



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR
ARSÉNICO (As) Y PLOMO (Pb) EN LA ZONA MINERA DE
PARRAL, CHIHUAHUA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE
ABSORCIÓN ATÓMICA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ALEJANDRO MENCHACA PÉREZ



MÉXICO, D.F. AÑO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DRA. IRMA CRUZ GAVILÁN GARCÍA
VOCAL: DR. JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO
SECRETARIO: DRA. GEMA LUZ ANDRACA AYALA
1° SUPLENTE: PROF. LUIS DANIEL SIFUENTES VÁZQUEZ
2° SUPLENTE: PROF. ULRICH BRIONES GUERASH SILVA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: U.N.A.M. FACULTAD DE QUÍMICA
UNIDAD DE GESTIÓN AMBIENTAL. EDIFICIO A. LABORATORIO ANEXO 2-D.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Irma Cruz Gavilán García

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Georgina Fernández Villagómez

SUSTENTANTE:

Alejandro Menchaca Pérez

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE IMÁGENES.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS	IV
SIGLAS Y ACRÓNIMOS	V
RESUMEN	VI
ABSTRACT.....	VII
INTRODUCCIÓN.....	VIII
OBJETIVO	IX
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	IX
ALCANCES Y LIMITACIONES	IX
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	1
I.1 MINERÍA EN MÉXICO.....	1
I.2 MINERÍA EN EL ESTADO DE CHIHUAHUA.....	2
<i>I.2.1 Hidalgo del Parral.....</i>	<i>4</i>
I.3 LEGISLACIÓN Y NORMATIVIDAD NACIONAL EN CUESTIÓN DE MINERÍA Y RESIDUOS MINEROS.....	6
CAPÍTULO II. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS, TOXICOLÓGICAS Y DESTINO AMBIENTAL DEL ARSÉNICO Y PLOMO.....	12
II.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL ARSÉNICO.....	12
II.2 TOXICIDAD DEL ARSÉNICO.....	13
II.3 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL PLOMO.....	14
II.4 TOXICIDAD DEL PLOMO.....	15
II.5 DESTINO AMBIENTAL DEL ARSÉNICO Y PLOMO EN EL SUELO.....	16
<i>II.5.1 Arsénico.....</i>	<i>17</i>
<i>II.5.2 Plomo.....</i>	<i>20</i>
II.6 ESPECIACIÓN DE METALES Y METALOIDES.....	21
CAPÍTULO III. TÉCNICA PARA LA CUANTIFICACIÓN DE METALES Y METALOIDES.....	27
III.1 INTRODUCCIÓN.....	27
III.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA.....	28
III.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA POR GENERACIÓN DE HIDRUROS.....	33
III.4 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	34
III.5 VALIDACIÓN DEL MÉTODO.....	35

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	38
IV.1 METODOLOGÍA.	38
IV.2 PLAN DE MUESTREO Y TRABAJO DE CAMPO.	39
IV.3 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO Y PLOMO.	43
IV.4 CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO Y PLOMO.	46
<i>IV.4.1 Digestión de las muestras.</i>	<i>46</i>
<i>IV.4.2 Cuantificación de arsénico.</i>	<i>48</i>
<i>IV.4.3 Cuantificación de plomo.</i>	<i>49</i>
IV.5 MÉTODO DE EXTRACCIONES SECUENCIALES.	49
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	54
V.1 PLAN DE MUESTREO.	54
V.3 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO Y PLOMO.	58
V.4 CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO Y PLOMO.	61
<i>V.4.1 Cuantificación de arsénico.</i>	<i>62</i>
<i>V.4.2 Cuantificación de plomo.</i>	<i>64</i>
V.5 ESPECIACIÓN DE MUESTRAS QUE SOBREPASAN LOS LÍMITES DE REFERENCIA EN LA NOM-147- SEMARNAT/SSA1-2004.	66
<i>V.5.1 Especiación de arsénico.</i>	<i>66</i>
<i>V.5.2 Especiación de plomo.</i>	<i>68</i>
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	71
REFERENCIAS	73
ANEXO I.	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.2	Regiones mineras en el estado de Chihuahua (SE, 2014)	3
Figura 1.3	Ubicación geográfica del municipio de Hidalgo del Parral. (INEGI, 2009) ...	4
Figura 2.1	Consecuencias de la intoxicación por arsénico y plomo (The Denver Post, 2007)	16
Figura 2.2	Diagrama de Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O ₂ -H ₂ O (IBEROARSEN, 2008).....	19
Figura 3.1	Diagrama de espectrofotómetro de llama diseño de haz doble (Skoog, 2008)	28
Figura 3.2	Procesos que ocurren durante la atomización (Skoog, 2008)	29
Figura 3.3	Métodos continuos de introducción de muestra (skoog, 2008).	30
Figura 3.4	Quemador de flujo laminar (Perkin Elmer Co., 1996)	31
Figura 3.5	Sección transversal de una lámpara de cátodo hueco (Perkin Elmer Co., 1999)	32
Figura 4.3	Delimitación de la zona de estudio y uso de suelo alrededor de la mina ...	41
Figura 4.4	Cuadrícula propuesta para la toma de muestras	41
Figura 4.5	Puntos de muestreo enumerados	42
Figura 5.2	Ubicación de las muestras colectadas	55
Figura 5.6	Curva de calibración para arsénico	58
Figura 5.7	Curva de calibración para plomo	58
Figura 5.8	Diagrama causa-efecto para la determinación de la incertidumbre	60
Figura 5.10	Concentración de arsénico en las muestras obtenidas	63
Figura 5.11	Diagrama de caja para arsénico de las muestras obtenidas	63
Figura 5.12	Diagrama de iso-concentración para arsénico	64
Figura 5.13	Concentración de plomo en las muestras recolectadas	65
Figura 5.14	Diagrama de caja para plomo de las muestras obtenidas.	65
Figura 5.15	Diagrama de iso-concentración para plomo	66
Figura 5.17	Diagrama de cajas para la especiación de arsénico.....	68
Figura 5.19	Diagrama de cajas para la especiación de plomo.....	68

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imágenes 4.1 Fotos de a) toma de muestra, b) medición de profundidad y c) determinación de pH	38
Imagen 4.2 Especiación de las muestras.....	39
Imágenes 5.5 Registro. Jales rojos (a), Jales blancos (b) y Jales nuevos (c)	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Etapas del proceso minero e impacto al medio ambiente (INE, 1994)	2
Tabla 1.4 Concentraciones de referencia totales por tipo de suelo (DOF, 2007)	10
Tabla 2.3 Métodos de extracciones secuenciales BCR (Mossp, 2003).....	25
Tabla 3.6 Parámetros de validación de métodos (EURACHEM, 2014).....	36
Tabla 4.6 Parámetros establecidos para la lectura de arsénico en el espectrofotómetro Perkin Elmer AAnalyst 100	48
Tabla 4.7 Parámetros establecidos para la lectura de plomo en el espectrofotómetro Perkin Elmer 3110.	49
Tabla 5.1 Coordenadas de las muestras colectadas.....	54
Tabla 5.3 Resumen estadístico de los parámetros registrados en campo	55
Tabla 5.4 Parámetros de pH, conductividad y materia orgánica en cada muestra.....	56
Tabla 5.9 Concentración de arsénico y plomo.....	62
Tabla 5.16 Resultados especiación arsénico.....	67
Tabla 5.17 Resultados de especiación arsénico método BCR modificado	67
Tabla 5.18 Resultados de especiación plomo	69

