gástrica (estomacal) señalado en la NOM- 147- SEMARNAT/SSA1

La determinación de concentración bioaccesible (NOM-147) de EPT's en muestras de suelo de acuerdo al Apéndice Normativo "C" de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004; consiste en:

1. Preparar las muestras de suelo:

Las muestras de suelo se secan en una estufa a una temperatura < 40°C y se tamizan a < 250 µm. Se usa la fracción del tamaño de < 250 µm porque ese tamaño de partícula es representativo de la que se adhiere en las manos de los niños.

2. Determinar la concentración total de As y Pb en las muestras tamizadas (diámetro < 250 μm), a la que se denomina “concentración en sólido (mg/kg) y que se usa para el cálculo de la bioaccesibilidad (NOM-147) de acuerdo a la fórmula 1.

La concentración total de As y Pb se determinaron utilizando la técnica de Fluorescencia de Rayos X, utilizando un analizador portátil NITTON XLt3 de Thermo Scientific.

3. Preparar la disolución de extracción que simula fase gástrica: En 1.9 L de agua destilada, agregar 60,06 g de glicina (base libre, Ultra Sigma o equivalente). Poner la mezcla en un baño de agua a 37°C hasta que el fluido de extracción alcance 37°C. Agregar HCl (12,1N) hasta que la solución alcance un valor de $\text{pH} = 1.50 + 0.05$. Llevar la disolución a un volumen final de 2 L (0.4 M glicina).
4. Preparar la suspensión de disolución de extracción con el suelo contaminado: Medir 100 ± 0.5 mL de la solución de extracción y transferir a un frasco de boca ancha HDPE de 125 mL y agregar 1.00 ± 0.05 g del suelo tamizado a <250 μm .
5. Agitar la suspensión: poner los frascos con la suspensión en el extractor (Figura 9) y rotar con vueltas completas de 30 ± 2 rpm por una hora.
6. Tomar directamente el extracto de los frascos con una jeringa de 20 mL desechable equipada con filtros de acetato de celulosa de 0.45- μm y guardar las muestras filtradas en un refrigerador a 4°C hasta que se analicen.
7. Determinar la concentración de As y Pb en el extracto a la que se denomina “concentración del extracto in vitro, mg/L; que se usa para el cálculo de la bioaccesibilidad (NOM-147) de acuerdo a la fórmula 1.

La concentración de As y Pb en el extracto se determinó utilizando la técnica indicada en la NOM-147: por medio de Espectroscopia de Emisión Atómica Inductivamente Acoplada a Plasma (ICP-AES), y una longitud de onda de lectura para el As (189.0 nm) y para el Pb (261.4 nm).

8. Calcular la Bioaccesibilidad (NOM-147) de As y Pb, que se calcula utilizando la fórmula siguiente:

$$\text{Bioaccesibilidad (NOM-147)} = \frac{\text{Concentración del extracto in vitro, mg/L} \times 0,1 \text{ L}}{\text{Concentración en sólido, mg/kg} \times 0,001 \text{ kg}}$$



Figura 9. Fotografía del dispositivo utilizado para la determinación de la bioaccesibilidad de As y Pb de acuerdo al Apéndice Normativo “C” de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

B) Método que simula las condiciones gastrointestinales

Como ya se mencionó, uno de los métodos reportados en la literatura especializada como más completo para determinar la bioaccesibilidad del As y Pb en suelos, es el método de extracción secuencial que simula las condiciones gástricas e intestinales de humanos, propuesto por Ruby et al. (1993, 1996) y que se conoce como método PBET (Physiologically based extraction test) por sus siglas en inglés.

La determinación de concentración bioaccesible de EPT's en muestras de suelo de acuerdo al método PBET consiste en:

Preparación de la muestras de suelos

- Las muestras de suelo se secan en estufa a una temperatura $< 40^{\circ}\text{C}$ y se tamizan a $< 250\ \mu\text{m}$. Se usa la fracción del tamaño de $< 250\ \mu\text{m}$ porque es el tamaño de partícula representativo de la que se adhiere en las manos de los niños y que pueden ser ingeridas.

- Determinar la concentración total de As y Pb en las muestras tamizadas (diámetro < 250 μm), a la que se denomina “concentración en sólido (mg/kg) y que se usa para el cálculo de la bioaccesibilidad gástrica e intestinal de acuerdo a las fórmulas 2 y 3

La concentración total de As y Pb se determinaron utilizando la técnica de Fluorescencia de Rayos X, utilizando un analizador portátil NITTON XLt3 de Thermo Scientific.

Simulación de la bioaccesibilidad bajo condiciones gástricas

- Preparación del fluido gástrico sintético

En 1 litro de agua desionizada disolver 1.25 g de pepsina, 0.5 ml de ácido cítrico, 0.5 ml de ácido málico, 0.42 ml de ácido láctico y 0.5 ml de ácido acético. Ajustar el pH con HCl 12 N hasta valores de pH = 1.3

- En un reactor (embudos de separación) poner 150 ml del fluido gástrico sintético y 1.5 g del suelo tamizado a <250 μm .
- Cada muestra se sumerge en baño de agua a una temperatura controlada de 37°C y burbujear argón (1 L/min) para remover el oxígeno disuelto.
- Después de 1 hora de agitación de las muestras con flujo de argón (Figura 8), extraer una alícuota de 10 ml y filtrar con membrana de 0.45 μm . Determinar la concentración de As y Pb en el extracto gástrico a la que se denomina “concentración del extracto gástrico in vitro, mg/L; que se usa para el cálculo de la bioaccesibilidad gástrica de acuerdo a la fórmula (2).
- La concentración de As y Pb en el extracto se determinó por medio de la Espectroscopia de Emisión Atómica Inductivamente Acoplada a Plasma (ICP-AES), y una longitud de onda de lectura fue para el As (189.0 nm) y para el Pb (261.4 nm).

- Calcular la Bioaccesibilidad gástrica de As y Pb que se calcula utilizando la fórmula (2) siguiente :

$$\text{Bioaccesibilidad gástrica} = \frac{\text{Concentración del extracto gástrico in vitro, mg/L} \times 0,1 \text{ L}}{\text{Concentración en sólido, mg/kg} \times 0,001 \text{ kg}}$$

Simulación de la bioaccesibilidad bajo condiciones intestinales

- Para simular las condiciones intestinales, la mezcla suelo/fluido gástrico fue neutralizada hasta valores de pH = 7, agregando NaHCO₃.
- Una vez que el pH alcanzó el valor de 7.0, se agregaron 260 mg de sales biliares porcinas y 75 mg de pancreatina porcina.
- Esta nueva mezcla se agita durante 3 horas mediante flujo de argón (Figura 10). Se extrae una alícuota de 10 ml y se filtra con una membrana de 0.45 µm. Se determina la concentración de As y Pb en el extracto intestinal a la que se denomina “concentración del extracto intestinal in vitro, mg/L; que se usa para el cálculo de la bioaccesibilidad intestinal de acuerdo a la fórmula (2).
- La concentración de As y Pb en el extracto se determinó por medio de la Espectroscopia de Emisión Atómica Inductivamente Acoplada a Plasma (ICP-AES), y una longitud de onda de lectura fue para el As (189.0 nm) y para el Pb (261.4 nm).
- Se calcula la Bioaccesibilidad intestinal de As y Pb bajo condiciones intestinales, utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Bioaccesibilidad intestinal} = \frac{\text{Concentración del extracto intestinal in vitro, mg/L} \times 0,1 \text{ L}}{\text{Concentración en sólido, mg/kg} \times 0,001 \text{ kg}}$$



Figura 10. Fotografía del dispositivo utilizado para la determinación de la bioaccesibilidad gástrica e intestinal de As y Pb de acuerdo al método PBET propuesto por Ruby et al. (1996)

3.2.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido acoplada con espectrometría de Rayos X por energía dispersa (MEB-EDS)

En muestras seleccionadas, se realizaron análisis utilizando la técnica de MEB-EDS, con el fin de inferir las fases sólidas a las cuales están asociadas los elementos tóxicos de interés (As y Pb).

Con el fin de tener mayores probabilidades de encontrar partículas que contengan los elementos tóxicos de interés, las muestras se tamizaron para lograr concentrar las partículas finas ($\varnothing < 40 \mu\text{m}$), ya que ha sido reportado que los elementos tóxicos como el As y Pb, por lo general están asociadas a las partículas más finas (Romero et al., 2007). En estas muestras se les identificaron partículas que contienen As y Pb, principalmente, se tomaron microfotografías y se obtuvieron los espectros respectivos que permiten una valoración semicuantitativa del contenido de los elementos químicos.

4. Resultados

4.1 Parámetros generales

En las tablas 4. y 4.2 se muestran los resultados de pH, conductividad eléctrica (CE), materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y la clasificación textural, de las muestras de las tres zonas de estudio.

Tabla 4.1 Resultados de pH y conductividad eléctrica (CE) de las muestras de las tres zonas de estudio.

Zona Minera			Zona Metalúrgica			Zona Urbana		
Muestra	pH	CE (µs/cm)	MUESTRA	pH	CE (µs/cm)	Muestra	pH	CE (µs/cm)
Suelos			Suelos			mg/kg		
Smin1	7.7	200	Smet1	6.3	206	Surb1	5.5	149
Smin2	7.6	333	Smet2	7.3	570	Surb2	6.1	185
Smin3	7.9	230	Smet3	7.0	33	Surb3	7.6	13
Smin4	7.9	128	Smet4	7.2	272	Surb4	7.0	320
Smin5	7.7	254	Smet5	8	19	Surb5	7.8	22
Smin6	7.8	205	Smet6	7.8	144	Surb6	7.2	27
Smin7	7.4	404	Smet7	8.3	27	Surb7	7.5	52
Smin8	5.8	185	Smet8	8	682	Surb8	7.6	17
Mínimo	5.8	128	Mínimo	6.3	19	Surb9	7.4	42
Máximo	7.9	185	Máximo	8.3	682	Surb10	7.5	13
Jales			Residuos (ppm)			Mínimo	5.5	13
J1	7.0	545	R1	5.6	65	Máximo	7.8	320
J2	6.3	380	R2	3.1	3590			
			R3	6.4	689			

Tabla 4.2 Resultados de capacidad de intercambio catiónico (CIC), materia orgánica (MO) y clasificación textural de muestras seleccionadas de las de las tres zonas de estudio.

Zona Minera				Zona Metalúrgica				Zona Urbana			
Muestra	CIC	MO	Clase Textural	Muestra	CIC	MO	Clase textural	Muestra	CIC	MO	Clase textural
	cmol/kg	%			cmol/kg	%			cmol/kg	%	
Smin2	57	7.2	Franco arcillosa	Smet2	11	4.4	Franco arenoso	Surb2	8.9	6	Franco arenoso
Smin4	5.5	8.5	Franco arenosa	Smet4	1.5	0.8	Arenoso Franco	Surb4	9.2	7.9	Franco arenoso
Smin6	21.5	6.5	Franco arcillo arenosa	Smet8	1.5	1.3	Franco Arcillo arenoso	Surb7	9.6	14	Franco arenoso
J1	7.3	1	Franco arenosa	R2	12	0.8	Franco Arcillo arenoso				
				R3	11.8	0.7	Areno Franco				

A) Zona Minera

En la zona minera, más de 100 años de extracción y beneficio de minerales sulfurados de zinc, plomo, plata y oro; derivó en la generación de residuos de granulometría fina denominados jales que se almacenaron en el sitio y que constituye una fuente puntual de contaminación de los suelos del entorno.

Los valores pH en las muestras de jales (J1 y J2) varían entre 6.3 y 7.0, lo que indica que en estos jales no hay generación de drenaje ácido. Los valores de conductividad eléctrica (CE) en estos residuos mineros varían entre 380 y 545 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

En las muestras de suelo (Smin1 – Smin8), los valores de pH varían entre 5.8 y 7.9 y los de CE, entre 128 y 185 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Los valores de conductividad eléctrica (CE) de las muestras de suelos son más bajas que las determinadas en las muestras de jales; pero son inferiores a las determinadas en muestras de suelos naturales (CE = 46 $\mu\text{S}/\text{cm}$) no afectadas con jales y reportados en otras zonas mineras por Gutiérrez et al. (2007). Por lo que este parámetro puede ser un indicador indirecto del diferente grado de afectación de los suelos de la zona minera debido a la dispersión de los jales de la zona.

La capacidad de intercambio catiónico CIC de los jales es relativamente baja (CIC = 7.3 cmol/kg); lo que corresponde a la textura franco arenosa determinada en estos residuos. En los suelos de la zona minera, los mayores valores de CIC (CIC = 21.5 y 57 cmol/kg) corresponden a muestras con texturas franco arcillosa; mientras que en la muestra de suelo son CIC relativamente baja (CIC = 5.5 cmol/kg), se determinó una textura franco arenosa.

En cuanto al contenido de materia orgánica (MO) hay una marcada diferencia entre los jales y suelos de estudio. El contenido de materia orgánica en los jales es relativamente bajo (MO = 1.0%) en comparación con el determinado en los suelos (MO = 6.5 – 8.5 %)

B) Zona Metalúrgica

Más de un siglo de actividades industriales en la zona metalúrgica de estudio derivó en la generación de residuos metalúrgicos, que son una fuente puntual de contaminación de los suelos del entorno.

Los valores pH para las muestras de residuos metalúrgicos (R1-R3) varían entre 3.1 y 6.4 lo que indica que estas muestras son ácidas y moderadamente ácidas; mientras que los valores de conductividad eléctrica (CE) varían entre 650 y 3520 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Es importante notar que la mayor CE corresponde a la muestra (R2) que tiene el pH más ácido.

En las muestras de suelos (Smet1 – Smet8), de la zona metalúrgica, los valores de pH varían entre 6.3 y 8.0 y los de CE, entre 19 y 682 $\mu\text{s}/\text{cm}$. El amplio intervalo de los valores de CE parece indicar diferente grado de afectación debido a la dispersión de los residuos metalúrgicos.

La capacidad de intercambio catiónico CIC de los residuos y suelos de la zona metalúrgica varía de muy baja (CIC = 1.5 cmol/kg) a baja (CIC = 12 cmol/kg), lo que corresponde a la textura franco arenosa y franco arcillo arenosa de estos materiales. Con excepción de una muestra de suelo (Smet2, MO = 4%), el contenido de materia orgánica también es bajo y varía entre 0.7 y 1.3%.

C) Zona Urbana

En la zona urbana no se han identificado depósitos de residuos como fuente puntual de contaminación. La afectación de los suelos tiene su origen en las emisiones vehiculares debido al uso histórico de gasolina con plomo (Morton et al., 2009).

Los valores pH para la mayoría de las muestras de suelos de la zona urbana (Surb1–Surb10) indica que las condiciones prevalecientes son prácticamente neutras (pH= 6.1–7.8), con excepción de la muestra s1 que tienen un pH ligeramente ácido (pH = 5.5).

Los valores de conductividad eléctrica (CE) varían entre 13 y 320 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Al igual que en las otras dos zonas de estudio, el amplio intervalo de los valores de CE parece indicar diferente grado de afectación debido al uso histórico de gasolina con plomo.

La capacidad de intercambio catiónico CIC de los suelos de la Zona urbana que se puede calificar como baja (CIC = 8.9 – 9.6 cmol/kg), lo que corresponde a la textura franco arenosa de estos materiales. En cambio, el contenido de materia orgánica es relativamente alto (MO = 6 – 14 %) y comparable con los suelos de la zona minera.

4.2 Concentración total de arsénico (As) y plomo (Pb) y otros elementos de interés

En la tabla 4.3 se presentan las concentraciones totales de los elementos de interés (As y Pb) y otros metales como el Cu, Zn y Fe, que denominamos genéricamente elementos potencialmente tóxicos (EPT).

Las mayores concentraciones totales de los EPT's analizados corresponden a las muestra de residuos metalúrgicos (As= 3390 - 31580 mg/kg, Pb= 5539 - 30124 mg/kg, Cu= 2073 - 67300 mg/kg, Zn= 4532 - 31541 mg/kg y Fe= 1.58 – 5,28%) y residuos mineros (As= 110 - 762 mg/kg, Pb= 1759 - 7281 mg/kg, Cu= 167 - 858 mg/kg, Zn= 2448 – 4264 mg/kg y Fe= 1.89 - 3.60 %).

En lo que respecta a los suelos, en general se observa que las concentraciones de estos EPT's en las tres zonas de estudio desciende en el siguiente orden: zona metalúrgica > zona minera > zona urbana. Sin embargo, es importante resaltar que el arsénico no fue detectado en los suelos de la zona urbana.