Siglas y acrónimos

As: Arsénico

Abs: Absorbancia

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BCR: Community Bureau of Reference

DL: Dosis letal

DOF: Diario Oficial de la Federación

EMA: Escuela del Medio Ambiente

F1: Fracción intercambiable

F2: Fracción reducible

F3: Fracción oxidable

FR: Fracción residual

Int. Time: Tiempo de integración

INE: Instituto Nacional de Ecología

INEGI: Instituto Nacional de Geografía y Estadística

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

LC: Límite de cuantificación

LD: Límite de detección

Pb: Plomo

SE: Secretaría de Economía

SEMARNAT: Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales

U: Incertidumbre

USEPA: United States Environmental Protection Agency

UNAM: Universidad Nacional Autónoma de México

Resumen

El presente trabajo se enfoca en el estudio de los jales y alrededores de la región minera de Parral, Chihuahua, México. Se efectuó un muestreo del tipo exploratorio para determinar la concentración total de plomo y arsénico provenientes de la presa de jales. Las muestras fueron procesadas para su análisis utilizando la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica por Flama y mediante la Generación de Hidruros. La concentración total de plomo va desde 78.03 ± 2.67 a $5,748 \pm 263$ [mg kg^{-1}] y 5.49 ± 0.43 a 509.84 ± 40.18 [mg kg^{-1}] para arsénico.

La especiación es necesaria para las muestras que exceden los límites establecidos en la normatividad mexicana, usando el método de extracciones secuenciales propuesto por la Oficina de Comunidades de Referencia (BCR por sus siglas en inglés) obteniendo la distribución de arsénico y plomo en cuatro diferentes fracciones. El primer paso de la extracción obtiene la fracción extractable/intercambiable (F1), la segunda la fracción reducible (F2), la tercera fracción representa los metales que están unidos a materia orgánica y a sulfuros (F3) en condiciones oxidantes, y finalmente el cuarto paso de la extracción secuencial es la fracción residual (FR).

La mayor parte del arsénico se encuentra en la FR y en la F3, las cuales tienen baja movilidad y mínimas probabilidades de tener efectos adversos al ambiente, por otra parte, el plomo se encuentra en un 70% en las F1 y F2, representando un riesgo de alta movilidad y biodisponibilidad en el ambiente, el 30% restante se encuentra en la F3 y FR.

Abstract

This work was focused on the study of mining waste in the region of Parral, Chihuahua, Mexico. An exploratory sampling method was performed to determine the total concentration of arsenic and lead in the tailings from the mining area. Samples were processed for analysis by the technique of Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) and Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy (HG-AAS). The total concentration of lead in the samples ranging from 78.03 ± 2.67 to $5,748 \pm 263.63$ [mg kg^{-1}] and 5.49 ± 0.43 to 509.84 ± 40.18 [mg kg^{-1}] for arsenic.

Linked to these data the speciation is needed for samples that exceed the limits based in the Mexican guidelines. Speciation was performed using the method of sequential extractions proposed by the Bureau Community of Reference (BCR) obtaining the distribution of arsenic and lead in four different fractions. The first step of sequential extraction obtains the extractable/exchangeable fraction (F1), the reducible fraction (F2), the third fraction are the metals bound to organic matter and sulfides (F3) under oxidizing conditions, the fourth step of the sequential extraction, the residual fraction (RF).

The results show that 70% of lead was found in the F1 and F2 the other 30% is found in F3 and RF, most of the arsenic is in the RF and F3, which has low mobility and minimum probabilities to have adverse effects on the environment.

Introducción

En México existe la problemática de dos grandes pasivos ambientales, uno producido por las actividades petroleras y el otro por las empresas mineras; dichas empresas mineras proveen a la economía nacional un aporte importante del capital, pero a su vez los procesos metalúrgicos producen un exceso de contaminantes al medio ambiente, los cuales contienen entre ellos metales pesados, y dado que no pueden ser eliminados de forma natural se convierten en un problema de suma importancia.

El arsénico y el plomo se consideran elementos potencialmente tóxicos (EPT) debido a que tienen la capacidad de reemplazar bioelementos que causan serios efectos en el metabolismo del cuerpo (INE 2005, Galán *et al.* 2008). Históricamente, la minería era una de las actividades económicas más importantes de la zona de Hidalgo del Parral, en el estado de Chihuahua (INE 1994), como consecuencia, se han ido acumulando depósitos de residuos mineros y la escoria de procesos de fundición donde se encuentran grandes cantidades de éstos.

Como parte de la respuesta a la problemática anteriormente mencionada, surge la necesidad de monitorear la concentración de arsénico y plomo presente en el sitio de estudio con el fin de poder determinar la movilidad y biodisponibilidad de este elemento, además de los parámetros de exposición reales mediante metodologías que permitan una alta sensibilidad y selectividad. Por ello se han desarrollado una gran variedad de métodos analíticos que permiten cuantificar este elemento como lo es la Espectroscopia de Absorción Atómica por Flama y por Generación de Hidruros.

En este trabajo se evaluó la contaminación del suelo en los residuos mineros y los alrededores del sitio de estudio, conforme la legislación mexicana.

Objetivo

- Evaluar la contaminación del suelo por arsénico y plomo mediante Espectroscopia de Absorción Atómica por Flama y Generación de Hidruros respectivamente de las muestras obtenidas en la zona minera de Parral, Chihuahua.

Objetivos específicos

- Validación del método de cuantificación de arsénico y plomo (USEPA 7061A, USEPA 7000B).
- Una vez validado el método, cuantificar las cantidades arsénico mediante Espectroscopia de Absorción Atómica por Generador de Hidruros (EAA-GH) y de plomo por Flama (EAAF).
- Realizar la especiación química (método BCR extracciones secuenciales, Rauret *et al.*, 1999) en muestras que presenten una concentración superior a la máxima permitida por norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Alcances y limitaciones

- Las muestras recolectadas tienen un peso aproximado de 300 gramos y fueron tomadas a 30 centímetros de la superficie, en un área aproximada de 158.43 ha.
- Se estudiaron arsénico y plomo, como los contaminantes del suelo los cuales considera la normativa oficial mexicana.

Capítulo I. Antecedentes.

I.1 Minería en México.

La minería es una actividad económica que se refiere a la exploración, ocupación y aprovechamiento de minerales en lugares conocidos como yacimientos, los cuales se encuentran al aire libre o en el subsuelo a diferentes niveles de profundidad, además ha contribuido al desarrollo industrial, pues los minerales se utilizan como materias primas en un gran número de ramas industriales. Es una de las actividades más antiguas en la historia del hombre (Hartman y Jan, 2007).

En México se tiene antecedentes mineros desde los tiempos prehispánicos y en la época colonial, así como en la primera mitad del siglo XIX (Coll-Hurtado *et al.*, 2002), hoy en día esta actividad contribuye al continuo desarrollo del país. La identificación histórica del país y la minería tiene su origen tanto en el patrimonio mineral del territorio nacional, como en la influencia que ha tenido en la ubicación de importantes asentamientos humanos, localizados en su mayor parte en zonas montañosas, áridas y las llanuras costeras. Por lo menos diez distritos mineros de México, en distintos periodos, ocuparon los primeros lugares de producción y dos de ellos han sobrepasado la producción de un billón de onzas troy de plata: Hidalgo del Parral, en Chihuahua y Pachuca, en Hidalgo (INE, 1994).

En los últimos años se ha abierto una nueva etapa para que la minería mexicana pueda enfrentar con éxito los retos de un mercado cambiante y competitivo, propiciando mayor participación de los sectores privado y social en la actividad, no olvidando las condiciones de seguridad jurídica, entre las que se encuentran las de protección al ambiente y a la salud humana.

El desarrollo y modernización de este sector, como el de la mayor parte de la industria, lleva implícitas perturbaciones en la ecología, la explotación de yacimientos y beneficios de minerales (como toda actividad extractiva) puede provocar alteraciones o impactar de manera negativa al entorno. En la tabla

1.1 se indican las etapas del proceso minero y el impacto que tiene al medio ambiente (INE, 1994).

Tabla 1.1 Etapas del proceso minero e impacto al medio ambiente.
Fuente: INE, 1994.

Etapas	Descripción	Impacto ambiental
Prospección	Estudios de gravimetría, geología superficial, geoelectrica, susceptibilidad magnética y densidad.	Son procedimientos no invasivos que no generan impactos ambientales significativos.
Exploración	Barrenación a diamante, obras y perforaciones directas, construcción de caminos, planillas de barrenación, instalación de campamentos.	Las modificaciones que puede generar, en algunos casos la destrucción de la vegetación, suelen ser mitigables o en su mayoría, sujetas a procedimientos de protección y compensación ambiental.
Explotación	Transformación necesaria del ambiente para los objetivos mineros: construcción y obras diversas (tiros, patios de depósito temporal de minerales, etc.)	Destacan los riesgos asociados a la operación de presas de jales, que pueden generar escurrimientos y arrastre de residuos minero-metalúrgicos peligrosos, de alto impacto ambiental, así como la generación de aguas residuales.
Beneficio	Una vez realizada la explotación metalúrgica necesaria, se define el método de concentración idóneo. Por lo general se reduce el tamaño del mineral, mediante la trituración y molienda. También, comúnmente se llevan a cabo tratamientos previos a una fusión primaria o electrodeposición.	La trituración y molienda pueden provocar ruido, vibración y emisión de polvo siendo efectos de bajo impacto. El tratamiento de beneficio puede tener efectos ambientales negativos como: generación de aguas residuales, residuos peligrosos y en algunos casos emisiones a la atmósfera.
Fundición y Refinación	Usos de hornos industriales para obtener metales y sus aleaciones hasta conformarlos como materias primas para uso industrial. Eliminación de impurezas en los metales obtenidos para alcanzar una ley de alto contenido.	Los contaminantes que producen se centran en las emisiones a la atmósfera aunque también se generan residuos peligrosos y aguas residuales.

I.2 Minería en el estado de Chihuahua.

El estado de Chihuahua se localiza en la zona norte de México, ocupa el 1° lugar en extensión territorial. Limita al norte con los Estados Unidos de Norteamérica a lo largo de la frontera con una extensión de 760 km (Texas y Nuevo México), al este colinda con el estado de Coahuila, al sur con Durango al

suroeste con Sinaloa y al oeste con Sonora. La entidad se encuentra dividida en 67 municipios y su capital es la ciudad de Chihuahua (INEGI, 2010).

Históricamente, la minería ha sido pilar en la economía del estado de Chihuahua, como actividad fundadora de importantes centros de población. En la actualidad es un motor que apoya el desarrollo industrial del estado. Durante su historia minera se han explotado importantes yacimientos como los de Santa Bárbara, Parral, Santa Eulalia, San Francisco del Oro, Naica, la Perla, Bismark, Piedras Verdes, El Sauzal, Plomosas y Ocampo (Secretaría de Economía, 2014), los cuales han contribuido en gran medida a mantener una posición importante en la producción nacional, siendo evidente que el potencial geológico del territorio es muy amplio y favorable para explorar sus recursos naturales lo que presentan un gran atractivo para la inversión nacional y extranjera. Regionalmente se pueden enmarcar 12 regiones mineras, en la figura 1.2 se observa cómo se han agrupado de acuerdo al tipo de mineralización y a su ubicación.