Tabla 4.3. Concentraciones totales de arsénico (As) y plomo (Pb), y otros elementos de interés como cobre (Cu), zinc (Zn) y hierro (Fe), en las tres zonas de estudio

Zona Minera					
Muestra	As	Pb	Cu	Zn	Fe
mg/kg					%
Suelos					
Smin1	32	307	55	389	2.32
Smin2	119	676	120	1175	2.62
Smin3	67	696	92	1109	2.02
Smin4	104	534	104	933	2.33
Smin5	66	588	78	808	2.29
Smin6	145	1796	746	2983	2.27
Smin7	97	695	120	1477	2.64
Smin8	77	697	142	1078	2.67
Mínimo	32	307	55	389	2.02
Máximo	145	1796	746	2983	2.67
Jales					
J1	762	7281	858	2448	3.6
J2	110	1759	167	4264	1.89

Zona Metalúrgica					
Muestra	As	Pb	Cu	Zn	Fe
mg/kg					%
Suelos					
Smet1	497	711	326	899	1.30
Smet2	3785	5558	1925	3457	2.00
Smet3	1811	2619	541	711	1.71
Smet4	665	3690	4377	12537	4.04
Smet5	214	582	664	7743	1.76
Smet6	281	549	318	1605	1.56
Smet7	121	316	204	1452	1.16
Smet8	146	510	543	15608	1.66
Smet9	104	124	45	243	1.07
Mínimo	104	124	45	243	1.07
Máximo	3785	5558	4377	15608	4.04
Residuos					
R1	17204	30124	67300	15608	1.58
R2	31580	9985	2073	31541	3.52
R3	3390	5539	23773	4542	5.28

Zona Urbana					
Muestra	As	Pb	Cu	Zn	Fe
mg/kg					%
Suelos					
Surb1	<LD	196	93	482	2.44
Surb2	<LD	233	74	231	2.63
Surb3	<LD	89	64	249	2.92
Surb4	<LD	<LD	40	76	2.75
Surb5	<LD	66	51	201	3.47
Surb6	<LD	310	146	359	2.57
Surb7	<LD	658	227	537	2.47
Surb8	<LD	86	113	362	2.40
Surb9	<LD	66	58	159	2.30
Surb10	<LD	547	116	394	1.67
Mínimo	<LD	<LD	40	76	1.67
Máximo	<LD	658	227	537	3.47

Límite de detección, mg/kg (LD): As = 10, Pb = 7, Cu = 26; Zn = 60 y Fe = 0.01%

4.3 Concentración geodisponible de arsénico (As) y plomo (Pb)

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados de las concentraciones geodisponibles de As y Pb en las muestras de las tres zonas de estudio.

En las muestras de las zonas minera y urbana, las concentraciones geodisponibles, de los elementos tóxicos estudiados, no fueron detectadas por las técnicas de análisis, lo que significa que estos contaminantes no están ambientalmente disponibles para movilizarse y contaminar otros medios abióticos.

Sin embargo, en la zona metalúrgica, en 2 muestras de suelo la concentración geodisponible de As es mayor a la concentración de referencia geodisponible establecidas en la NOM-147 y en una muestra de residuos la concentración geodisponible de As y Pb es mayor a la concentración de referencia geodisponible establecida en esta misma norma oficial mexicana. Para valorar si estas concentraciones pueden representar un riesgo debido a posibles lixiviados que podrían migrar al subsuelo es necesario estimar la concentración

específica con base en la fracción soluble (CE_s) a través de la suma de la concentración de referencia soluble (CR_s) más la concentración soluble en las muestras de fondo (CF_s) (ver mayor detalle en la sección 2.3 de este trabajo).

Tabla 4.4 Concentración geodisponible de arsénico (As) y plomo (Pb)

Zona Minera			Zona Metalúrgica			Zona Urbana (*)	
Muestra	As	Pb	Muestra	As	Pb	Muestra	Pb
Suelos (mg/L)			mg/L			mg/L	
Smin1	<L.D	<LD	Suelos			Surb1	<LD
Smin2	<L.D	<LD	Smet1	<L.D	<LD	Surb2	<LD
Smin3	<L.D	<LD	Smet2	2.06	<LD	Surb3	<LD
Smin4	<L.D	<LD	Smet3	0.74	<LD	Surb4	<LD
Smin5	<L.D	<LD	Smet4	<L.D	<LD	Surb5	<LD
Smin6	<L.D	<LD	Smet5	<L.D	<LD	Surb6	<LD
Smin7	<L.D	<LD	Smet6	<L.D	<LD	Surb7	<LD
Smin8	<L.D	<LD	Smet7	<L.D	<LD	Surb8	<LD
Jales (mg/L)			Smet8	<L.D	<LD	Surb9	<LD
J1	<L.D	<LD	Residuos			Surb10	<LD
J2	<L.D	<LD	R1	<L.D	<L.D		
			R2	1.45	0.77		
			R3	<L.D	<L.D		

(*) En la zona urbana no se determinó la concentración geodisponible de As debido a que la concentración total de este contaminante no fue detectada en ninguna de las muestras de esta zona

Límite de detección LD (mg/L): As = 0.23, y Pb = 0.21

4.4 Concentración bioaccesible de arsénico (As) y plomo (Pb)

Se estimó la bioaccesibilidad del Arsénico y Plomo por las dos metodologías descritas en la sección Metodología (sección 3.2.4) de este trabajo de investigación.

4.4.1 Método de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1

Este método consiste en realizar la extracción de los suelos contaminados con una disolución extractante representativa de la fase estomacal (ácida) a pH = 1.5 preparada con HCl y glicina y agitación durante 1 hora a una temperatura de 37 °C (ver detalles del método en la sección 3.2.4 A).

Los resultados de esta prueba se presentan en la Tabla 4.5

En la Figura 1 se puede observar que la mayor bioaccesibilidad del As corresponde a la zona metalúrgica (11 – 88%), seguida de la zona minera (0 – 51%). Es importante recordar que los suelos de la zona urbana se caracterizan por no estar contaminados con este elemento tóxico.

De manera general, también se observa que los mayores valores de bioaccesibilidad de As corresponden a muestras de suelos tanto de la zona metalúrgica como de la zona minera. Es importante resaltar que en los residuos mineros (0 – 14%) la bioaccesibilidad del As es menor que en los residuos metalúrgicos (11 – 43%).

En el caso del plomo, los resultados indican que la bioaccesibilidad de este contaminante varía entre valores intermedios hasta valores extremadamente altos para las zonas minera (32 – 100%) y urbana (40 – 100%).

En la zona metalúrgica, la bioaccesibilidad del plomo varía en un intervalo más amplio (5 – 100%). En los residuos y suelos se determinaron valores de bioaccesibilidad muy bajos (5 – 6%) hasta valores extremadamente altos (95 - 100%).

Tabla 4.5. Resultados de la bioaccesibilidad del As y Pb de las tres zonas de estudio, utilizando el método de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1, que solamente incluye la fase gástrica (pH = 1.5)

Muestra	Concentración		Bioaccesibilidad					
	Total ^(a)		As	Pb	As	Pb	As	Pb
	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb
	mg/Kg	mg/Kg	mg/L	mg/L	mg/Kg	mg/Kg	%	%
Suelos								
Smin1	51	344	0.26	3.4	26	344	51	100
Smin2	142	832	<L.D.	5.7	<L.D.	572	0 ^(b)	69
Smin3	74	743	0.21	4.8	21	476	28	64
Smin4	114	546	<L.D.	4.6	<L.D.	460	0 ^(b)	84
Smin5	68	622	0.25	6	25	600	37	96
Smin6	157	1680	0.2	6	20	600	13	36
Smin7	95	733	<L.D.	2.4	<L.D.	235	0 ^(b)	32
Smin8	81	800	<L.D.	6	<L.D.	600	0 ^(b)	75
Mínimo	51	344	0	2	20	235	0^(b)	32
Máximo	157	1680	0	6	26	600	51	100
Jales								
J1	926	10566	1.32	45	132	4460	14	42
J2	143	2030	<L.D.	20	<L.D.	2000	0 ^(b)	99
Residuos								
R1	29027	54289	125	389	12500	38900	43	72
R2	31326	10299	35	5.7	3500	570	11	6
R3	4786	7631	42	76	4200	7630	88	100

Muestra	Concentración		Bioaccesibilidad					
	Total ^(*)		As	Pb	As	Pb	As	Pb
	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb
	mg/Kg	mg/Kg	mg/L	mg/L	mg/Kg	mg/Kg	%	%
Surb1	<LD	202	NA	0.8	NA	80	NA	40
Surb2	<LD	220	NA	1.8	NA	176	NA	80
Surb3	<LD	96	NA	0.6	NA	60	NA	63
Surb4	<LD	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA	NA
Surb5	<LD	67	NA	0.5	NA	51	NA	76
Surb6	<LD	312	NA	1.8	NA	180	NA	58
Surb7	<LD	742	NA	5.4	NA	540	NA	73
Surb8	<LD	95	NA	1	NA	95	NA	100
Surb9	<LD	76	NA	0.7	NA	67	NA	88
Surb10	<LD	821	NA	4	NA	400	NA	49
Mínimo	<LD	26	NA	2	NA	43	NA	62
Máximo	<LD	821	NA	30	NA	596	NA	100

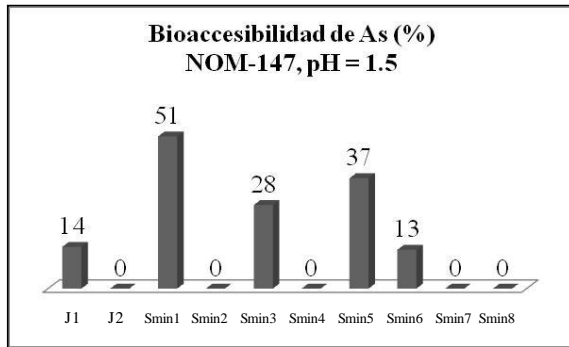
Limite de detección LD (mg/L): As = 0.23 y Pb = 0.21

NA = No aplica

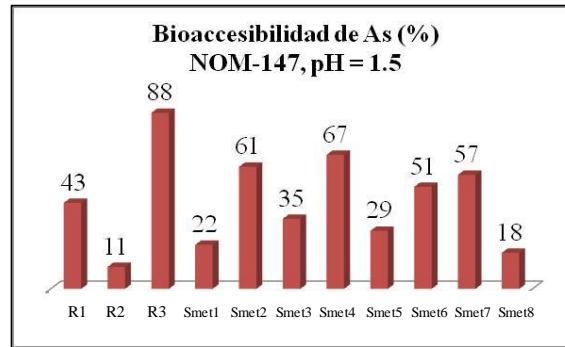
(a) Se refiere a la concentración total en la muestra tamizada a < 250 μm . Se usa la fracción del tamaño de partícula < 250 μm porque es representativo de la que se adhiere en las manos de los niños.

(b) Para efectos del cálculo del porcentaje de bioaccesibilidad la expresión <L.D. se consideró igual a cero

Zona Minera



Zona Metalúrgica



Zona Urbana

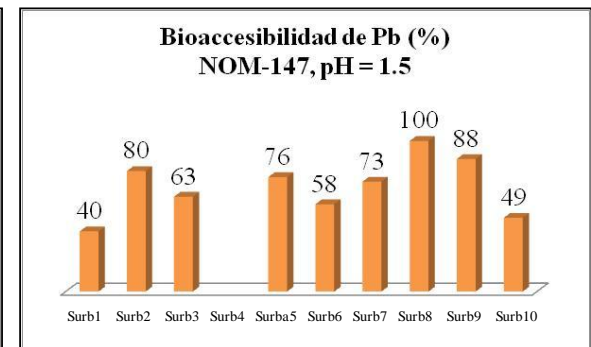
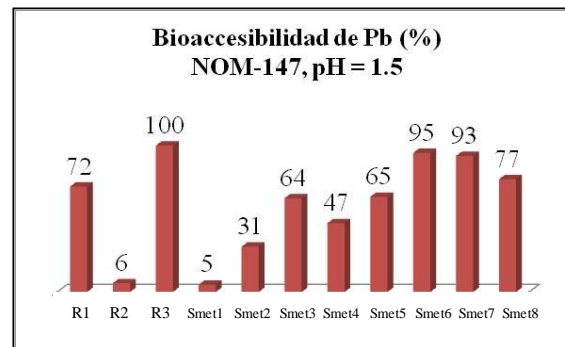
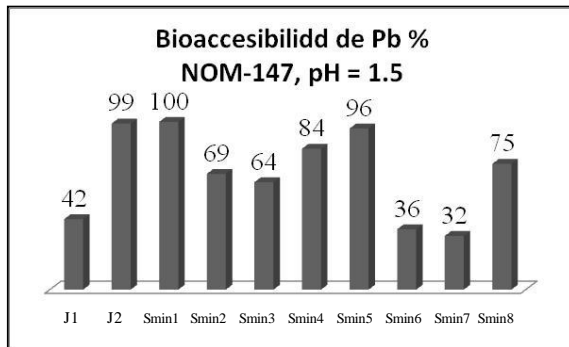
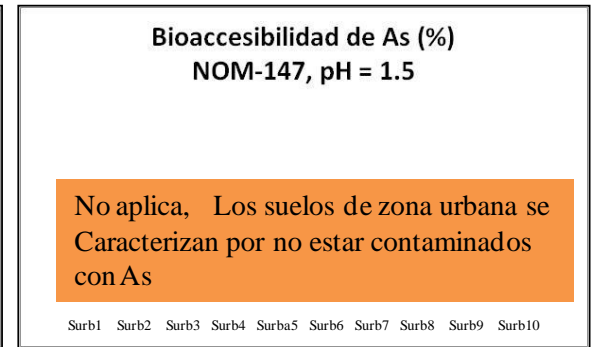


Figura 11. Bioaccesibilidad del As y Pb de las tres zonas de estudio, utilizando en método de la NOM- 147-SEMARNAT/SSA1 , que solamente incluye la fase gástrica (pH = 1.5)

4.4.2 Método PBET¹, que simula las condiciones gastrointestinales

Como ya se explicó en la sección metodología (sección 3.2.4 B) de este trabajo, este método incorpora la extracción en la fase gástrica (pH ácido) e intestinal (pH neutro).

4.4.2.1 Fase gástrica del método PBET

Esta parte del método consiste en realizar la extracción de los suelos contaminados con una disolución extractante representativa de la fase estomacal (fluido gástrico) a pH = 1.3 preparada con HCl, pepsina, ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico y ácido acético, y agitación constante durante 1 hora a una temperatura de 37 °C y con una atmósfera de argón (ver detalles del método en la sección 3.2.4 B).

4.4.2.2 Fase intestinal del método PBET

Esta parte del método consiste en realizar la extracción de los suelos contaminados con una disolución extractante representativa de la fase intestinal mediante un ajuste de la mezcla suelo/fluido gástrico a un pH = 7 con NaHCO₃ y adición de sales biliares y pancreatina porcinas y agitación contante durante 3 horas a una temperatura de 37 °C. (ver detalles del método en la sección 3.2.4 B).

Los resultados de esta fase de la prueba se presentan en la Tabla 4.6.

En la Figura 12 se puede observar que de manera general, la bioaccesibilidad del As, en la fase gástrica del método PBET, es mayor en la zona metalúrgica (7 – 94%) comparada con la zona minera (0- 59%).

Es interesante notar que los suelos de la zona metalúrgica presenta los mayores valores de bioaccesibilidad (18 – 94%) con relación a los suelos de la zona minera (0 – 59%). Así mismo, la bioaccesibilidad de As en los residuos metalúrgicos (7 – 36%) es mayor que en los residuos mineros (0 – 10%).

¹ Physiologically Based Extraction Test (método propuesto por Ruby et al., 1993 y 1996)

La bioaccesibilidad del As, en la fase intestinal aumenta en los suelos (45 – 100%) y residuos (10 – 37%) de la zona minera; mientras que disminuyen en los suelos (3 – 61%) y residuos (8 – 14%) de la zona metalúrgica.

En el caso del plomo, los resultados indican que la bioaccesibilidad de este contaminante, en la fase gástrica del método PBET, varía entre valores bajos hasta valores extremadamente altos para la zona minera y metalúrgica. En la zona minera y metalúrgica la bioaccesibilidad del Pb en suelos varía entre 8 y 100% y entre 6 y 100%, respectivamente; y en los residuos entre 35 y 39% (zona minera) y 11 – 83% (zona metalúrgica).

Tabla 4.6 Resultados de la bioaccesibilidad de As y Pb en suelos y jales de la Zona minera. Método que simula las condiciones gastrointestinales “PBET”

Muestra	Concentración Total ^(a)		Bioaccesibilidad						Bioaccesibilidad						
	As	Pb	Fase gástrica						Fase intestinal						
			As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb	
	mg/Kg	mg/Kg	mg/L	mg/L	mg/Kg	mg/Kg	%	%	mg/L	mg/L	mg/Kg	mg/Kg	%	%	
Suelos															
Smin1	51	344	0.30	3.30	30.0	330.0	59	96	0.50	<L.D.	50.0	<L.D.	98	0 ^(b)	
Smin2	142	832	<L.D.	5.72	<L.D.	571.5	0 ^(b)	69	0.69	0.27	69.3	26.7	49	3	
Smin3	74	743	0.25	4.13	24.8	412.9	33	56	0.74	<L.D.	74.0	<L.D.	100	0 ^(b)	
Smin4	114	546	<L.D.	4.84	<L.D.	483.8	0 ^(b)	89	0.61	0.45	61.0	45.2	54	8	
Smin5	68	622	0.25	6.20	25.1	620.0	37	100	0.67	1.82	67.4	182.4	99	29	
Smin6	157	1680	0.24	6.24	24.3	624.2	15	37	0.70	<L.D.	70.0	<L.D.	45	0 ^(b)	
Smin7	95	733	<L.D.	0.62	<L.D.	61.5	0 ^(b)	8	0.47	<L.D.	47.2	<L.D.	50	0 ^(b)	
Smin8	81	800	<L.D.	4.60	<L.D.	459.9	0 ^(b)	57	0.63	0.68	63.0	68.3	78	9	
Mínimo	51	344	0.24	0.62	24.3	61.5	0 ^(b)	8	0.47	0.27	47.2	26.7	45	0 ^(b)	
Máximo	157	1680	0.3	6.24	30.0	624.2	59	100	0.74	1.82	74.0	182.4	100	29	
Jales															
J1	926	10566	0.88	36.77	88.2	3677.0	10	35	0.97	12.66	96.8	1266	10	12	
J2	143	2030	<L.D.	18.14	<L.D.	1814.0	0 ^(b)	89	0.54	7.39	53.5	739	37	36	

Limite de detección LD (mg/L): As = 0.23, y Pb = 0.21

^(a) Se refiere a la concentración total en la muestra tamizada a < 250 µm. Se usa la fracción del tamaño de partícula < 250 µm porque es representativo de la que se adhiere en las manos de los niños.

^(b) Para efectos del cálculo del porcentaje de bioaccesibilidad la expresión <LD se consideró igual a cero.

En esta dos zonas, la bioaccesibilidad del Pb, en la fase intestinal del método PBET, experimenta una disminución sustancial en suelos: 0 – 29% en la zona minera y 0 – 18 % en la zona metalúrgica. En los residuos de estas dos zonas también disminuye sustancialmente la bioaccesibilidad del plomo en la fase intestinal: 12 – 36% en la zona minera y 0 – 5% en la zona metalúrgica.

Tabla 4.6 Resultados de la bioaccesibilidad de As y Pb en suelos y residuos de la Zona metalúrgica. Método que simula las condiciones gastrointestinales “PBET” (CONTINUACIÓN)

Muestra	Concentración		Bioaccesibilidad						Bioaccesibilidad					
	Total (*)		Fase gástrica						Fase intestinal					
	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb
	mg/Kg		mg/L		mg/Kg		%		mg/L		mg/Kg		%	
Suelos														
Smet1	639	838	1.19	0.49	118.5	48.7	19	6	1.45	<L.D.	144.6	<L.D.	23	0 ^(b)
Smet2	4082	6448	17.61	21.70	1761.0	2170.0	43	34	8.24	1.33	823.6	132.7	20	2
Smet3	2516	3419	12.75	23.80	1275.0	2380.0	51	70	4.23	2.32	422.5	231.7	17	7
Smet4	808	5272	5.96	27.92	595.6	2792.0	74	53	0.23	<L.D.	23.3	<L.D.	3	0 ^(b)
Smet5	289	573	1.33	4.44	132.9	444.0	46	77	0.57	0.43	56.7	43.2	20	8
Smet6	134	368	0.95	3.68	95.0	368.0	71	100	0.43	<L.D.	43.0	<L.D.	32	0 ^(b)
Smet7	166	582	1.07	5.35	106.9	534.9	64	92	1.01	0.69	100.6	68.5	61	12
Smet8	120	147	0.20	1.03	20.0	102.8	18	70	0.53	0.27	53.0	26.7	44	18
Mínimo	120	147	0.20	0.49	20.0	48.7	18	5.8	0.23	0.27	23.3	26.7	3	0^(b)
Máximo	4082	6448	17.61	27.92	1761.0	2792	73.7	100	8.24	2.32	823.6	231.7	61	18
Residuos														
R1	29027	54289	104	380	10400	38000	36	70	40.0	24.8	4000	2477	14	5
R2	31326	10299	23	12	2300	1173	7	11	25.8	<L.D.	2581	<L.D.	8	0 ^(b)
R3	4786	7631	45	63	4500	6312	94	83	6.0	2.5	600	249	13	3
Mínimo	4786	7631	23	12	2300	1173	7	11	6.0	2.5	600	249	8	0^(b)
Máximo	31326	54289	104	380	10400	38000	94	83	40.0	24.8	4000	2477	14	5

Limite de detección LD (mg/L): As = 0.23, y Pb = 0.21

^(a) Se refiere a la concentración total en la muestra tamizada a < 250 µm. Se usa la fracción del tamaño de partícula < 250 µm porque es representativo de la que se adhiere en las manos de los niños.

^(b) Para efectos del cálculo del porcentaje de bioaccesibilidad la expresión <LD se consideró igual a cero.

En los suelos de la zona urbana los valores de la bioaccesibilidad del Pb, en la fase gástrica en general son altos y extremadamente altos, ya que varían entre 47 y 100%; y experimentan una disminución sustancial en la mayoría de la muestras hasta valores entre 0 y 16%. Sin embargo, en dos muestras se determinaron valores altos de bioaccesibilidad de Pb en la fase intestinal: Surb8 = 58% y Surb9 = 69%

Tabla 4.6 Resultados de la bioaccesibilidad de As y Pb en suelos y residuos de la Zona metalúrgica. Método que simula las condiciones gastrointestinales “PBET” (CONTINUACIÓN)

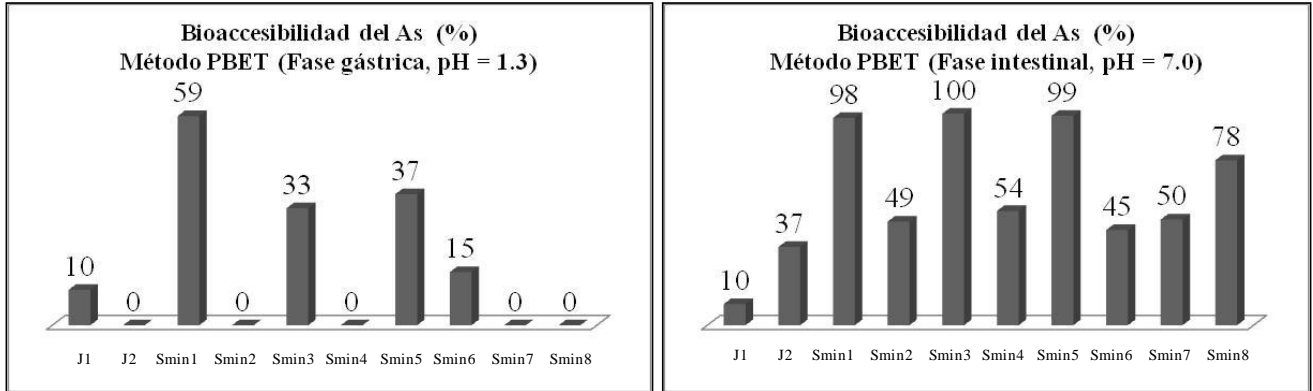
Muestra	Concentración		Bioaccesibilidad						Bioaccesibilidad					
	Total ^(a)		Fase gástrica						Fase intestinal					
	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb
	mg/kg		mg/L		mg/kg		%		mg/L		mg/kg		%	
Surb1	<LD	202	NA	0.94	NA	94	NA	47	NA	0.28	NA	27.6	NA	14
Surb2	<LD	220	NA	1.92	NA	192	NA	87	NA	<L.D.	NA	<L.D.	NA	0 ^(b)
Surb3	<LD	96	NA	0.77	NA	77	NA	80	NA	<L.D.	NA	<L.D.	NA	0 ^(b)
Surb4	<LD	<L.D.	NA	<L.D.	NA	NA	NA	NA	NA	<L.D.	NA	NA	NA	NA
Surb5	<LD	67	NA	0.51	NA	51	NA	76	NA	<L.D.	NA	<L.D.	NA	0 ^(b)
Surb6	<LD	312	NA	2.23	NA	223	NA	71	NA	0.5	NA	50.3	NA	16
Surb7	<LD	742	NA	4.31	NA	431	NA	58	NA	0.36	NA	36.4	NA	5
Surb8	<LD	95	NA	0.95	NA	95	NA	100	NA	0.55	NA	55.4	NA	58
Surb9	<LD	76	NA	0.67	NA	67	NA	88	NA	0.52	NA	52.1	NA	69
Surb10	<LD	821	NA	4.26	NA	426	NA	52	NA	0.26	NA	26.3	NA	3
Mínimo	<LD	26	NA	0.2	NA	21	NA	47	NA	0.26	NA	26.3	NA	0 ^(b)
Máximo	<LD	821	NA	4.31	NA	431	NA	100	NA	0.55	NA	55.4	NA	69

Limite de detección LD (mg/L): As = 0.23, y Pb = 0.21

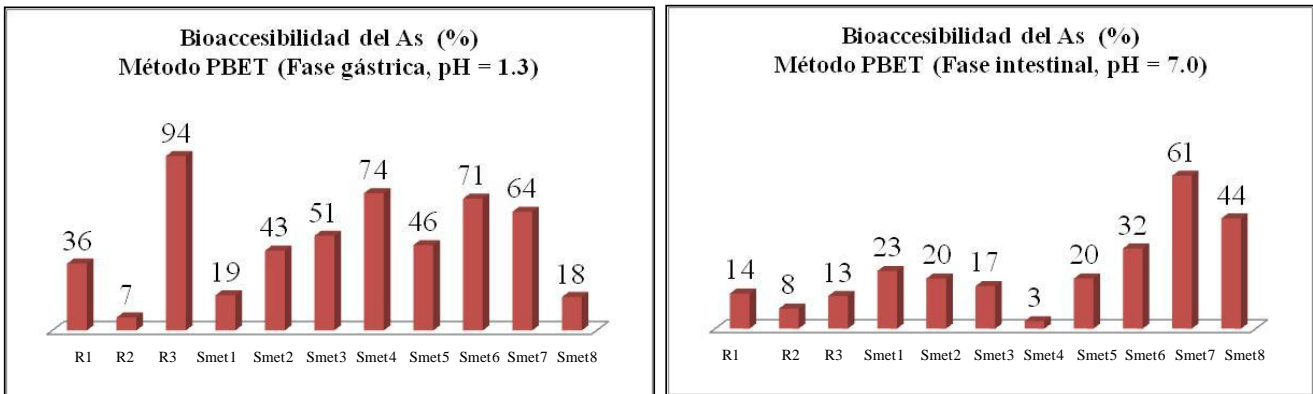
^(a) Se refiere a la concentración total en la muestra tamizada a < 250 µm. Se usa la fracción del tamaño de partícula < 250 µm porque es representativo de la que se adhiere en las manos de los niños.

^(b) Para efectos del cálculo del porcentaje de bioaccesibilidad la expresión <LD se consideró igual a cero.

Zona Minera



Zona Metalúrgica



Zona Urbana

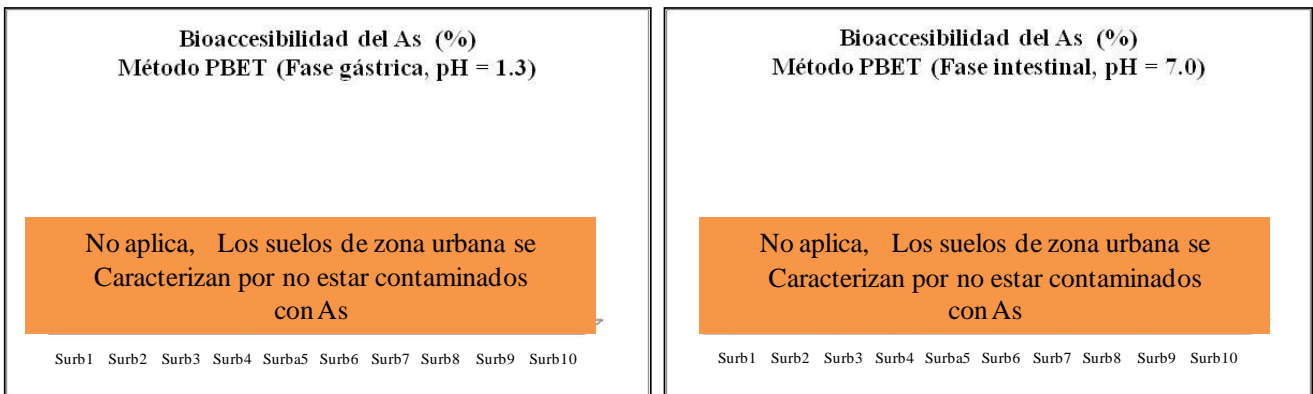
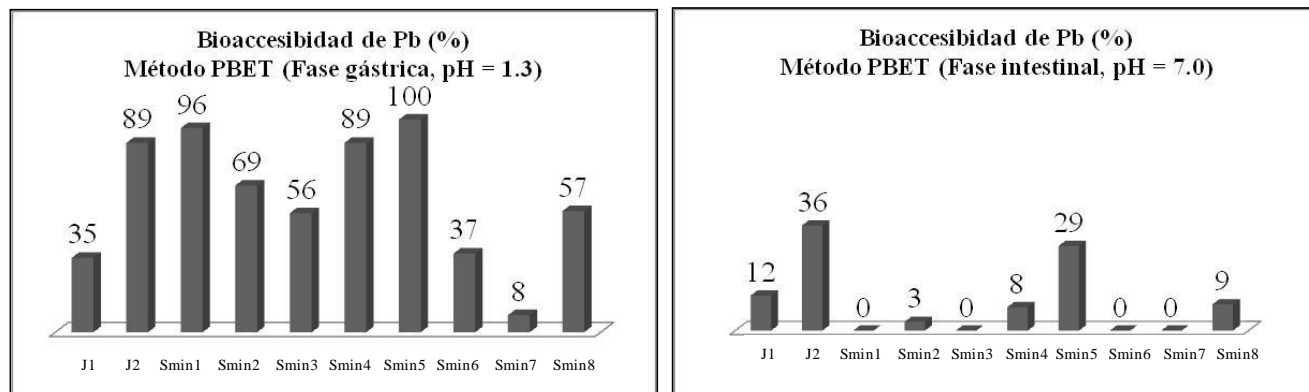
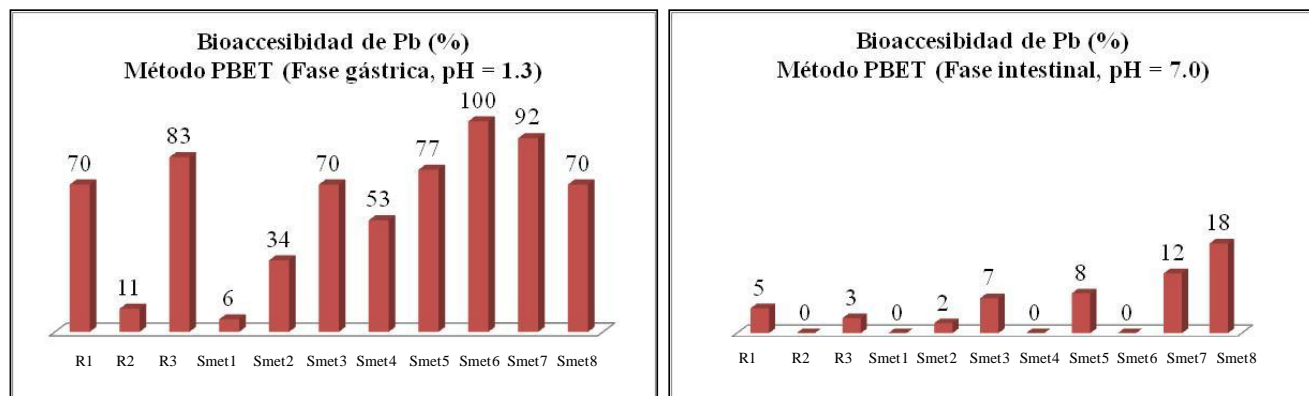


Figura 12. Bioaccesibilidad de As en las muestras de las tres zonas de estudio, utilizando el método PBET que simula las condiciones gástricas (pH = 1.3) e intestinales (pH = 7.0)

Zona Minera



Zona Metalúrgica



Zona Urbana

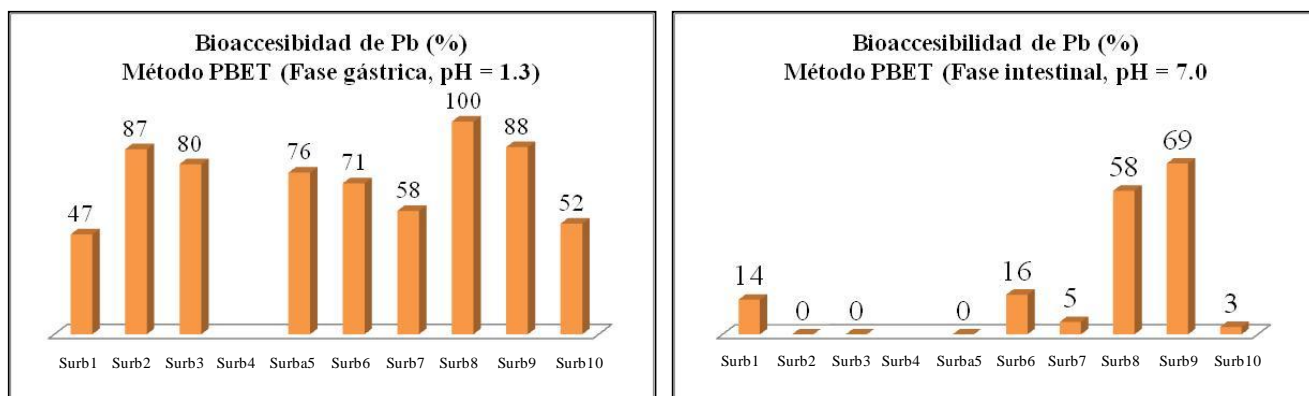


Figura 13. Bioaccesibilidad de Pb en las muestras de las tres zonas de estudio, utilizando el método PBET que simula las condiciones gástricas (pH = 1.3) e intestinales (pH = 7.0)

5. Discusión

5.1 Concentraciones totales de As y Pb

La concentración total de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) en suelos y residuos representa la carga "total" de estos contaminantes en las muestras estudiadas:

Sin embargo, esta carga "total" de los contaminantes, en suelos, no es el mejor indicador del peligro potencial que pueden representar los EPT's (Traina y Laprache, 1999, Aguilar *et al.*, 2004). El que un suelo contenga una gran cantidad de algún EPT, no implica que represente un peligro para el ambiente y la población; ya que se requiere que estos EPT estén en formas disponibles para que puedan lixiviarse y contaminar otros medios abióticos o para ser absorbidos por los organismos vivos del suelo.