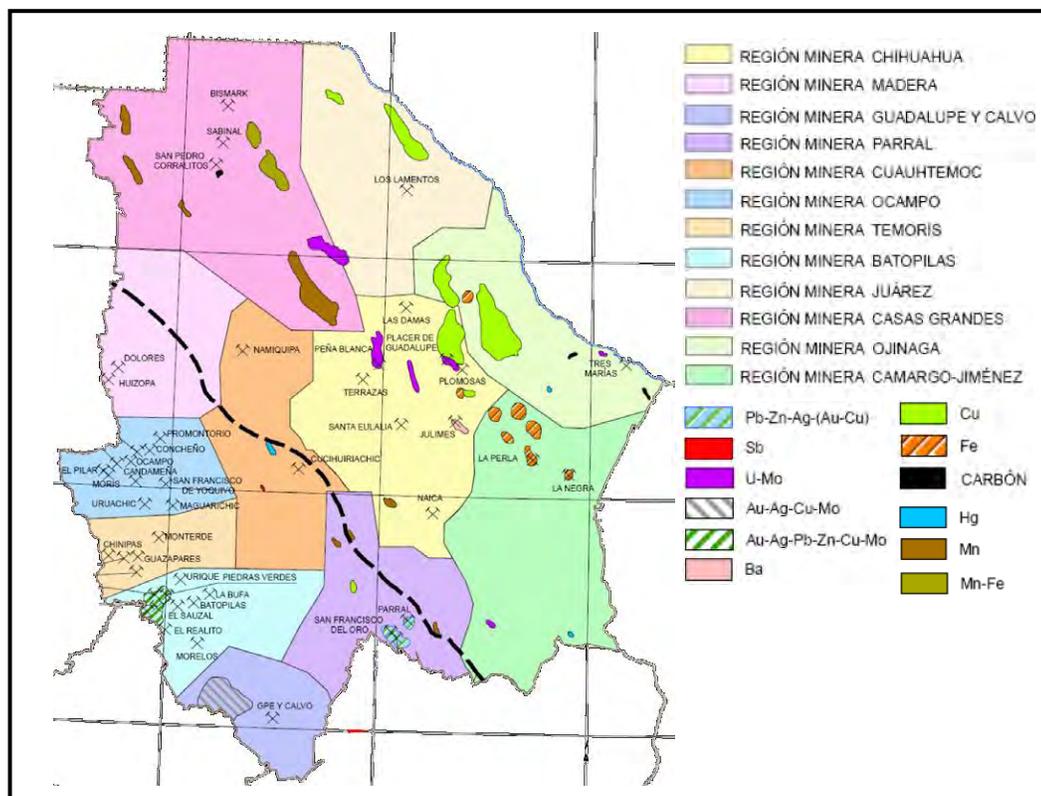


Figura 1.2 Regiones mineras en el estado de Chihuahua.
Fuente: Secretaría de Economía, 2014.

I.2.1 Hidalgo del Parral.

El distrito de Parral se encuentra a aproximadamente 210 km al sur de la ciudad de Chihuahua (figura 1.3), capital del estado. Tiene una superficie de 1,751 km², que representa el 0.71% de la extensión territorial del Estado. Su territorio es accidentado, presentando extensiones planas, con las características de la mesa central y lomeríos continuos y bajas serranías. El clima es extremo, con temperaturas de hasta 40°C en verano y hasta 5°C bajo cero en invierno. La precipitación pluvial es del orden de 490 mm por año. La vegetación característica de la región es de mezquites, huizaches y cardenchas entre otros. Los vientos dominantes provienen del suroeste.

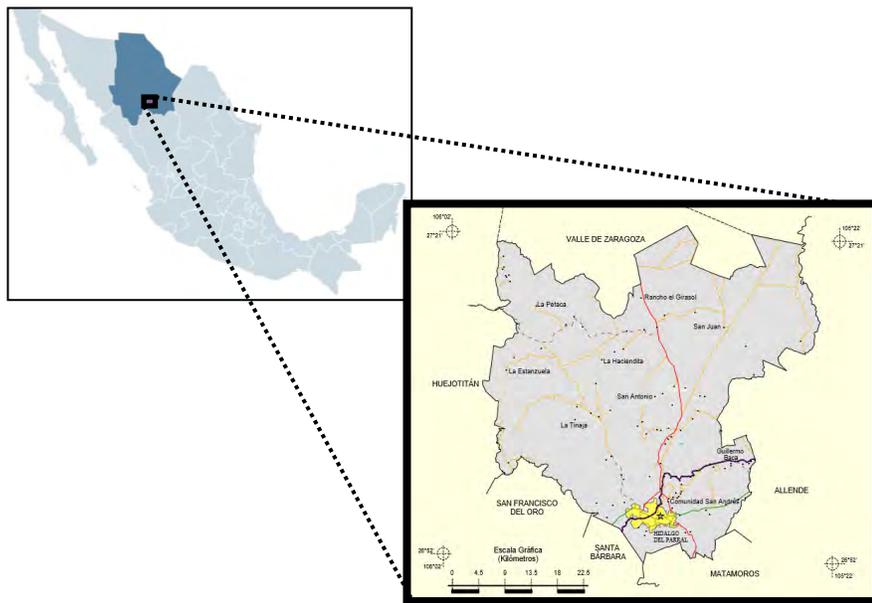


Figura 1.3 Ubicación geográfica del municipio de Hidalgo del Parral.
Fuente: INEGI 2009.

Los principales tipos de suelos (INE, 1993) de acuerdo con la clasificación de la FAO-UNESCO (Food and Agriculture Organization y United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization por sus siglas en inglés) son los siguientes:

- Litosol: Se desarrolla sobre áreas prácticamente con el material parental visible. Tiene una delgada capa de suelo inferior a los 10 cm de profundidad.
- Regosol: Es un suelo ligeramente más evolucionado que el litosol, aunque su profundidad tampoco rebasa los 10 cm presenta alta pedregosidad y un alto lavado de suelo. Tiene baja productividad y su uso es forestal.
- Redniza: Es un suelo del tipo arcilloso y poco profundo con desarrollo bajo y moderado, asociado con sustratos de calizas y con una ligera alcalinidad.
- Fluvisol: Es un suelo asociado con la dinámica fluvial de la zona, presenta en su perfil material de arrastre de los ríos. Presenta texturas arcillosas hasta texturas gravosas.
- Xerosol: Tiene una fase pedregosa superficial fuerte, es decir, un alto contenido de rocas. Son amarillos y café claro.
- Vertisol: Es un suelo moderadamente desarrollado con texturas arcillosas y de migajón arcilloso, profundo, bien estructurado y con potencialidad a inundaciones debido a la compactación de las arcillas.
- Feozem: Tiene una capa superficial relativamente rica de materia orgánica en la superficie, son de color oscuro y con un desarrollo variable dependiendo de las condiciones particulares del terreno.
- Castañozem: Son suelos oscuros bien desarrollados de alta productividad, altas concentraciones de materia orgánica y nutrientes. Su ubicación se restringe al río Parral en una porción de la cuenca alta.

Entre sus recursos naturales se encuentra la minería cuyos minerales principales son: oro, plata, plomo, cobre, zinc, fluorita y barita. El uso predominante del suelo es ganadero, agrícola y minero. (INAFED, 2010).

El primer descubrimiento de plata ocurrió en 1631, para 1665 operaban más de 60 pequeñas minas (Endeavour Silver Corp., 2013). En los últimos años del siglo XIX, Parral vivió el auge minero propiciado por la renovación de los procesos de extracción de plata en la antigua mina de "La Prieta" conocida

también como "La Negrita"; 1926 es el año de esplendor de esta mina, de la que se extraían 1,500 toneladas de minerales puros al día. Durante 345 años "La Prieta" fue el principal sustento de la ciudad. Parral, como otros pueblos mineros ha buscado diversificar su economía, actualmente la industria de la transformación de la madera, la ganadería, el turismo y la minería conforman parte importante de los bienes de la ciudad.

La gran actividad minera en Hidalgo del Parral creó un cambio en la composición del suelo, provocando que haya una sustitución paulatina de pastizales de menor calidad y mayor resistencia. En el proceso de acumulación de jales, los cuales son el material residual del proceso minero, estos son acarreados por los escurrimientos y transportados por los ríos, provocando que un gran volumen de materiales se deposite y posteriormente sean lixiviados pudiendo llegar a los mantos freáticos. Otro problema son los vientos que arrastran los polvos de los jales hacia la planicie, afectando además de la comunidad, a la salud de los pobladores.