En las diferentes zonas estudiadas, las concentraciones totales de As y Pb desciende en el siguiente orden: Zona Metalúrgica > Zona Minera > Zona Urbana (Figura 14). Es importante señalar que en la Zona Urbana, los suelos se caracterizan por no estar afectados por la presencia de As.

Las mayores concentraciones de As y Pb corresponden a los jales y residuos metalúrgicos (ver Tabla 4.3), lo que conforma una evidencia de que son la fuente de contaminación de los suelos de la zona minera y metalúrgica, respectivamente.

En la zona urbana, la contaminación del suelo se debe a las emisiones vehiculares debido al uso histórico de gasolina con plomo (Morton *et al.*, 2009) y a diferencia de las otras dos zonas, no se han identificado acumulación de residuos que constituyan fuentes puntuales de contaminación de los suelos.

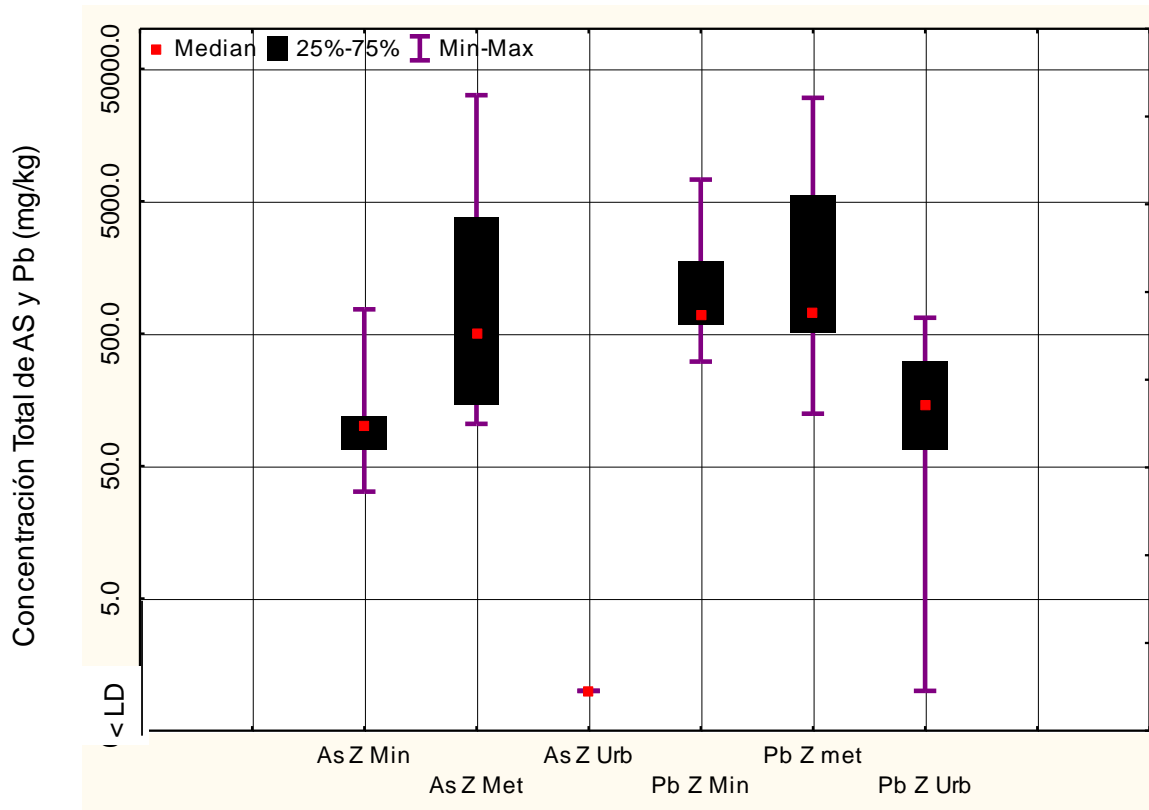


Figura 14. Concentraciones totales de As y Pb en las tres zonas de estudio

En todas las muestras de las zonas metalúrgica y minera, las concentraciones totales del As son superiores a las concentraciones de referencia totales para suelo de uso residencial establecido en la NOM-147- SEMARNAT/SSA1-2004¹; mientras, que en el caso del plomo, las concentraciones totales superan las concentraciones de referencia totales para suelo de uso residencial establecidos en esta misma NOM-147: en 9 muestras de la zona minera, en 8 de la zona metalúrgica y en 2 de la zona urbana.

De acuerdo a los criterios de la NOM-147, cuando las concentraciones de As y Pb superan las concentraciones de referencia se interpreta que están contaminados y que podrían representar un riesgo para la salud humana y el ambiente; por lo que se debe valorar el riesgo a través de la determinación de las concentraciones geodisponible y bioaccesible.

¹ Límite permisible para suelo de uso residencial: As = 22 mg/kg y Pb = 400 mg/kg. Límite permisible para suelos de uso industrial: As = 260 mg/kg y Pb = 800 mg/kg

5.2 Concentración geodisponible de As y Pb

La concentración geodisponible se determinó con el fin de valorar que parte de la concentración total de As y Pb están disponibles, bajo las condiciones ambientales, para lixiviarse, transportarse y, consecuentemente, contaminar otros medios abióticos como cuerpos de aguas, suelos, subsuelos y sedimentos (NOM 147, 2007)²

Las concentraciones geodisponibles de As y Pb, en las muestras de las Zonas Minera y Urbana, no fueron detectadas por la técnica de análisis (mostrando un límite de detección 0.23 mg/L para el As 0.21 mg/L para el Pb), que a su vez los valores del límite de detección tanto de As y Pb por la técnica de análisis son inferiores a las concentraciones de referencia geodisponibles establecidas en la NOM-147- SEMARNAT/SSA1-2004 (As; 0.5 mg/L y Pb; 0.5 mg/L).

En la zona metalúrgica, en la mayoría de las muestras (en 8 muestras de un total de 10) los valores de las concentraciones geodisponibles de las muestras de suelos y residuos de la zona metalúrgica también se encuentran por debajo de límite de detección de la técnica de análisis. Sin embargo, para el caso del arsénico, solamente en el 25 % de las muestras analizadas se detectaron concentraciones geodisponibles, en mg/L: Smet2 = 2.06, Smet3 = 0.74 y R2 = 1.45; mientras que para el plomo, solamente se detectó en una muestra, que representa el 8.3 % (R2 = 0.77 mg/L).

Las concentraciones geodisponibles no detectadas y relativamente bajas de As y Pb en los suelos y residuos de las tres zonas de estudio indican que estos elementos tóxicos pueden estar asociados a fases sólidas químicamente estables bajo las condiciones ambientales, lo que parece indicar que, bajo las condiciones actuales, estos EPT's no representan un peligro para el ambiente.

² Para determinar la concentración geodisponible del as y Pb se utilizó el método señalado Norma Oficial Mexicana NOM-147- Semarnat /SSA1-2004, que consiste en utilizar como extractante agua en equilibrio con la atmósfera. Este método pretende que el pH final del extractante refleje la interacción del mismo con la capacidad amortiguadora del suelo contaminado, que representa el escenario bajo el cual los residuos o suelos contaminados entran en contacto con agua de lluvia.

5.3 Concentración bioaccesible de As y Pb

La concentración biodisponible del As y Pb se determinó con el fin de valorar la fracción de la concentración total que puede desorberse, disolverse o disociarse de la matriz del suelo y residuos, de manera que esté disponible para la absorción en el organismo humano.

Como ya se mencionó anteriormente se utilizaron dos metodologías (NOM-147 y PBET)³ para la determinación de la concentración bioaccesible del As y Pb en las muestras de las tres zonas de estudio.

Los resultados de la bioaccesibilidad del As y Pb (Figura 11, Figura 12) indican que a pesar de la diferencia en la composición de la disolución extractante representativa de la fase gástrica (estomacal) para los métodos NOM-147 y PBET, los valores de bioaccesibilidad del As y Pb, en las muestras de las tres zonas de estudio son comparables.

De manera general se puede afirmar que las concentraciones bioaccesibles de As y Pb tanto en la fase gástrica como en la intestinal descienden en el siguiente orden: Zona Metalúrgica > Zona Minera > Zona Urbana, lo que corresponde con las concentraciones totales de estos EPT's, ya que como se mencionó anteriormente las concentraciones totales desciende en el mismo orden (ver sección 5.1 de este capítulo), lo que explica la alta correlación entre las concentraciones totales y bioaccesibles.

³ Método de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1: Consiste en realizar la extracción de los suelos contaminados con una solución extractante representativa de la fase estomacal (ácida) a pH = 1.5 preparada con HCl y glicina y agitación durante 1 hora a una temperatura de 37 °C

Método Physiologically Based Extraction Test (PBET), que simulan las condiciones gastrointestinales. La fase gástrica del PBET consiste en realizar la extracción de los suelos contaminados con una solución extractante representativa de la fase estomacal (fluido gástrico) a pH = 1.3 preparada con HCl, pepsina, ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico y ácido acético, y agitación durante 1 hora a una temperatura de 37 °C y con atmósfera de helio.

La fase intestinal del método PBET consiste en realizar la extracción de los suelos contaminados con una solución extractante representativa de la fase intestinal mediante un ajuste de la mezcla suelo/fluido gástrico a un pH = 7 con NaHCO₃ y adición de sales biliares y pancreatina porcina y agitación durante 3 horas a una temperatura de 37 °C.

La correlación entre la concentración total de As y Pb (ver tabla 5.1) y la concentración bioaccesible en la fase gástrica, de los métodos, y en la fase intestinal fue relativamente alta ($r = 0.72 - 0.98$). Sin embargo, no se encontró correlación ($r = 0.22$) entre la concentración total de Pb y la concentración bioaccesible en la fase intestinal de la zona urbana.

Tabla 5.1 Coeficiente de correlación entre la concentración total de As y Pb con las concentraciones bioaccesibles

Parámetro	As (1), mg/L	As (2) mg/L	As (3) mg/L	Zona
As total, mg/kg	0.93	0.84	0.79	Z min
As total, mg/kg	0.78	0.72	0.95	Z met
Parámetro	Pb (1), mg/L	Pb (2) mg/L	Pb (3) mg/L	Zona
Pb total, mg/kg	0.96	0.95	0.90	Z min
Pb total, mg/kg	0.98	0.98	0.98	Z met
Pb total, mg/kg	0.96	0.98	0.22	Z urb

As (1) y Pb (1) = Concentración bioaccesible en la fase gástrica del método NOM-147

As (2) y Pb (2) = Concentración bioaccesible en la fase gástrica del método PBET

As (3) y Pb (3) = Concentración bioaccesible en la fase intestinal del método NOM-147

Como puede observarse en la Figura 15, de los valores de bioaccesibilidad del As y Pb varía desde valores muy bajos hasta valores muy altos lo que indica una alta variabilidad que parece indicar que estos elementos tóxicos están asociados a fases sólidas con diferente solubilidad o estabilidad bajo las condiciones gástricas (ácidas) e intestinales (neutras) del experimento.

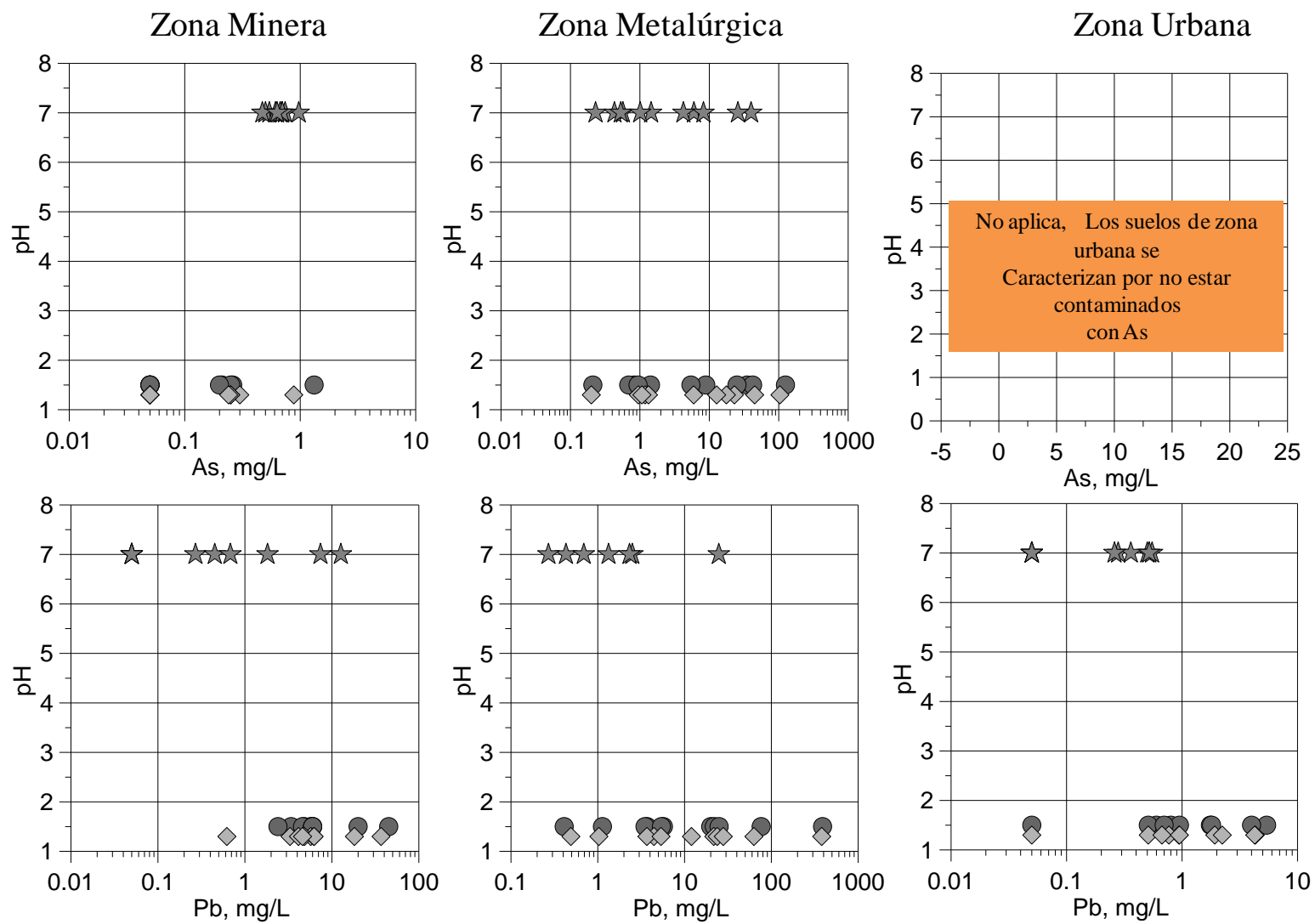


Figura 15. Concentración bioaccesible de As y Pb (mg/L) en las diferentes fases de extracción:

- Bioaccesibilidad experimental (mg/L) en la fase gástrica (NOM-147, pH = 1.5)
- ◆ Bioaccesibilidad experimental (mg/L) en la fase gástrica (PBET, pH = 1.3)
- ★ Bioaccesibilidad experimental (mg/L) en la fase intestinal (PBET, pH = 7.0)

5.4 Factores que controlan la geodisponibilidad y bioaccesibilidad del As y Pb en las tres zonas de estudio

5.4.1 Zona Minera

En las zonas mineras ha sido reportado que es muy común la precipitación de minerales secundarios de Fe como goethita (α -FeOOH), lepidocrocita (β -FeOOH), ferrihidrita Fe(OH)₃, jarosita (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆); y que en la superficie de estas fases sólidas ocurre la retención de los elementos potencialmente tóxicos como el As y Pb, convirtiéndose de esta manera en el principal mecanismo que controla la liberación y movilidad de estos contaminantes (Blowes y Jambor 1990, Bowel 1994, Lin, 1997, McGregor et al. 1998, Bain et al. 2000, Romero et al., 2007).

Así mismo, ha sido ampliamente documentado que la precipitación de minerales secundarios insolubles como la anglesita (PbSO₄) y beaundantita (PbFe₃(AsO₄)(SO₄)(OH)₆) limita la movilidad del plomo en los ambiente mineros (Lin 1997, Roussel et al. 2000).

En las muestras estudiadas de la zona minera, lo análisis por MEB-EDS permitieron identificar tres tipos de partículas por su contenido de elementos químicos: a) Fe-As-Pb-Cu-Zn. b) Ca-Al-Si-As. c) Ba-S-As-Ca-Fe-Zn. d) Pb-S-Ca-Fe-Zn (Figura 16).

Las partículas del grupo “a” podrán ser asociadas a Fe-oxihidróxidos que contienen As y Pb, las partículas “b” y “c” podrán ser asociadas a aluminosilicatos y sulfato de bario (barita), respectivamente, que contienen As; y las partículas “d” podrán ser asociadas al sulfuro de plomo (galena) a su principal producto de alteración el sulfato de plomo (anglesita).

A) Fases sólidas que controlan la geodisponibilidad del As y Pb en la zona minera

Si se asume como válida la interpretación, de los análisis por MEB-EDS, acerca de que el As y Pb, en la zona minera, están asociado a los Fe-oxihidróxidos, esto podría explicar la baja o nula geodisponibilidad del As y Pb (Tabla 4.5) en esta zona, ya que en condiciones neutras, bajo las cuales se realizó la prueba de geodisponibilidad, los Fe-oxihidróxidos son minerales muy estables, que no se solubilizan y en consecuencia no liberan a los contaminantes retenidos en

su superficie. Los Fe-oxihidróxidos presentan la más baja solubilidad en el intervalo de pH entre 6 y 9 (Figura 17).

Por otro lado, los valores de pH cercanos al neutro, la moderada capacidad de intercambio catiónico en los suelos de esta zona (CIC = 21.5 y 57 cmol/kg), así como un contenido relativamente alto de materia orgánica (MO=6.5–8.5 %), pueden estar contribuyendo a la inmovilización de los contaminantes de la zona minera; ya que la capacidad de retención de los EPT's en las fases sólidas se favorecen en suelos neutros a básicos con altos contenido de materia orgánica, oxihidróxidos de hierro y/ o manganeso y arcillas (aunque este no es el caso de esta zona de estudio) (Andra et al.2006).

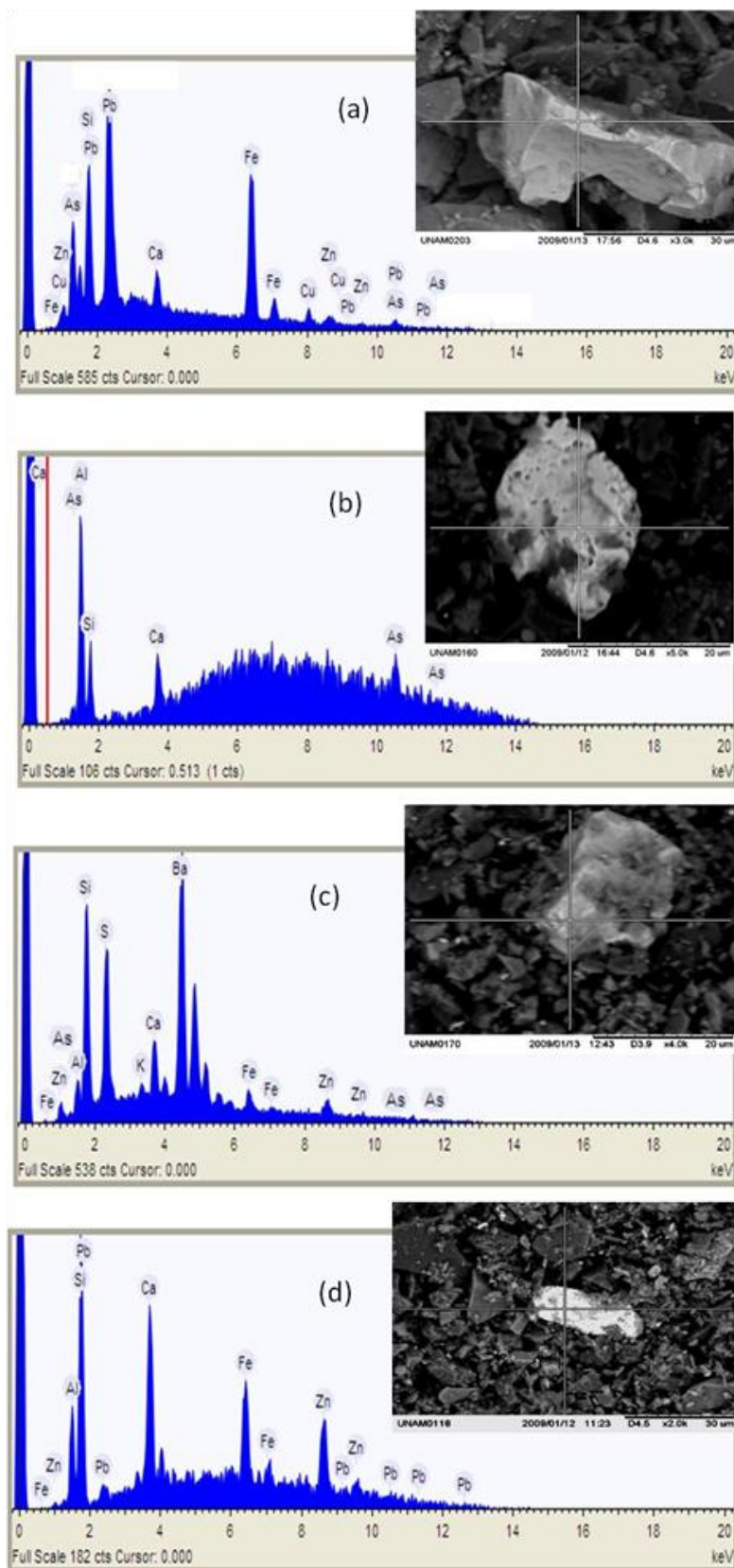
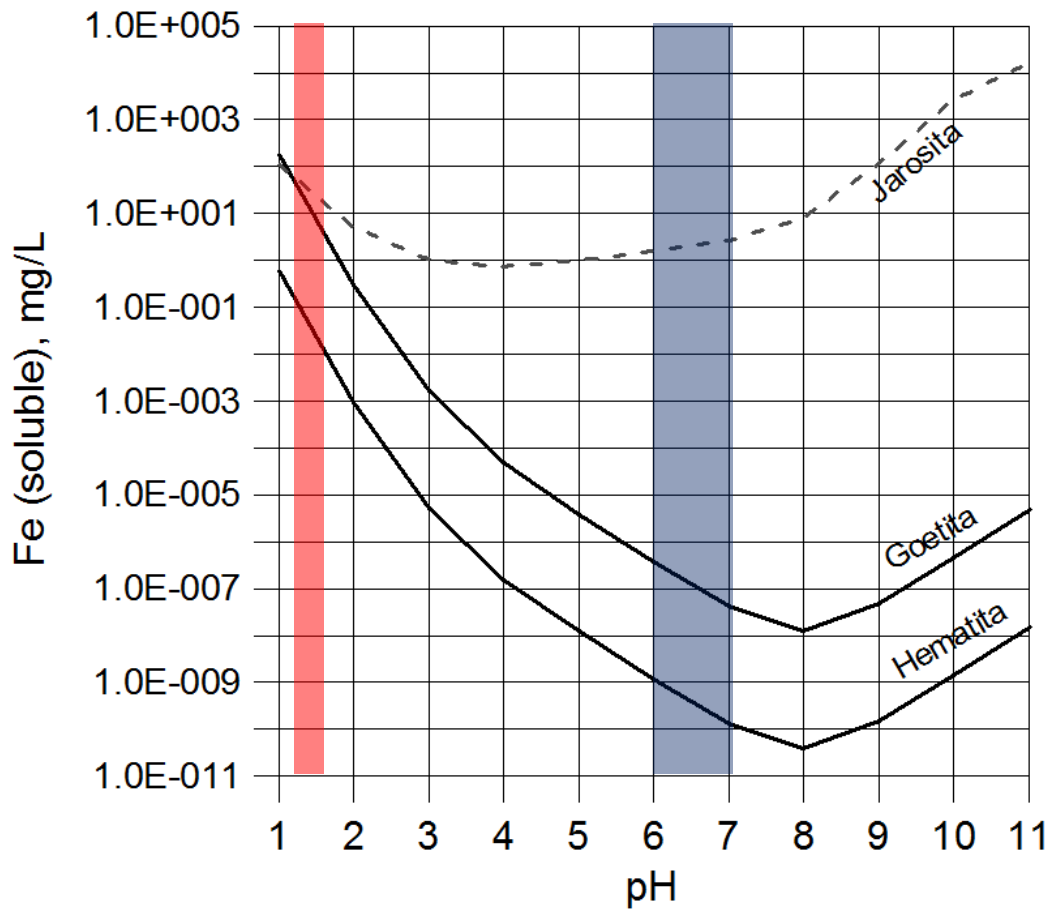


Figura 16. Análisis MEB-EDS en muestras de la zona minera:
 a) Fe-As-Pb-Cu-Zn. b) Ca-Al, Si-As. c) Ba-S-As-Ca-Fe-Zn. d) Pb-S-Ca-Fe-Zn



pH bajo el cual se realizó la prueba de bioaccesibilidad fase gástrica

pH bajo el cual se realizó la prueba de geodisponibilidad y bioaccesibilidad fase intestinal

Figura 17. Solubilidad del Fe asociado a diferentes fases de Fe-oxihidróxidos (Fuente: Romero, 2004)

B) Fases sólidas que controlan la bioaccesibilidad del As y Pb en la fase gástrica

En las muestras de la zona minera, los valores de bioaccesibilidad del As y Pb en la fase gástrica (pH = 1.3 y 1.5), varían en un amplio intervalo: As = 0-59% y Pb = 8 – 100%.

La alta bioaccesibilidad del As de (59%) en una muestra (del total de 10) y Pb (56 – 100%), en 7 muestras (del total de 10), en la fase gástrica, podría estar asociada a la disolución de los Fe-oxihidróxidos y la subsecuente liberación del As y Pb retenidos en su superficie.

Por otro lado, la baja y moderada bioaccesibilidad del As en la fase gástrica (0 – 37%) podría estar relacionada con la presencia de partículas, que se infiere se trate, de barita (BaSO_4), que contienen As (Figura 16 c). Los valores de las constantes de solubilidad reportados para la barita es bajo ($K_{ps} = 10^{-9.98}$) lo que indica que es un mineral muy insoluble (Asta et al. 2009) y al igual que todos los minerales de la familia de los sulfatos, son más estables en condiciones ácidas y cercanas a la neutralidad.

Considerando que el arsénico bajo condiciones oxidantes, que prevalecen en la zona minera, debe estar preferentemente en forma de arseniatos, los cuales pueden intercambiarse con los sulfatos de algunos minerales como la jarosita (Asta et al. 2009, Foster 1998; Paktunc and Dutrizac 2003), se puede especular que el arsénico (arseniatos) de la zona minera se puede estar reteniendo en la barita a través del intercambio aniónico con los sulfatos de este mineral, que al ser muy insoluble podría explicar la baja bioaccesibilidad del As, bajo la condiciones ácidas de la fase gástrica, en la zona minera.

Así mismo, la baja geodisponibilidad en el caso del As en suelos de la Zona Minera también, puede estar relacionada con fenómenos de retención de As en aluminosilicatos como se infiere a partir de análisis por MEB-EDS (Figura 16 b), y que son congruentes con la capacidad de los suelos, de la Zona Minera, para la inmovilización de contaminantes a través de procesos de sorción; debido a la presencia de arcillas. Algunos autores han reportado la capacidad de sorción de As en aluminosilicatos como la caolinita, montmorilonita e illita (Manning and Goldberg, 1997).

En cuanto al Pb, los bajos y moderados valores de bioaccesibilidad de Pb en dos muestras en la fase gástrica (8 – 37%) podrían estar relacionados con la presencia de partículas, que se infiere se trate, del sulfuro de plomo denominado galena (PbS) o su principal producto de alteración: sulfato de plomo (Figura 16 d) denominado anglesita (PbSO_4). Las constantes de solubilidad de estos Pb-minerales son muy bajas ($K_{ps}^{\text{PbS}}=10^{-27.5}$; $K_{ps}^{\text{PbSO}_4}=10^{-7.7}$) lo que indica que son muy insolubles (Davis et al., 1993; Magalhaes and Silva 2003), y constituye el mejor

mecanismo de retención que gobierna la liberación y movilidad del plomo bajo condiciones ácidas (Lin, 1997; Romero et al., 2007).

Los valores experimentales de la bioaccesibilidad del Pb en la fase gástrica son comparables a los valores de solubilidad teórica del plomo cuando este contaminantes está asociado a la galena y anglesita (Fig. 5.3)

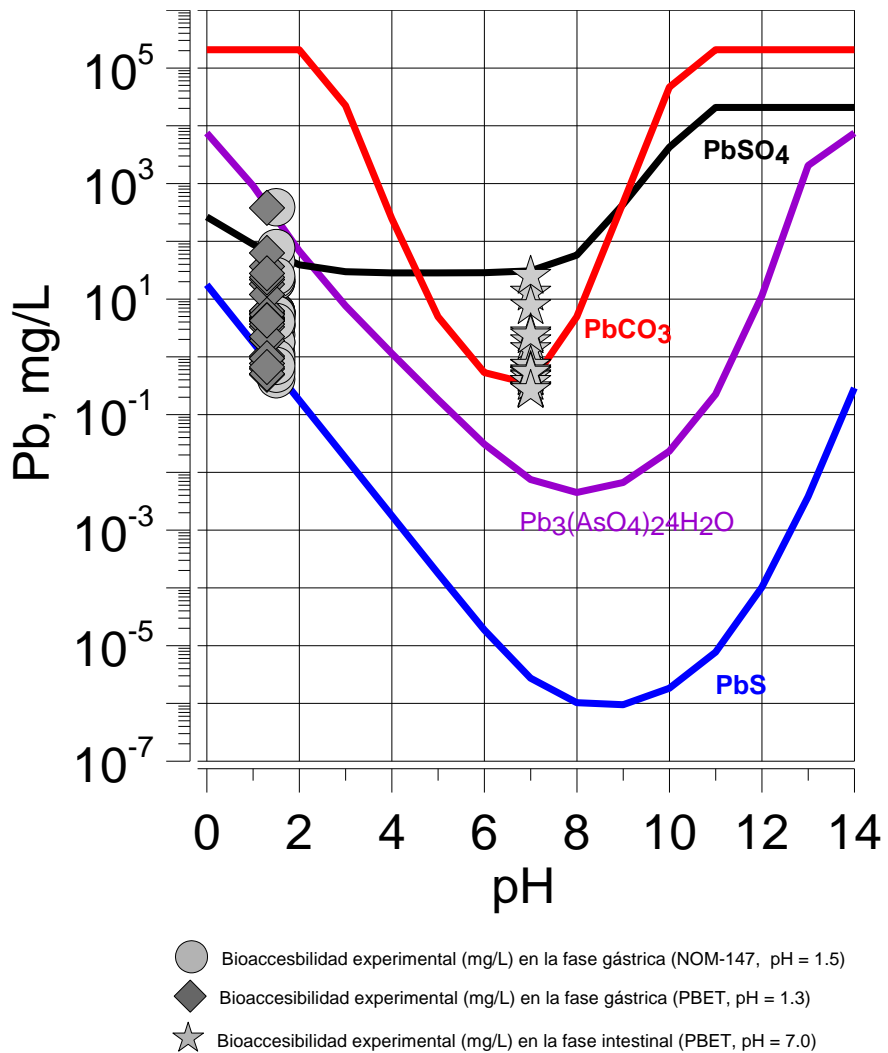


Figura 18. Valores experimentales de bioaccesibilidad de Pb en la zona minera y curvas de solubilidad teórica de algunos minerales de plomo de interés (Fuente: Romero FM 2004)

C) Fases sólidas que controlan la bioaccesibilidad del As y Pb en la fase intestinal

De manera general, se observó un incremento en la bioaccesibilidad del As en la fase intestinal y una disminución sustancial en la bioaccesibilidad del Pb.

En las muestras de los jales (residuos mineros) la bioaccesibilidad del As varió entre 10 y 37% y para los suelos contaminados entre 49 y 100%.

Cabe destacar que uno de los principales controles de la movilidad del As, en la zona minera, es su retención en los Fe-oxihidróxidos, que son minerales estables bajo las condiciones de pH neutro del intestino, entonces, no se explicaría la alta bioaccesibilidad del As determinada en la fase intestinal de los suelos de esta zona. Sin embargo, algunos autores han reportado que la presencia de ácidos orgánicos podría aumentar considerablemente la solubilidad de los Fe-oxihidróxidos (Zhang et al. 2005; Grafe et al. 2001) por lo provocaría la liberación del As en esta fase intestinal. Además también debe considerarse que los ácidos orgánicos utilizados para simular las condiciones gastrointestinales compiten con los aniones del As por los sitios activos de adsorción, por lo que subsecuente aumenta su bioaccesibilidad; lo que podría explicar el fenómeno observado en los suelos estudiados de la zona minera. Además la concentración de fosfatos, sulfatos y manganatos también deben ser tomadas en cuenta, ya que presentan una mayor afinidad por las superficies de Fe-oxihidróxidos que el As y puede ser reemplazados produciendo la desorción de este último (Xu et al. 1988).

En el caso del Pb, los valores de bioaccesibilidad, en la fase intestinal, en todas las muestras la bioaccesibilidad es baja y moderada (0-36%). En 8 de las 10 muestras estudiadas, la bioaccesibilidad del plomo es baja (0-12%) y solamente en 2 muestras la bioaccesibilidad del Pb es moderada (29 – 36%).

Se ha reportado que el plomo puede formar complejos solubles con los ácidos orgánicos (acético, málico, láctico y cítrico) que se encuentran presentes en el experimento PBET de Ruby (Ruby et al. 1993) bajo condiciones neutras, lo que explicaría la solubilidad del plomo bajo condiciones intestinales.

Sin embargo; hay algunos autores que reportan que la anglesita comienza disolverse a valores de pH superiores a 9 (Dove et al., 1995); por lo que si es válida la hipótesis de que el Pb

está asociado al mineral anglesita (Figura 16 d), en las muestras de la zona minera, entonces se esperaría que al pH de la fase intestinal (pH =7) este plomo no se libere, lo que es congruente con los bajos valores de bioaccesibilidad del Pb en la fase intestinal (pH = 7). Por otro lado, la presencia de ácidos orgánicos no parece incidir sobre la solubilidad de los Pb-minerales como la anglesita de acuerdo a lo reportado por Davis et al. (1992).