Parral es doblemente célebre, además de haber sido uno de los principales y más ricos centros mineros del Virreinato de Nueva España, en una de sus calles, el 20 de julio de 1923 murió asesinado Francisco Villa (Krauze, 2009), actualmente funciona como museo.

I.3 Legislación y normatividad nacional en cuestión de minería y residuos mineros.

El desarrollo y modernización del sector minero lleva implícitas perturbaciones en la ecología, esto explica que se haya pasado del objetivo principalmente correctivo en materia de cuidado del ambiente, que predominó en el pasado, a uno esencialmente preventivo, orientado hacia el desarrollo sustentable de esta actividad, dando cumplimiento al compromiso adoptado por México en la Cumbre de la Tierra (INE, 1993).

La legislación ambiental en materia de residuos mineros es la siguiente:

- Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA, 1988):

Es reglamentaria de los artículos constitucionales que se refieren a la preservación y restauración del equilibrio ecológico, así como a la protección al ambiente, y tiene por objeto propiciar el desarrollo sustentable.

Capítulo III: De la Exploración y Explotación de los Recursos no Renovables en el Equilibrio Ecológico.

- Artículo 108: Para prevenir y controlar los efectos generados en la exploración y explotación de los recursos no renovables en el equilibrio ecológico e integridad de los ecosistemas, la Secretaría expedirá las normas oficiales mexicanas que permitan:
 - ✓ III. La adecuada ubicación y formas de los depósitos de desmontes, relaves y escorias de las minas y establecimientos de beneficios de los minerales.

- Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos (LGPGIR, 2003).

Esta ley tiene por objeto garantizar el derecho de toda persona a tener un medio ambiente adecuado y propiciar el desarrollo sustentable a través de la prevención de la generación, la valorización y la gestión integral de los residuos peligrosos, de los residuos sólidos urbanos y de manejo especial además de prevenir la contaminación de sitios con estos residuos, y llevar a cabo su remediación.

Título III: Clasificación de los Residuos; Capítulo Único: Fines, criterios y bases generales.

- Artículo 17: Los residuos de la industria minera-metalúrgica provenientes del minado y tratamiento de minerales tales como jales, residuos de los patios de lixiviación abandonados, así como los metalúrgicos provenientes de los procesos de fundición, refinación y

transformación de metales, que se definirán en forma genérica en el reglamento según lo estipulado en el artículo 7 fracción III de esta Ley, son de regulación y competencia federal. Podrán disponerse finalmente en el sitio de su generación; su peligrosidad y manejo integral, se determinará conforme a las normas oficiales mexicanas aplicables, y estarán sujetos a los planes de manejo previstos en esta Ley.

Título IV: instrumentos de la política de prevención y gestión integral de los residuos; Capítulo I: programas para la prevención y gestión integral de los residuos.

- El artículo 33 señala que los residuos minero-metalúrgicos se traten a través de planes de manejo.

La normatividad aplicable a la minería y residuos mineros es la siguiente¹:

- Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.
- Norma Oficial Mexicana NOM-120-SEMARNAT-2011: Que establece las especificaciones de protección ambiental para las actividades de exploración minera directa, en zonas agrícolas, ganaderas o eriales y en zonas con climas secos y templados en donde se desarrolle vegetación de matorral xerófilo, bosque tropical caducifolio, bosques de coníferas o encinos.
- Establece las especificaciones de protección ambiental para realizar actividades de exploración minera directa, exceptuando la exploración por minerales radiactivos y las que pretendan ubicarse en áreas naturales protegidas y en sitios bajo alguna categoría de

¹ Estas normas se pueden encontrar en formato pdf en la siguiente dirección electrónica http://www.cmic.org/comisiones/Sectoriales/medioambiente/Varios/Leyes_y_Normas_SEMARNAT/NOM/nom.htm#NOMS en Materia de Residuos Peligrosos

conservación, derivados de instrumentos internacionales de los cuales México forme parte.

- Norma Oficial NOM-155-SEMARNAT-2007: Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata.
 - El objetivo se enfoca a establecer la caracterización del mineral lixiviado o gastado y del sitio, así como los requisitos de protección ambiental para las etapas de preparación del sitio, construcción, operación, cierre y monitoreo de los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata.

- Norma Oficial Mexicana NOM-159-SEMARNAT-2011: Que establece los requisitos de protección ambiental de los sistemas de lixiviación de cobre.
 - Tiene como objetivo identificar la peligrosidad del residuo, así como los requisitos de protección ambiental para las etapas de caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación, cierre y monitoreo de los sistemas de lixiviación de minerales de cobre.

- Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003: Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales.
 - El objetivo que plantea es el de establecer las especificaciones para la caracterización de jales y del sitio de estudio, así como los criterios para la mitigación de los impactos ambientales por la remoción de la vegetación para el cambio de uso del suelo. Así mismo señala especificaciones y criterios ambientales para las etapas de

preparación del sitio, proyecto, construcción y postoperación de la presa de jales así como su monitoreo.

- Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004: Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.
 - Los objetivos de esta norma son lo del establecimiento de criterios para caracterizar y determinar las concentraciones para la remediación de suelos contaminados.

Tabla 1.4 Concentraciones de referencia totales por tipo de suelo.
Fuente: DOF, 2007.

Contaminante	Uso agrícola/residencial/comercial [mg/kg]	Uso industrial [mg/kg]
Arsénico	22	260
Plomo	400	800

- Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009: Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros.
 - Tiene por objetivo establecer los elementos y procedimientos que se deben considerar al formular y aplicar los planes de manejo de residuos mineros, con el propósito de promover la prevención de la generación y la valorización de los residuos, así como alentar su manejo integral a través de nuevos procesos, métodos y tecnologías que sean económicas, y ambientalmente fiables.
- Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006 Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra.

Referente al muestreo de suelos, tiene como objetivo establecer las especificaciones técnicas para la obtención y el manejo de muestras, que permitan la caracterización de suelos en el sitio de estudio, a través de la identificación de metales y metaloides, entendiéndose principalmente para esta investigación el arsénico y plomo.

Capítulo II. Propiedades fisicoquímicas, toxicológicas y destino ambiental del arsénico y plomo.

II.1 Propiedades fisicoquímicas del arsénico.