Por otra parte, el Pb que pudiera estar asociado a los Fe-oxihidróxidos, se ha reportado en la literatura que puede disolverse en medio neutro debido a la presencia de ácidos orgánicos (Zhang et al. 2005), lo que provoca la liberación del Pb durante la prueba intestinal, pero cabe recalcar que dadas las condiciones neutras del pH de la misma, este contaminante reprecipitaría en forma de hidróxidos o carbonatos, ya que ha sido reportado que en condiciones neutras se favorecen los procesos de precipitación de los cationes divalentes de los metales pesados, incluyendo los de Pb (II) (Van Herreweghe et al., 2002).

Los valores experimentales de la bioaccesibilidad del Pb en la fase intestinal son comparables a los valores de solubilidad teórica del plomo cuando este contaminante está asociado a la anglesita (PbSO_4) y cerusita (PbCO_3) (Figura 18).

5.4.2 Zona Metalúrgica

En las zonas metalúrgicas, los principales controles de la movilidad de elementos potencialmente tóxicos como el As y Pb es la precipitación de minerales insolubles (Davis et al., 1996, Ruby et al., 1999; Romero et al, 2008) que se forman durante el proceso pirometalúrgico que por lo general se lleva a cabo bajo condiciones extremadamente oxidantes y a temperaturas entre 1200 y 1400°C.

Los autores antes mencionados reportan que en las zonas metalúrgicas el plomo puede estar en forma de sulfuro de plomo (PbS) y su principal producto de oxidación que es la anglesita (PbSO_4); mientras que el As puede estar en forma de arsenalita (As_2O_3) o bien como enargita (Cu_3AsS_4). También se reporta que el Pb y el As puede estar en forma de arseniatos de plomo ($\text{Pb}_3\text{K}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)$) en suelos impactados por la industria metalúrgica (Romero et al., 2008) o

bien que pueden estar encapsulados físicamente dentro de la matriz de la escoria vitrificada que es el principal residuo generado en los procesos pirometalúrgicos (Davis et al., 1996, Ruby et al., 1999).

En las muestras estudiadas de la zona metalúrgica, lo análisis por MEB-EDS permitieron identificar tres tipos de partículas por su contenido de elementos químicos: a) As-O, b) Pb-S, c) Pb-As-Zn-Cu y d) Si-Al-Ca-Pb-As (Figura 19).

Las partículas del grupo “a” y “b” podrán ser asociadas a la arsenolita (As_2O_3) y galena (PbS) o anglestia (PbSO_4), respectivamente. Las partículas del grupo “c” podrían estar asociadas a los arseniatos de plomo ($\text{Pb}_2(\text{AsO}_4)_3$) con impurezas de Zn y Cu; mientras que las partículas del grupo “d” podrían estar asociadas a escoria vitrificada que contienen As y Pb.

A) Fases sólidas que controlan la geodisponibilidad del As y Pb en la zona metalúrgica

En la mayoría de las muestras de la zona metalúrgica (7 de un total de 10) no se detectaron concentraciones geodisponibles de As y Pb y en las restantes tres muestras se determinaron concentraciones geodisponibles relativamente bajas de As y Pb.

Estas relativamente bajas concentraciones geodisponibles de As y Pb, probablemente se deban a que estos elementos están formando compuestos que son estables bajo las condiciones ambientales cercanas a la neutralidad bajo la cual se realizaron las pruebas de geodisponibilidad.

De acuerdo al Índice de Saturación (IS) que se calculó con el fin de inferir los minerales que tienden a precipitar bajo las condiciones ambientales de pH (cercanas a la neutralidad) en el sitio de estudio, es posible que precipiten arseniatos de Pb, Cu y Zn, e hidróxidos de plomo (Figura 20).

El IS se calculó a partir de la relación entre el producto de la actividad de los iones (PAI) de interés y la constante de equilibrio (k) del mineral que precipitará:

$$\text{IS} = \log [\text{PAI} / k]$$

Cuando el $\text{IS} = 0$ (equilibrio entre los iones solubles y el mineral) y $\text{IS} > 0$ (lixiviado sobresaturado con respecto a los iones de interés) significa que el mineral tiende a precipitar.

Por el contrario, cuando $IS < 0$, significa que el lixiviado está insaturado y por lo tanto el mineral no tiende a la precipitación.

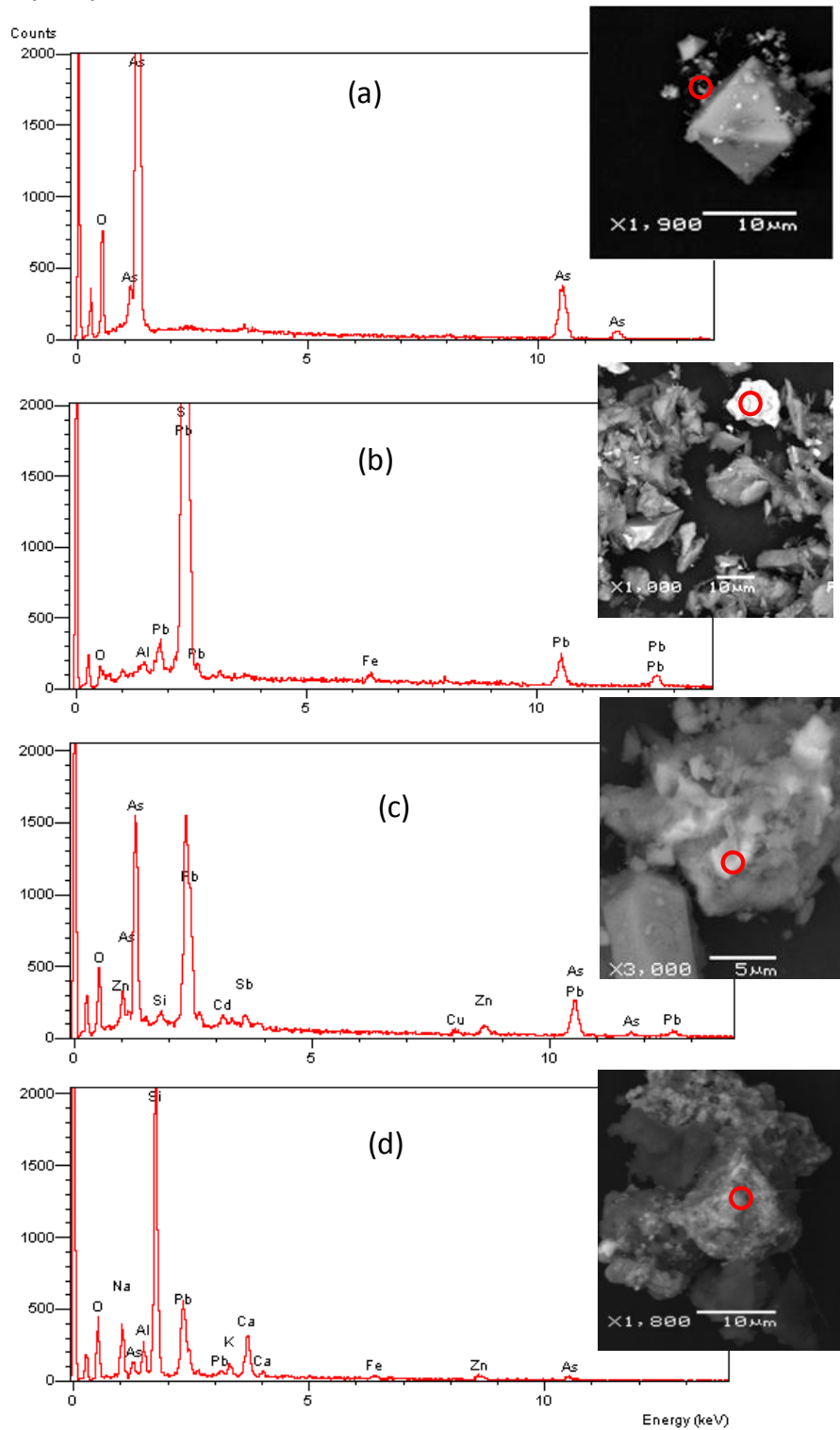


Figura 19. Análisis MEB-EDS en muestras de la zona metalúrgica
a) As-O, b) Pb-S, c) Pb-As-Zn-Cu y d) Si-Al-Ca-Pb-As

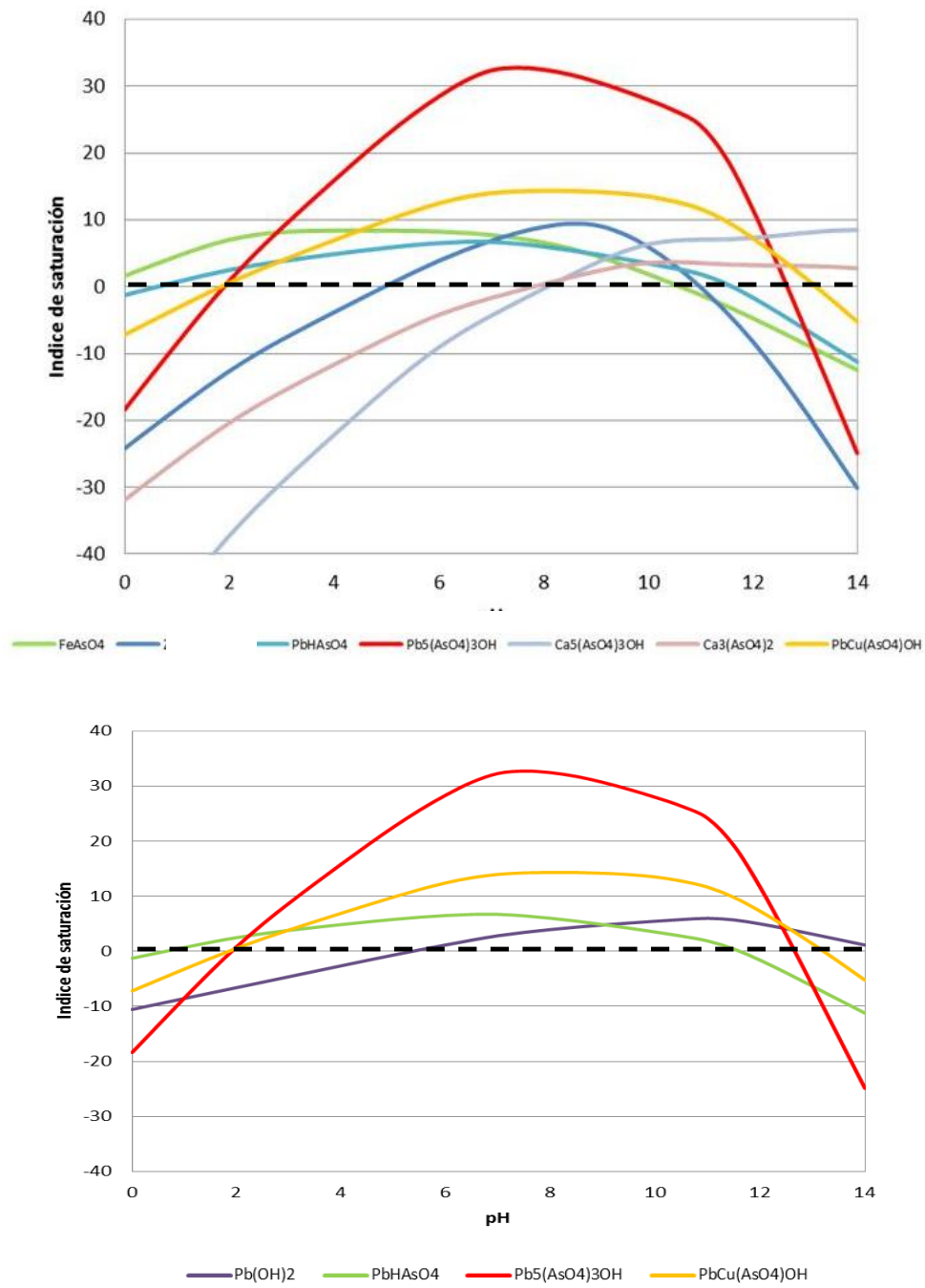


Figura 20. Índice de saturación (SI) de algunos arseniatos que pueden estar presentes en la zona metalúrgica (Fuente: Martínez-Jardines, 2010)

Los valores de geodisponibilidad experimental, en las tres muestras donde se detectó As y Pb, son comparables con los valores de solubilidad teórica del arsénico y plomo cuando este contaminante está asociado a arseniatos de plomo y arseniatos de cobre (Figura 20).

Considerando los modelos teóricos y los análisis de MEB-EDS, se puede concluir que la baja geodisponibilidad del As y Pb en la zona metalúrgica se debe a la precipitación de arseniato de plomo, que inferimos a partir de las partículas de Pb-As-Zn-Cu que fueron identificadas por MEB-EDS (Figura 19 c).

B) Fases sólidas que controlan la bioaccesibilidad del As y Pb en la fase gástrica en la zona metalúrgica

En las muestras de la zona metalúrgica, los valores de bioaccesibilidad del As y Pb en la fase gástrica (pH = 1.3 y 1.5), varían en un amplio intervalo: As = 11 – 88% y Pb = 5 – 100%.

Los índices de saturación (IS) que se calcularon indican que en la zona metalúrgica, es posible que precipiten arseniatos de Fe y Pb en condiciones ácidas (Figura 20).

Los valores de bioaccesibilidad experimental de As en la fase gástrica en 5 muestras (de un total de 11) son comparables a los valores de solubilidad teórica del arsénico cuando este contaminante está asociado a arseniatos de hierro, zinc y plomo (Figura 21).

En las restantes 6 muestras de la zona metalúrgica, los valores de bioaccesibilidad de As en la fase gástrica son inferiores a la solubilidad teórica de los arseniatos de metales pesados que puedan haber precipitado en el sitio, lo que parece indicar que el As está contenido en fases sólidas muy estables a pH ácidos, como puede ser el caso del As contenido en la matriz de las escorias vitrificadas como ha sido reportado en sitios de actividad metalúrgica en otras partes del mundo (Davis et al., 1996; Ruby et al., 1999).

Así mismo, los valores de geodisponibilidad experimental del Pb, son comparables a los valores de solubilidad teórica del Pb cuando este contaminante está asociado a arseniatos de plomo y sulfuros o sulfatos de plomo (Figura 21).

Considerando los modelos teóricos y los análisis de MEB-EDS, se puede concluir que la baja bioaccesibilidad del As en la fase gástrica, en la zona metalúrgica, se debe a la

precipitación de arseniato de plomo y de sulfuro de plomo (galena) o sulfatos de Pb (anglesita) que inferimos a partir de la identificación de las partículas que se pueden observar en la Fig. 5.4 b y 5.4 c; y adicionalmente por el encapsulamiento del As en escorias vitrificadas, que inferimos a partir de la identificación de las partículas que se pueden observar en la Figura 19 d.

C) Fases sólidas que controlan la bioaccesibilidad del As y Pb en la fase intestinal en la zona metalúrgica

En las muestras de la zona metalúrgica, los valores de bioaccesibilidad del As en la fase intestinal (pH = 7.0), varían en un amplio intervalo: As = 6 – 100 %; mientras que la bioaccesibilidad del Pb es relativamente baja y varía entre 0 – 18%.

De acuerdo al Índice de Saturación (IS) calculado para la zona de estudio, bajo las condiciones intestinales (pH = 7.0), se infiere que los minerales que tienden a precipitar son los arseniatos de Pb, Cu y Zn, e hidróxidos de plomo (Figura 20).

Los valores de geodisponibilidad experimental de As y Pb, son comparables a los valores de solubilidad teórica del arsénico y plomo cuando estos contaminantes está asociados a arseniatos de plomo y arseniatos de cobre, carbonato de plomo y sulfato de plomo (Figura 20).

Considerando los modelos teóricos y los análisis de MEB-EDS, se puede concluir que la baja bioaccesibilidad del As y Pb en la fase intestinal, en el caso de la zona metalúrgica se debe a la precipitación de arseniato de plomo, de sulfuro de plomo (galena) o sulfatos de Pb (anglesita) que inferimos a partir de la identificación de las partículas que se pueden observar en la Figura 19 b y 19 c; y también se debe al encapsulamiento del As en escoria vitrificadas.

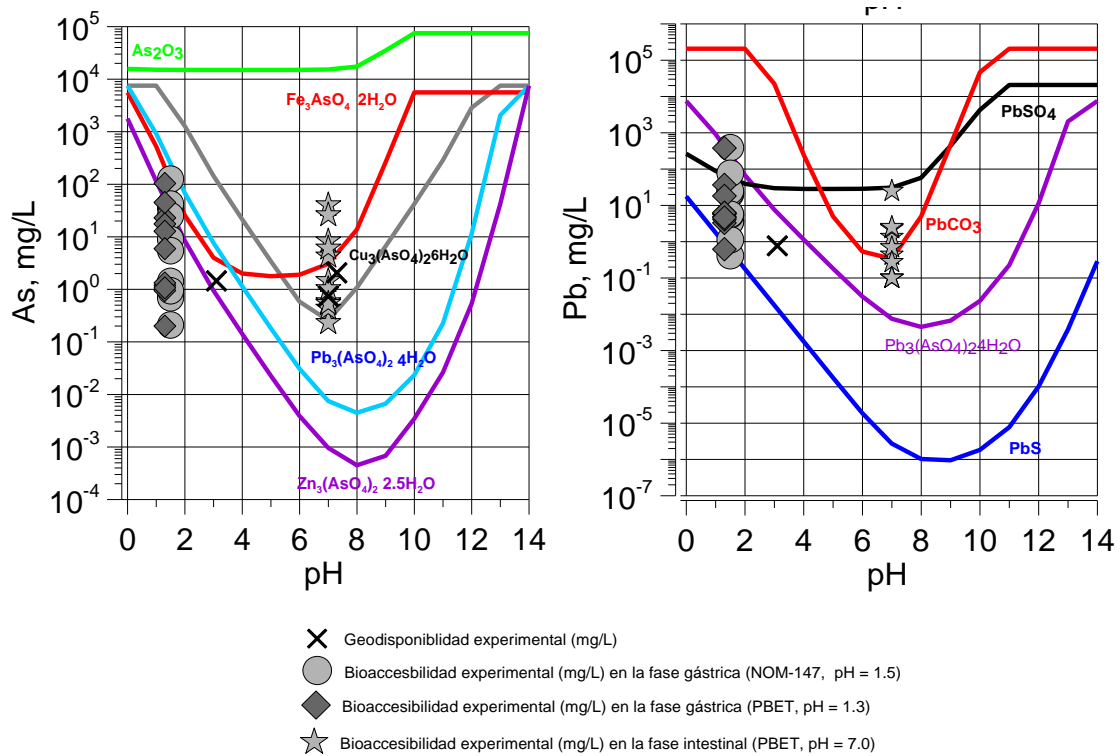


Figura 21. Valores experimentales de bioaccesibilidad de As y Pb en la zona metalúrgica y curvas de solubilidad teórica de algunos minerales de arsénico y plomo de interés (Fuente: Romero FM 2004)

5.4.3 Zona Urbana

Como ya se mencionó la contaminación del suelo en la zona urbana tiene su origen en las emisiones vehiculares debido al uso histórico de gasolina con plomo (Morton et al., 2009).