El arsénico tiene como símbolo As, número atómico 33, masa atómica 74.922 g mol⁻¹, configuración electrónica [Ar] 4s²3d¹⁰4p³, es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera ($\sim 5 \times 10^{-4}$ % de la corteza terrestre). Si bien una gran cantidad de As en el ambiente proviene de fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), existe una importante contribución a partir de actividades antropogénicas, tales como procesos industriales (minería, fundición de metales, pesticidas, conservantes de la madera, etc.) (Bundschuh, 2008). El elemento puede estar presente en distintos estados de oxidación (-III, 0, III, V) y en formas inorgánicas y orgánicas, en un amplio rango de concentraciones en aire, agua, suelos, vegetales y animales. Las especies químicas más importantes son:

- Arseniato y otras formas inorgánicas de As(V)
- Arsenito y otras formas inorgánicas de As(III)
- Formas metiladas de As(V) como el ácido dimetilarsínico (DMA(V)), el monometilarsonato (MMA(V)) y otras formas orgánicas de As(V)
- Formas metiladas de As(III) como el ácido dimetilarsenioso (DMA(III)) y otras formas orgánicas de As(III)
- Óxido de trimetilarsina (TMAO(V))
- Arsenobetaína (AB)
- Arsenocolina (AC)
- Cation tetrametilarsonio (TMA⁺)
- Arsenoazúcares
- Arsenolípidos

Las formas fisicoquímicas individuales pueden incluir material particulado y formas disueltas como especies inorgánicas simples, complejos orgánicos o el elemento adsorbido en partículas coloidales. El arsenito es la forma inorgánica

más tóxica (Baird, 2004). La toxicidad de especies metiladas de As(III) y As(V) es variada y se menciona más adelante. AB y AC son virtualmente no tóxicas (Kumaresan, 2002).

II.2 Toxicidad del arsénico.

La preocupación por la exposición a altos niveles de As en su forma inorgánica puede deberse a diversas causas y representa una amenaza importante para la salud pública cuando se encuentra en aguas subterráneas. El arsénico existe tanto en forma orgánica como inorgánica, los compuestos de arsénico inorgánicos (como los que se encuentran disueltos en el agua) son extremadamente tóxicos, en tanto que los compuestos orgánicos (por lo general se encuentran bioacumulados en pescados y mariscos) son considerados menos perjudiciales para la salud ($DL_{\text{mín oral}}$ 1-3 mg/kg ATSDR, 2007). El principal mineral del As es el FeAsS (arsenopirita, pila); otros arseniuros metálicos son los minerales FeAs₂ (löllingita), NiAs (niccolita), CoAsS (cobalto brillante), NiAsS (gersdorffita) y CoAs₂ (esmalta). Los arseniatos y tioarseniatos naturales son comunes, y la mayor parte de los minerales de sulfuro contienen arsénico, la As₄S₄ (realgarita) y As₄S₆ (oropimente) son los minerales más importantes que contienen azufre. El contenido de As puede en estos minerales superar el 10% en peso.

Los síntomas inmediatos de intoxicación aguda por arsénico incluyen vómitos, dolor abdominal y diarrea. Seguidamente, aparecen otros efectos, como entumecimiento u hormigueo en las manos y los pies o calambres musculares y, en casos extremos, la muerte. Además de cáncer de piel, la exposición prolongada al arsénico también puede causar cáncer de vejiga y de pulmón (figura 2.1). El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) ha clasificado el arsénico y los compuestos de arsénico como cancerígenos para los seres humanos; el arsénico presente en el agua de consumo humano también ha sido incluido en esa categoría por el CIIC. (OMS, 2012).

El límite máximo recomendado para la concentración de arsénico en el agua potable en México es de 0.05 mg L^{-1} (DOF, 1995), aunque este valor de referencia se considera provisional dadas las dificultades de medición y las dificultades prácticas relacionadas con la eliminación del arsénico del agua de consumo humano.

II.3 Propiedades fisicoquímicas del plomo.

El plomo tiene como símbolo Pb, número atómico 82, masa atómica $207.19 \text{ g mol}^{-1}$, configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$, es un metal que se encuentra en forma natural en la corteza terrestre y que desde los primeros tiempos de la historia de la humanidad ha sido aprovechado en múltiples usos por ser muy suave, maleable, fácil de fundir y de enrollar. Como también se menciona posteriormente, la abundancia del plomo en la corteza continental es de 14.8 mg kg^{-1} . Aún en la actualidad, sus usos siguen siendo muy variados, lo anterior hace que el plomo intervenga en numerosas cadenas productivas y el consumo de los productos que lo contienen esté ampliamente difundido en el mundo (INE, 2000).

El plomo se encuentra contenido en la mayor parte de los minerales que se obtienen en las actividades mineras en México, las cuales se realizan desde los tiempos de la Colonia. Dichas actividades tienen una gran importancia si se considera que nuestro país es uno de los principales productores mundiales de más de una docena de minerales y metales, entre los que sobresale la plata. En 1998, México ocupó el sexto lugar mundial en producción de plomo.

El plomo rara vez se encuentra en su estado elemental. Se presenta comúnmente como:

- Sulfuro de plomo en la galena (PbS)
- Carbonatos (cerusita, PbCO_3)
- Sulfatos (anglesita, PbSO_4)
- Fosfatos (piromorfita, $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$)
- Vanadatos (vanadinita, $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$)

- Arseniatos (mimelita, $Pb_5Cl(AsO_4)_3$),
- Cromatos (crocoita, $PbCrO_4$)
- Molibdatos (vulferita, $PbMoO_4$),
- Wolframatos (stolzita, $PbWO_4$) son mucho menos abundantes.

También se encuentra plomo en varios minerales de uranio (U) y de torio (Th), ya que proviene directamente del decaimiento radiactivo (Burriel *et al.*, 2006).

II.4 Toxicidad del plomo.

La preocupación por el plomo se presenta en un gran número de países, aunque las fuentes principales que la originan pueden cambiar. Las evidencias acerca de los posibles efectos adversos de la exposición al plomo se han ido extendiendo en el mundo y en México.

Al incrementarse la concentración de plomo en sangre de niños y adultos se empiezan a producir cambios bioquímicos que después se transforman en cambios fisiológicos, para conducir a signos y síntomas de enfermedad, hasta ocasionar la muerte a las dosis más elevadas (figura 2.1). Un elemento importante a considerar al evaluar las posibles implicaciones de la exposición al plomo, es que no todos sus compuestos son igualmente solubles y biodisponibles. La solubilidad del plomo, en particular, es muy importante para evaluar sus riesgos, pues influye grandemente en su destino y transporte en el ambiente, así como en su biodisponibilidad y en la concentración de los diversos compuestos del plomo dentro del organismo y, por lo tanto, en su potencial de provocar efectos adversos.

Existen distintos grados de severidad de los efectos derivados de la intoxicación por plomo, por ejemplo, si se suspende la exposición, se detiene el efecto bioquímico sobre el grupo hemo de la hemoglobina producido por la interferencia que causa el plomo en cuanto a la fijación del hierro en la hemoglobina para transportar el oxígeno a los distintos tejidos con ello se revierte la anemia que se produce como consecuencia de tal efecto (ATSDR, 2007). Sin embargo, existen otros efectos que pueden llegar a ser

perdurables, como puede suceder con las alteraciones en el desarrollo neurológico de los niños y con la encefalopatía, que se producen con exposiciones elevadas. ($DL_{\text{min oral}} 450 \text{ mg kg}^{-1} \text{ UC}$, 2004). En la Figura 2.1 se muestran algunas consecuencias en el cuerpo por la intoxicación por plomo.