En general, en muchas partes del mundo, incluido México, se utilizó plomo orgánico en forma de tetraetilo de plomo, como aditivos, para aumentar el octanaje de la gasolina. Sin embargo, su uso se discontinuó gradualmente y actualmente, el uso del plomo en gasolina para motores de vehículos ya se ha prohibido en muchos países del mundo. Sin embargo, el tetraetilo de plomo aun se puede usar en gasolina para aviones.

Históricamente, hasta su prohibición, el plomo derivado de los aditivos usados en la gasolina, estuvo presente como haluros de plomo (por ejemplo, $PbClBr$) en el escape de los autos, cuya alteración generalmente deriva en la formación de carbonatos, óxidos y sulfatos de plomo, debido a reacciones inducidas fotoquímicamente durante el transporte atmosférico (Olson et al. 1975). Como resultado, de la combustión de la gasolina el plomo fue depositado en el suelo como una mezcla de haluros, carbonatos, óxidos y sulfatos; los cuales subsecuentemente pueden haberse alterado en el suelo (Olson et al. 1975).

Por otro lado, el plomo orgánico (del tetraetilo de plomo) degrada a plomo inorgánico con la degradación de los hidrocarburos de la gasolina (Mulroy, 1998), y entonces, el ion Pb^{2+} que resulta del proceso de degradación, reacciona con los otros componentes del suelo.

Considerando los valores de pH entre 5.5 y 7.8 (Tabla 4.1), y el relativamente alto contenido de materia orgánica (Tabla 4.2) y el moderado contenido de Fe (Tabla 4.3), en los suelos de la zona urbana, se puede hipotetizar que el ion Pb^{2+} , producto de la degradación, se pudo haber sorbido o coprecipitado en partículas de Fe-oxihidróxidos o en la materia orgánica, o bien bajo las condiciones neutras y básicas del suelo; y haber precipitado como óxido, hidróxido o carbonato de plomo.

Debido a las relativamente bajas concentraciones totales de Pb en los suelos de la zona urbana (Tabla 4.3), en comparación con las zonas minera y metalúrgica, no fue posible identificar por MEB-EDS partículas de plomo que pudiera dar soporte a alguna de las hipótesis antes mencionadas acerca de las fases sólidas a las que pudiera estar asociado el plomo en los suelos de la zona urbana.

A) Fases sólidas que controlan la geodisponibilidad del Pb en la zona urbana

El hecho de que las concentraciones geodisponibles del Pb, en esta zona, no fueron detectadas por la técnica de análisis, indica que este contaminante puede estar asociado a fases sólidas estables en las condiciones ambientales (cercanas a la neutralidad) bajo las cuales se realizaron las pruebas de geodisponibilidad.

De acuerdo a las curvas teóricas de solubilidad, los carbonatos e hidróxidos de plomo de plomo (PbCO_3 y Pb(OH)_2) tienen el mínimo de solubilidad en el intervalo de pH entre 7 y 8. Sin embargo, la mínima solubilidad del PbCO_3 y del Pb(OH)_2 es de 0.35 mg/L y 0.15, respectivamente (Fig. 5.7), lo que de acuerdo al límite de detección de la técnica de análisis utilizada en este estudio fue de 0.21 mg/L, por lo que se puede sugerir que la precipitación Pb(OH)_2 puede ser la fase sólida que controla la geodisponibilidad del Pb, y los procesos de sorción con los Fe-oxihidróxidos y la materia orgánica.

B) Fases sólidas que controlan la bioaccesibilidad del Pb en la fase gástrica

En las muestras de suelos de la zona urbana, los valores de bioaccesibilidad del Pb en la fase gástrica (pH = 1.3 y 1.5), son relativamente altos y varían entre 40 y 100%.

Los valores experimentales de la bioaccesibilidad del Pb en la fase gástrica son muy inferiores a los valores de solubilidad teórica del plomo cuando este contaminante está asociado al Pb(OH)_2 o al PbCO_3 ; lo que permite inferir de que estos minerales no constituyen un control importante en la bioaccesibilidad del Pb.

Por lo que podemos hipotetizar que los valores altos de bioaccesibilidad del Pb, en la fase gástrica, podría estar asociada a la disolución de los Fe-oxihidróxidos y/o degradación de la materia orgánica, con la subsecuente liberación del Pb retenido en estos materiales. Es importante recordar que la materia orgánica no es estable en medio ácido, al igual que los Fe-oxihidróxidos que son solubles en medios ácidos (Figura 17).

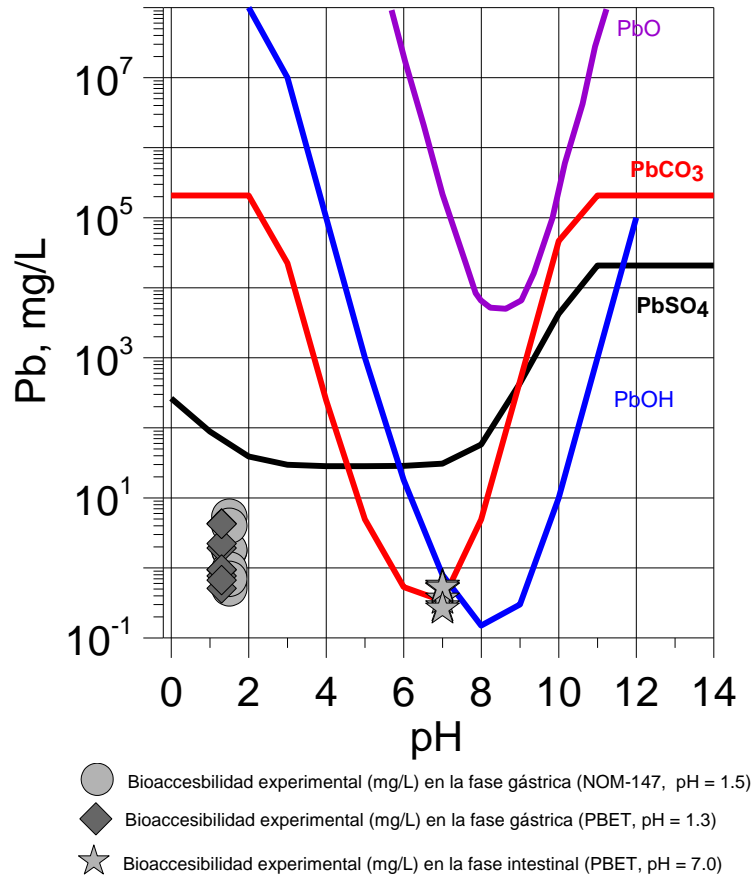


Figura 22. Valores experimentales de bioaccesibilidad de Pb en la zona urbana y curvas de solubilidad teórica de algunos minerales de plomo de interés (Fuente: Romero FM 2004)

C) Fases sólidas que controlan la bioaccesibilidad del Pb en la fase intestinal

En 8 muestras de un total de 10, la bioaccesibilidad del Pb disminuye sustancialmente hasta valores entre 3 y 16%. Sin embargo, en dos muestras la bioaccesibilidad del plomo sigue siendo alta (58 – 69%).

Esto posiblemente se deba a que el plomo, este asociado a los Fe-oxihidróxidos y la materia orgánica, que se liberó en la fase gástrica (pH = 1.3 – 1.5), cuando pasa a la fase intestinal (pH = 7), es posible su reprecipitación en forma de hidróxidos o carbonatos, ya que ha sido reportado que en condiciones neutras se favorecen los procesos de precipitación de los cationes divalentes de los metales pesados, incluyendo los de Pb (II) (Van Herreweghe et al., 2002).

La hipótesis anterior puede soportarse con el hecho de que los valores experimentales de la bioaccesibilidad del Pb en la fase intestinal son comparables a los valores de solubilidad teórica del plomo cuando este contaminante está asociado al $\text{Pb}(\text{OH})_2$ o al PbCO_3 (Figura 22).

6. Conclusiones

- Conclusiones generales

- ❖ Las concentraciones totales de EPT's en las muestras de suelo- concentradas por tamaño de partícula- son mayores en suelos tamizados (<38 μm), lo que permite afirmar que los EPT's se concentran en las partículas más finas.
- ❖ La zona que presentó mayor concentración total de As en las muestras de suelos estudiadas fue la zona metalúrgica y seguida de la zona minera. La zona urbana no presentó concentraciones de As total.
- ❖ La zona que presentó mayor concentración total de Pb en las muestras de suelos estudiadas fue la zona metalúrgica, seguida de la zona minera y por último la zona urbana.
- ❖ La zona metalúrgica fue la única zona de estudio que presentó en algunas muestras de suelos concentraciones geodisponibles de As y Pb superiores al límite de detección de la técnica analítica.
- ❖ Los resultados obtenidos en las concentraciones bioaccesibles en la simulación de las condiciones ácidas (fase gástrica) por los dos métodos (NOM147 y PBET) son comparables.
- ❖ La bioaccesibilidad de los EPT's dependen fuertemente del pH y de las fases minerales presentes en cada muestra de suelo analizada.
- ❖ Los resultados obtenidos de las concentraciones bioaccesibles en condiciones ácidas (fase gástrica) son mayores que los resultados obtenidos en condiciones neutras (fase intestinal) para el Pb en las tres zonas de estudio.

- ❖ La bioaccesibilidad del plomo en la fase gástrica es mayor en la zona urbana, seguida de la zona minera y por último la zona metalúrgica.

Conclusiones particulares

a) Arsénico

- Zona metalúrgica

- ❖ Una baja geodisponibilidad del As y Pb en la zona metalúrgica se debe a la precipitación de arseniato de plomo, que inferimos a partir de las partículas de Pb-As-Zn-Cu que fueron identificadas por MEB-EDS.
- ❖ Una baja bioaccesibilidad en la fase intestinal y una alta bioaccesibilidad en la fase gástrica del As; se debe a los arseniatos de zinc, hierro o plomo.
- ❖ Una baja bioaccesibilidad en la fase gástrica podría indicar que el As se encuentra encapsulado en escorias vitrificadas.

- Zona minera

- ❖ Una baja geodisponibilidad del As y Pb en las muestras de suelos podría deberse a la retención de estos contaminantes por procesos de sorción en diferentes fases minerales (Fe-oxihidróxidos y/o aluminosilicatos) que no se solubilizan en condiciones neutras (agua) y en consecuencia no liberan a los contaminantes retenidos en su superficie.
- ❖ La alta bioaccesibilidad del As de (59%) en una muestra (del total de 10), en la fase gástrica, podría estar asociada a la disolución de los Fe-oxihidróxidos y la subsecuente liberación del As y Pb retenidos en su superficie.
- ❖ Por otro lado, la baja y moderada bioaccesibilidad del As en la fase gástrica (0 – 37%) podría estar relacionada con la presencia de partículas, que se infiere se trate, de barita

(BaSO₄), que contienen As como arseniato y se está reteniendo en la barita a través del intercambio aniónico con los sulfatos de este mineral

- ❖ Una alta bioaccesibilidad en la fase intestinal del arsénico, podría deberse por que el arsénico se libera en las fases minerales óxidos de Fe debido a la presencia de ácidos orgánicos de bajo peso molecular, los cuales fueron utilizados en la simulación de las condiciones gastrointestinales por el Método PBET.

b) Plomo

- Zona metalúrgica

- ❖ Una baja geodisponibilidad del plomo en algunas muestras de suelo se debe a la precipitación de arseniato de plomo ((Pb₂(AsO₄)₃) (con trazas de Cu y Zn) que inferimos a partir de la identificación de las partículas que se observaron en algunas muestras de suelo por MEB-EDS
- ❖ Una baja bioaccesibilidad en la fase intestinal se debe a la precipitación de las fases solidas como la anglesita (PbSO₄), cerusita (PbCO₃), Arseniato de plomo ((Pb₂(AsO₄)₃) e Hidróxidos de plomo (Pb(OH)₂) que inferimos a partir de la identificación de las partículas que se observaron en algunas muestras de suelo por MEB-EDS.
- ❖ Una baja bioaccesibilidad en la fase gástrica está asociada a las fases sólidas como la galena y/o anglesita, que son fases estables a pH ácido.

- Zona minera

- ❖ Una alta bioaccesibilidad del Pb (56 – 100%) , en 7 muestras (del total de 10), en la fase gástrica, podría estar asociada a la disolución de los Fe-oxihidróxidos y la subsecuente liberación del Pb retenido en su superficie.
- ❖

- ❖ Los valores bajos y moderados de bioaccesibilidad de Pb en dos muestras en la fase gástrica (8 – 37%) podrían estar relacionados con la presencia de partículas, que se infiere se trate, del sulfuro de plomo denominado galena (PbS) o su principal producto de alteración: sulfato de plomo denominado anglesita (PbSO₄) que inferimos a partir de la identificación de las partículas que se observaron en algunas muestras de suelo por MEB-EDS
- ❖ Una baja bioaccesibilidad en la fase intestinal se debe a la reprecipitación de Pb liberado por la disolución de ferohidroxidos de hierro en las fases solidas; anglesita (PbSO₄) y cerusita (PbCO₃).

- **Zona urbana**

- ❖ Una alta bioaccesibilidad del Pb, en la fase gástrica, podría estar asociada a la disolución de los Fe-oxihidróxidos y/o degradación de la materia orgánica que tienen retenido al Pb por procesos de sorción, y con la subsecuente liberación del Pb retenido en estos materiales.
- ❖ Una baja bioaccesibilidad en la fase intestinal del plomo, posiblemente se deba a que el Pb asociado a los Fe-oxihidróxidos y la materia orgánica, se libera en la fase gástrica, y cuando pasa a la fase intestinal (pH = 7), reprecipita en forma de hidróxidos o carbonatos.