Los niños son particularmente vulnerables al plomo, ya que absorben más que los adultos, lo fijan en los huesos y continúan con su desarrollo neurológico después del nacimiento lo cual, como se señaló previamente, puede provocar alteraciones por el plomo. Es por ello que se debe proteger a los niños de su exposición. (INE, 2000).



Figura 2.1 Consecuencias de la intoxicación por arsénico y plomo.
Fuente: The Denver Post 2007.

II.5 Destino ambiental del arsénico y plomo en el suelo.

El suelo es un agregado de minerales no consolidados y de partículas orgánicas producidas por la acción combinada del viento, el agua y los procesos de desintegración orgánica que además se incluye aquel que haya sido alterado por actividades antropogénicas (Gavilán, 2014).

Los suelos muestran gran variedad de aspectos, fertilidad y características químicas en función de los materiales minerales y orgánicos que lo forman, además se dividen en clases según sus características generales. La clasificación se suele basar en la morfología y la composición del suelo, con énfasis en las propiedades que se pueden ver, sentir o medir por ejemplo, la profundidad, el color, la textura, la estructura y la composición química.

Actualmente, la contaminación de los suelos se encuentra cada vez más en el punto de mira de la gestión medioambiental, principalmente al riesgo que un suelo contaminado puede suponer para la salud humana y para el correcto funcionamiento de los ecosistemas (EMA, 2010). Cuando un suelo ha sido continuamente utilizado, se deteriora, se degrada, y deja de poseer y aportar sus cualidades iniciales. Podemos decir que un suelo está contaminado, cuando las características físicas, químicas o biológicas originales han sido alteradas de manera negativa, debido a la presencia de componentes de carácter peligroso o dañino para el ecosistema. Entre los agentes contaminantes que proceden de la actividad humana, podemos encontrar, por ejemplo, los metales pesados. Estos tienen una doble vertiente; en dosis pequeñas resultan beneficiosos, porque actúan como nutrientes, pero si se abusa de ellos son perjudiciales para el suelo. Los metales pesados suelen formar parte de los fertilizantes, pero mayoritariamente de la minería, refinerías, procesos de combustión e incineración, etc. (Zayas *et al.*, 2014).

II.5.1 Arsénico.

En el caso particular del arsénico, los niveles en el ambiente son variables, ya que puede sorberse o desorberse de partículas y puede cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas del aire, del agua o del suelo, o por la acción de microorganismos. Las fuentes más comunes de As en ambientes naturales son las rocas volcánicas, específicamente sus productos de erosión y cenizas, rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales hidrotermales y las aguas geotermales asociadas, así como combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo. Se encuentra en forma

natural como mineral de cobalto, aunque por lo general se encuentra en la superficie de las rocas combinado con S o metales como Mn, Fe, Co, Ni, Ag o Sn.

Otros minerales donde puede encontrarse As son los óxidos y oxihidróxidos de hierro y, en menor proporción, los de manganeso y aluminio, donde el As puede estar formando parte de la estructura o adsorbido en su superficie. La adsorción de As (V) en oxihidróxidos de hierro es el mecanismo más efectivo de retención de As en el suelo.

El arseniato [As (V)] es la especie arsenical más difundida en el ambiente por sus condiciones aerobias (Onken y Hossner, 1996), y la mayoritaria en agua y suelos. Está presente en plantas, algas y animales acuáticos y terrestres. Con respecto a las formas químicas, el As (V) puede encontrarse como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} ; pK_{a1} : 2.3; pK_{a2} : 6.8 y pK_{a3} : 11.6).

El arsenito [As (III)] es la forma inorgánica reducida y está presente en forma minoritaria en aguas, suelos y seres vivos. Se presenta como H_3AsO_3 y sus correspondientes derivados protolíticos dependiendo del pH (H_4AsO_3^+ , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} ; pK_{a1} : 9.2; pK_{a2} : 12.7) además, considerada la especie arsenical más tóxica. Es más soluble que el As(V), además de que los compuestos de As(III) son más de 4 a 10 veces más movibles que los de As(V). A pesar de esta diferencia, las cinéticas de oxidación-reducción son relativamente lentas y pueden hallarse en el suelo ambos estados de oxidación (McLean Y Bledsoe, 1992).

Los niveles base de As en suelos y sedimentos aumentan cuando hay fuentes de contaminación naturales o antropogénicas. Los suelos sin contaminar contienen entre 0.2 y 40 mg kg^{-1} (Carbonell *et al.*, 1995) o 0.1 y 55 mg kg^{-1} (Alloway, 2010).

Los potenciales redox y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación (figura 2.2), y ocasionan la elevada movilidad del elemento y la

prevalecen las especies de As inorgánicas, las cuales son de mayor interés para esta investigación.

II.5.2 Plomo.

Por otro lado el caso del plomo, como ya se mencionó en el capítulo I, es uno de los elementos que se ha utilizado más ampliamente por el hombre a través del tiempo lo que ha llevado a una extendida contaminación de los suelos superficiales, asociado principalmente con la minería y la fundición de metales, además de la adición de compuestos orgánicos de Pb a la gasolina (actividad que ya no se realiza). El comportamiento químico del plomo en el suelo depende del contenido de materia orgánica, ya que está fuertemente adsorbido con la materia orgánica a $\text{pH} < 4$. En ausencia de materia orgánica en plomo se encuentra asociado a los minerales arcillosos y a los óxidos de Fe (Hildebrand y Blum, 1974). Generalmente está mayormente adsorbido que otros metales pesados como Cu, Zn, Cd y Ni. La absorción de plomo se produce principalmente en la fracción de tamaño de arcilla del suelo. En el caso del Pb en la reducción de los óxidos de Mn y Fe, cambios de pH pueden conducir a la liberación de este de las fases sólidas en la solución del suelo. Se han reconocido problemas de infertilidad del suelo debido a la contaminación de la minería asociada al Pb desde hace ya un siglo.

Por lo que se sabe, el plomo no es ni esencial ni beneficioso para cualquier organismo vivo (Reilly, 2004). La abundancia del plomo en la corteza continental es de 14.8 mg kg^{-1} . El Pb^{2+} reemplaza al K^+ en la red de los silicatos o al Ca^{2+} en los carbonatos por sustitución isomórfica. El contenido promedio de Pb en suelos no contaminados en todo el mundo se ha estimado en 17 mg kg^{-1} (Nriagu, 1978). En el medio ambiente, Pb y sus compuestos tienden a acumularse en suelos y sedimentos, donde pueden permanecer biodisponible durante un largo periodo de tiempo.

El plomo en los suelos existe predominantemente en el estado de oxidación +2. En suelos reducidos se produce principalmente como PbS insoluble, precipitado por sulfuro que es generado a partir de la reducción del sulfato. En

condiciones oxidantes existe como ion Pb^{2+} , pero se vuelve menos soluble al aumentar el pH en la solución del suelo debido a la complejación con materia orgánica, adsorción con óxidos y minerales de arcilla de silicato, o con la precipitación con carbonato, sulfato, o fosfato. En suelos alcalinos, la solubilidad puede aumentar debido a la formación de complejos de Pb-orgánicos y Pb-hidroxiácidos solubles (McBride, 1994).