7. Referencias

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry., 2007. USA.
- Aguilar J., Dorronsoro C., Fernández E., Fernández J.2004. Soil pollution by pyrite mine spill in Spain, evolution in time. *Environmental Pollution*, 132: 395-401
- Aguirre R., 2007. Valoración de la geodisponibilidad y bioaccesibilidad en suelos contaminados con elementos potencialmente tóxicos por la industria minero-metalúrgica. Tesis de Maestría, UNAM.
- Andra S., Sarkar D., Datta R., Saminathan S. 2006. Lead in Soil in Paint Contaminated Residential Sites at San Antonio, Texas, and Baltimore, Maryland. *Bull Environ Contamination Toxicology*; 77: 643-650
- Arai Y, Lanzirrotti A, Sutton SR. Spatial and temporal variability of arsenic solid-state speciation in historically lead arsenate contaminated soils. *Environ Science Technology* 40:673–679.
- Aragón, P.A.; V.G. Torres; P.J. Santiago y F.M. Monroy. 2002. Scanning and transmission electron microscope of suspended lead-rich particles in the air of San Luis Potosi, Mexico. *Atmospheric Environment*, 36:5235-5243
- Asta MP, Cama J, Martínez M, Giménez J (2009) Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *J. Hazard Mat* 171:965–972.
- Bain JG, Blowes DW, Robertson WD, Frind EO (2000) Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at mine drainage site. *Contam Hydrol* 41:23-47
- Batres I., Carrizales L., Calderón J., Díaz- Barriga F. 1995. Participación del barro en la exposición infantil al plomo en una comunidad industrial expuesta ambientalmente a este metal. “intoxicación por plomo en México: Prevención y Control” (Mauricio Hernández A. Eduardo Palazuelos R, Eds). Instituto Nacional de Salud Pública y Departamento de Distrito Federal.
- Benin, A., Sargent, J.D., Dalton, M., Roda, S., 1999. High concentrations of heavy metals in neighborhoods near ore smelters in Northern Mexico. *Environ. Health Perspect.* 107, 279–284.
- Blake K., Barbezat G., Mann M., 1983. Effect of dietary constituents on the gastrointestinal absorption of ²⁰³Pb in man. *Environ. Res* (30): 182-187

- *Bowell RJ (1994) Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. Appl Geochem 9:279-286.*
- *Blowes, D.W. and Jambor, J.L. (1990), The Pore-water Geochemistry and the Mineralogy of the Vadose Zone of Sulfide Tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada., Applied Geochemistry, vol. 5, pp. 327-346.*
- *Brewster M (1992). Removing arsenic from contaminated wastewater. Water Environmental Technology; 4:54-57*
- *Bruce S., Noller B., Matanitobua V.2007. In vitro Physiologically Based Extraction Test (PBET) and Bioaccessibility of arsenic and lead from various mine waste materials. Journal of toxicology and environmental health. Part A: Current issues. 19(70): 1700-1711.*
- *Buchet, J.P., Roels, H., Lauwerys, R., Bruaux, P., Claeys-Thoreau, F., Lafontaine, A., Verduyn, G., 1980. Repeated surveillance of exposure to cadmium, manganese, and arsenic in school-age children living in rural, urban, and nonferrous smelter areas in Belgium. Environ. Res. 22, 95–108.*
- *Bustueva, K.A., Revich, B.A., Bezpalko, L.E., 1994. Cadmium in the environment of three Russian cities and in human hair and urine. Arch. Environ. Health 49, 284–288.*
- *Calderón-Salinas, J.V., Valdéz-Anaya, B., Mazuniga-Charles, Albores- Medina, A., 1996. Lead exposure in a population of Mexican children. Hum. Exp. Toxicol. 15, 305–311.*
- *Calderón J., Navarro M., Jiménez- Capdeville M., Santos Díaz M., Goleen A., Rodríguez L., Borja A., Díaz Barriga F. 2001. Exposure to arsenic and lead and neurophysiological development in Mexican children. Environmental Research, Section A 85: 69- 76.*
- *Carrizales, L., Del Razo, I., Díaz-Barriga, Téllez, J., Torres, R., Torres, A., Batres, L., Cubillas, A., Diaz- Barriga, F., 2006. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. Environmental Research 101, 1–10*
- *Casteel, S.; T. Evans; J. Turk; N. Basta; C. Weis; G. Henningsen y E. Hoffman. 2001. Refining the risk assessment of metal-contaminated soils. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 203:473-474*
- *Cikrt, M., Smerhovsky, Z., Blaha, K., Nerudova, J., Sediva, V., Fornuskova, H., Knotkova, J., Roth, Z., Kodl, M., Fitzgerald, E., 1997. Biological monitoring of child lead exposure in the Czech Republic. Environ. Health Perspect. 105, 406–411.*

- Comisión Nacional del Agua (CNA), 2002, Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero Parral-Valle del Verano, Estado de Chihuahua: México, Comisión Nacional del Agua. Subdirección General Técnica. Gerencia de Aguas Subterráneas. Subgerencia de Evaluación y Modelación Hidrogeológica, 11 p.
- Craw D, Koons PO, Chappell DA (2002) Arsenic distribution during formation and capping of an oxidized 561 sulphidic minesoil, Macraes mine, New Zealand. *J Geochem Explor* 76: 13-29.
- Cullen WR, Reimer KJ (1989) Arsenic speciation in the environment. *Chemical Review*; 89: 713–764
- Davis A, Drexler JW, Ruby V, Nicholson A (1994) Micromineralogy of mine wastes in relation to lead bioavailability, Butte, Montana. *Environ Sci Technol* 27:1415–1425
- Díaz-Barriga, F., Santos, M.A., Mejía, J.J., Batres, L., Yáñez, L., Carrizales, L., Vera, E., Del Razo, L.M., Cebrian, M.E., 1993. Arsenic and cadmium absorption in children living near a smelter complex in San Luis Potosí, Mexico. *Environ. Res.* 62, 242–250.
- Dieter, M.P., Matthews, H.B., Jeffcoat, R.A., Moseman, R.F., 1993. Comparison of lead bioavailability in F344 rats fed lead acetate, leadoxide, lead sulfide, or lead ore concentrate from Skagway, Alaska. *J. Toxicol. Environ. Health A* 39, 79–93.
- Drahota P., Rohovec J., Filippi M., Mihaljevic, Rychlovsky P., Cernevy V., Pertold Zdenek. 2009. Mineralogical and geochemical controls of arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the Mokrsko-West gold deposit, Czech Republic. *Science of the Total Environment* 407; 3372–3384
- Dove, P.M., Rimstidt, J.D., 1985. The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Am. Mineral.* 70, 838–844.
- Dunnette, D.A., Kowalik, P., Krechniak, J., Makinia, J., 1994. Perspectives on hazardous emissions and public health in Poland. In: Andrews, J.S., Frumkin, H., Johnson, B.L., Mehlman, M.A., Xintaras, Ch., Bucsel, J.A. (Eds.), *Hazardous Waste and Public Health: International Congress on the Health Effects of Hazardous Waste*. Princeton Science, pp. 178–191.
- Environmental Protection Agency, USA (www.epa.gov)
- Ettler V, Rohovec J, Navrátil T, Mihaljevic M. (2007) Mercury distribution in soil profiles polluted by lead smelting. *Bull Environ Contam Toxicol* 78:12-16.

- Fassbender, H. 1980. Química de Suelos con énfasis en suelos de América Latina. San José, Costa Rica, I.I.C.A. 398 p.
- Foster AI, Brown GE Jr. Tingle TN. Parks GA (1998). Quantitative arsenic speciation in mine tailing using X-ray absorption spectroscopy. *Am Mineral* 83:553-568.
- Freeman, G.B., Schoof, R.A., Ruby, M.V., Davis, A.O., Dill, J.A., Liao, S.C., Lapin, C.A., Bergstrom, P.D., 1995. Bioavailability of arsenic in soil and house dust impacted by smelter activities following oral administration in *Cynomolgus* monkeys. *Funda. Appl. Toxicol.* 28, 215–222
- Gerente C, Andrès Y, McKay G, LeCloirec P (2010) Removal of arsenic (V) onto chitosan: From sorption mechanism explanation to dynamic water treatment process. *Chem Eng J* 158:593-598
- Grafe M, Erick M, Gross PI. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65 (v), 1680–1687.
- Graziano, J.H., Popovac, D., Factor-Litvak, P., ShROUT, P., Kline, J., Murphy, M.J., Zhao, Y., Mehmeti, A., Ahmedi, X., Rajovic, B., Zvicer, Z., Nenezic, D.U., Lolacono, N.J., Stein, Z., 1990. Determinants of elevated blood lead during pregnancy in a population surrounding a lead smelter in Kosovo, Yugoslavia. *Environ. Health Perspect.* 89, 95–100.
- Gulson, B.L. y J.L. Davis. 1994. Lead bioavailability in the environment of children: Blood lead levels in children can be elevated in a mining community, *Archives of Environmental Health*, 49:326-332.
- Gutiérrez R., Villalobos M., Romero F., Fernández L. 2005. Natural attenuation of arsenic in semiarid soils contaminated by oxidized As waste. In: *Advances in Arsenic Research, Integration of experimental and observational Studies and Implications for mitigation. American Chemical Society symposium Series.* 915: 235-5.
- Gutiérrez R., Romero F., González G. 2007. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.* (24),2, 170-184.
- Haffert, L., Craw D. 2008. Mineralogical controls on environmental mobility of arsenic from historic mine processing residues, New Zealand, *Applied Geochemistry* 23 1467–1483

- Hamon, R.E., McLaughlin, M.J., Gilkes, R.J., Rate A.W., Zarcinas B., 2004, Geochemical indices allows estimation of heavy metal background concentration in soils: *Global Biochemical Cycles*,18, 1-6.
- Heaton, N. *Outlines of paint technology*; Charles Griffin and Company, Limited: London, 1940.
- Hwang, Y.H., Bornschein, R.L., Grote, J., Menrath, W., Roda, S., 1997. Environmental arsenic exposure of children around a former copper smelter site. *Environ. Res.* 72, 72–81.
- Jung, M.C., 2001. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Appl. Geochem.* 16 (11-12), 1369-1375
- Klaaseen C., Watkins III J., 2001. *Manual de toxicología*, 5ta edición, editorial Mc Graw Hill. 671-674.
- Krause, E., Ettel, V.A., 1989. Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds. *Hydrometallurgy* 22, 311–337.
- La Force MJ, Hansel CM, Fendorf S (2000) Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with iron in a mine waste-influenced palustrine emergent wetland. *Environ Sci Technol* 34:3937–3943.
- Lin Z (1997) Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Science Total Environmental*; 198: 13-31
- Lin ZX and Puls RW(2001). Studies of interfacial reactions between arsenic and minerals and its significance to site characterization. *Environ. Geol.* 40: 1433-1439.
- Lumsdon DG, Meeussen JCL, Paterson E, Garden LM, Anderson P (2001) Use of solid phase characterization and chemical modelling for assessing the behaviour of arsenic in contaminated soils. *Appl Geochem* 16:571–581.
- Magalhaes MCF, Silva MC (2003) Stability of lead (II) arsenates. *Monatsh Chem* 134:735–743
- Manning, B.A.; Goldberg, S. 1997. Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Sciences Technology*, 31, 2005-2011.
- Manning, B.A.; Goldberg, S. 1997. Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California soils. *Soil Science.* 162: 886-895.

- Manning, B.A.; Goldberg, S. 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Science Society America Journal*; 60: 121-131.
- Martínez-Jardines, 2010. Proyecto de doctorado del posgrado de Ciencias de la Tierra. Posgrado en Geología Ambiental. UNAM
- Morin G, Calas G (2006) Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements* 2:97–101.
- Morton-Bermea , E. Hernandez , E. Martinez-Pichardo, A.M. Soler-Arechalde, R. Lozano Santa-Cruz. Mexico City topsoils: Heavy metals vs. magnetic susceptibility. *Geoderma* 151 (2009) 121–125
- Mulroy, P. T; Ou, L. Degradation of tetraethyl lead during the degradation of leaded gasoline hydrocarbons in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*; 1998, 17(5), 777.
- M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, M.J. Martínez-Sánchez, J. Vidal, P.J. Tovar, J. Bech. 2008. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration* 96 183–193
- Navas, A., Machín, J., 2002, Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragon (northeast Spain): controlling factors and environmental implications: *Applied Geochemistry*, 17, 961–973
- Neel C, Bril H, Courtin-Nomade A, Dutreuil J-P (2003) Factors affecting natural development of soil on 35- 620 year-old sulphide-rich mine tailings. *Geoderma* 111:1–20.
- Nordstrom, D.K., Parks, G.A., 1987. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: discussion. *Am. Mineral.* 72, 849–851.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature* 333,134–139.
- Norma oficial mexicana que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsenico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, niquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. *Diario Oficial de la Federacion*, 2 de marzo del 2007
- Nordstrom, D. K. (2005). Modeling Low-temperature Geochemical Processes in *Treatise on Geochemistry Volume 5: Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*. Elsevier: 37-72.

- Olson, K. W.; Skogerboe, R. K. Environ. Sci. Technol. 1975, 9(3), 227.
- Ongley, L.K., Sherman, L., Armienta, A., Concilio, A., Salinas, C.F., 2007. Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico. Environmental Pollution 145, 793–799.
- Paktunc D, Foster A, Heald S, Laflamme G (2004) Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy. Geochim Cosmochim Acta 68:969–983
- Pierce, M.L., Moore, C.B., 1980. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. Environ. Sci. Technol. 14 (2), 214–216.
- Ramírez, A., 1986. Contaminación ambiental por cadmio en una ciudad metalúrgica. Bol. Sanit. Panam. 101, 514–521
- Israel Razo, Leticia Carrizales, Javier Castro, Fernando Díaz-Barriga, Marcos Monroy. 2003. Arsenic and Heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. Water, Air, and Soil Pollution 152: 129–152.
- Rivara, M.I., Cebrian, M., Corey, G., Hernández, M., Romieu, I., 1997. Cancer risk in an arsenic-contaminated area of Chile. In: Johnson, B., Xintaras, Ch., Andrews, J.S. (Eds.), Hazardous Waste: Impacts on Human and Ecological Health. Princeton Science, pp. 408–426.
- Robins, R.G., 1987. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: discussion. Am. Mineral. 72, 842–844.
- Rodríguez R., Basta N., Casteel S., Pace L. 1999. An in vitro gastrointestinal Method to Estimate Bioavailable Arsenic in contaminated soils and solid media. Department of plant and soils science, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma 74078. Environ. Sci. Technol, 4(33): 642-649
- Romero F, Armienta M, and Carrillo A. Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapán, Mexico *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **47**, 1: 1-13
- Romero F., Villalobos M., Aguirre. 2007. Solid-Phase Control on Lead Bioaccessibility in Smelter-Impacted Soils. *Arch Environ Contam Toxicol* (2008) 55:566–575
- Romero F, Villalobos M, Aguirre R, Gutierrez ME. Solid-phase control on lead bioaccessibility in smelter-impacted soils., 2008. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* DOI.10.1007/s00244-008-9152-3.

- Romero F, Armienta M, Gutiérrez M., 2008. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad e impacto potencial de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 24, 2: 43-54.
- Romero F, Prol-Ledesma R, Canet, Núñez-Alvares L, Pérez-Vázquez R., 2010. Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: natural attenuation of arsenic, barium and lead, and behavior of rare earth elements. *Applied Geochemistry* 25, 5: 716-727
- Roussel C, Neel C, Bril H., 2000. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine 645 tailings. *Sci Total Environ* 263:209–219
- Ruby, M.V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., Sellstone, C.M., 1993. Development of an in vitro Screening Test to Evaluate the In vivo Bioaccessibility of Ingested Mine- Waste Lead.. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2870-2877.
- Ruby, M.V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., Sellstone, C.M., 1996. Estimation of bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ. Sci. Technol.* 30, 420–430.
- Ruby, M.V. 1999. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soils for use in human health. *Environmental Science & Technology*. November 21, (33): 3647.
- Sadiq, M., 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air Soil Pollut.* 93, 117–136.
- Savage KS, Tingle TN, O'Day PA et al (2000) Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Appl Geochem* 15:1219–1244
- Schoof, R, 2003. Guide for Incorporating Bioavailability Adjustments into Human Health and Ecological Risk Assessments at U. S. Department of Defense Facilities. Report prepared for the U.S. Department of Defense
- SEMARNAT, 2004
- Slowey AJ, Johnson SB, Newville M, Brown GE Jr (2007) Speciation and colloid transport of arsenic from mine tailings. *Appl Geochem* 22:1884–1898
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* (17): 517-568.
- Spear, T.M., Svee, W., Vincent, J.H., Stanisich, N., 1998. Chemical speciation of lead dust associated with primary lead smelting. *Environ. Health Perspect.* 106, 565–571.

- Steele, M.J.; B.D Beck; B.L. Murphy y H.S. Strauss. 1990. Assessing the Contribution from Lead in Mining Wastes to Blood Lead. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 11:158-190
- Stuben D, Berner Z, Kappes B, Puchelt H (2001) Environmental monitoring of heavy metals and arsenic 661 from Ag-Pb-Zn mining. A case study over two millennia. *Environ Monit Assess* 70:181–200
- Stumm W., Morgan J. 1996. *Aquatic Chemistry, Equilibrium and rates in natural water*. Wiley interscience, New York, U.S.A. (3).
- K. Sultan. 2007. Distribution of Metals and Arsenic in Soils of Central Victoria (Creswick-Ballarat), Australia. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 52, 339–346 (2007)
- Traina S., Laparche V., 1999. Contaminated bioavailability in soils, sediments and aquatic environments, In Colloquium “Geology Mineralogy and human Welfares”, November 8-9, Irvine, California: proceedings of the National Academy os Sciencies of United State of America. 96(7): 3365-3371
- Van Herreweghe S., Swennen R., CappuynsV., Van Decastele C.2002. Chemical associations of heavy metals and metalloids in contaminated soils near former ore treatment plants a differentiated approach with emphasis on pHstat- leaching, *Physico-chemical Geology*,K.U.Leuven, Celestijnenlaan, Department of Chemical Engineering, K.U. Leuven, de Croylaan, Belgium. *Journal of Geochemical Exploration* 76:13-138.
- Vircikova, E., Molnar, J., Lech, P., Reitznerova, E., 1995. Solubilities of amorphous Fe–As precipitates. *Hydrometallurgy* 38, 111–123
- Villalobos M., García-Payne D.G.†, López-Zepeda J.L.*, Cenicerós-Gómez A.E., and Gutiérrez-Ruiz M.E. (2010) Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: I. Wet chemical and thermodynamic evidences *Aquatic Geochemistry* 16(2), 225-250
- Wang, S. and Mulligan, C.N. Effect of Natural Organic Matter on Arsenic Release from Soils and Sediments into Groundwater. *Accepted Environmental Geochemistry and Health*. 17, 2005
- Wasserman, G.A., Liu, X., Lolocono, N.J., Factor-Litvak, P., Kline, J.K., Popovac, D., Morina, N., Musabegovic, A., Vrenezi, N., Capuni- Paracka, S., Lekic, V., Preteni-Redjepi, E., Hadzialjevic, S., Slavkovich, V., Graziano, J.H., 1997. Lead exposure and intelligence in 7-

year-old children: the Yugoslavia prospective study. *Environmental Health Perspect.* 105, 956–961.

- Tye AM, Young SD, Crout NMJ et al (2002) Predicting arsenic solubility in contaminated soils using ⁶⁶³ isotopic dilution techniques. *Environ Sci Technol* 36:982–988
- Xu, H., B. Allard, and A. Grimvall. 1988. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As (V) on geological materials. *Water Air Soil Pollution.* 40:293–305.
- Zhang S, Li W, Shan X. *Water, Air and Soils Pollution*, 2005,167 (1-4), 111-122.

Páginas de internet

- http://mapserver.inegi.org.mx/geografia/espanol/estados/df/climas_map.cfm?c=444&e=31
- http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts2.pdf