Como se menciona anteriormente, la minería es una de las principales causas de contaminación ambiental, donde el arsénico y plomo juegan un papel importante. En la actualidad y a lo largo de todo el mundo, se encuentran depósitos de desechos mineros y escorias de fundiciones que contienen grandes cantidades de arsénico y plomo, por lo que las consecuencias de esta actividad presentan un gran impacto ecológico. Una de las principales fuentes de este impacto ecológico de la actividad minera son los jales, los cuales son los residuos sólidos que se generan en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales (DOF, 2004). La relación que tienen estos dos elementos se da debido a la existencia de arsénico en minerales de zinc-plomo, de cobre y su presencia en muchas piritas en el entorno de los sitios de fundición y tratamiento de los minerales, debido a la volatilización de algunos compuestos durante el proceso de fundición (Crecelius *et al.*, 1974).

Para el caso de la zona de este estudio, la planta de beneficio de materiales de Parral en los años 90's contaba con una capacidad instalada para el procesamiento de minerales de aproximadamente 144,000 toneladas métricas por año. Los jales de los productos de flotación de los concentrados de plomo y zinc eran depositados en la presa destinada para estos productos. (INE, 1993). Debido a la gran producción y al acumulamiento de jales a través de los años, se ha expuesto a la población a un gran pasivo ambiental.

II.6 Especiación de metales y metaloides.

Los procedimientos de extracción secuencial se han desarrollado desde hace más de 30 años (Cornelis *et al.*, 2003), para la determinación de las uniones químicas de metales para suelos como para sedimentos. Los pasos más críticos

son el muestreo, preparación de muestras, la selectividad y la exactitud del procedimiento de extracción. La especiación de metales pesados han sido importantes porque la determinación de la concentración total de los elementos sin distinguir de la especie química no es adecuada, el análisis elemental se ha dirigido tradicionalmente a la completa recuperación del analito y a la alta sensibilidad, con el fin de medir la cantidad total de un elemento específico contenido en una muestra (Coetzee *et al.*, 1995).

La determinación de la concentración de un metal o metaloide no da una valoración apropiada del impacto ambiental causado, por lo tanto es necesario realizar estudios de especiación para obtener información más específica sobre su biodisponibilidad. Por otra parte, la movilidad de un metal depende no sólo de la especie química, sino de una serie de parámetros del suelo tales como pH, materia orgánica, carbonatos, minerales de la arcilla, etc. Así, no todos los cationes están igualmente disponibles, sino que depende del mineral o minerales de los que están formando parte como complejo de cambio. No será igual si se encuentran en una galena (PbS) o en una cerusita (PbCO₃), por ejemplo; cuando el metal está precipitado, no se comportará igual si lo hace como carbonato, sulfato o fosfato. Tampoco será lo mismo que el metal se encuentre formando parte de un sulfuro (relativamente oxidable y solubilizable) que de un silicato (prácticamente resistente en todos los medios). En general, la movilidad de los metales pesados es muy baja, quedando acumulados en los primeros centímetros del suelo, siendo lixiviados a los horizontes inferiores en muy pequeñas cantidades (Galán y Romero, 2008).

Los parámetros geoedáficos llegan a ser esenciales para valorar la sensibilidad de los suelos a la agresión de los destacando los siguientes:

- pH: La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido porque son menos fuertemente adsorbidos a excepción del arsénico, molibdeno, selenio y cromo que son más movibles a pH alcalino.

- Textura: Los suelos arcillosos retienen más metales por adsorción o en el complejo de cambio de los minerales de la arcilla. Por el contrario, los suelos arenosos carecen de capacidad de filtración y puede contaminarse el nivel freático.
- Materia orgánica: Esta reacciona con los metales formando quelatos. La adsorción puede ser tan fuerte que podrían quedar estabilizados o formen quelatos muy estables como puede pasar con el Pb y el Zn. En muchos casos se forman complejos organometálicos lo que facilita la solubilidad del metal, la disponibilidad y dispersión porque pueden degradarse por los organismos del suelo. Esto conduce a una persistencia de la toxicidad.
- Capacidad de intercambio: El poder de intercambio catiónico depende del tipo de minerales del suelo, de la materia orgánica, la valencia y del radio iónico hidratado del metal. A mayor tamaño menor será la valencia, menos fuertemente quedan retenido.
- Condiciones redox: El potencial oxido-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. Los diagramas de Eh-pH se utilizan para mostrar la estabilidad de los compuestos metálicos y proporcionan un método fácil para predecir el comportamiento de los metales pesados frente a un cambio de las condiciones ambientales.
- Carbonatos: La presencia de carbonatos garantiza el mantenimiento de altos valores de pH, y en estas condiciones tienden a precipitar los metales.
- Hidróxidos y óxidos de Fe y Mn: Juegan un papel importante en la retención de metales pesados y en su inmovilización. Además e encuentran finamente diseminados en la masa de suelo por lo que son muy activos. Por su baja cristalinidad y pequeño tamaño de partícula, tienen una alta capacidad sorcitiva para metales divalentes, especialmente Cu y Pb, y en menor extensión Zn, Co, Cr, Mo, Ni, y As.
- Salinidad: El aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de metales y su retención, por dos mecanismos. El primero, los cationes

Na^+ y K^+ pueden reemplazar a metales pesados en lugares de intercambio catiónico. En segunda fase, los aniones Cl^- y SO_4^{2-} pueden formar compuestos más estables con metales como Pb, Zn, Cu, Cd y Hg. Por otra parte, las sales normalmente dan pH alcalino.

La especiación de elementos potencialmente tóxicos en el suelo es de gran interés, debido a los diferentes niveles de toxicidad exhibidos por las distintas especies. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) ha definido la especiación elemental en química como:

- Especiación de un elemento. Especiación: Distribución de un elemento a lo largo de especies químicas definidas en un sistema.

Cuando la especiación no es factible, entonces se usa el término fraccionamiento.

- Fraccionamiento: Proceso de clasificación de un analito o un grupo de analitos de una muestra determinada de acuerdo con sus parámetros físicos (por ejemplo, tamaño, solubilidad) o propiedades químicas (por ejemplo, tipo de enlace, reactividad).

Como explica la IUPAC (Templeton *et al.*, 2000), a menudo no es posible determinar las concentraciones de las diferentes especies químicas que resumen a la concentración total de un elemento en una matriz dada, por lo tanto, las especies químicas presentes en una muestra dada no son lo suficientemente estable como para ser considerada como tal. Durante el procedimiento, la partición del elemento entre sus especies puede ser modificada.

Como se discutió anteriormente la toxicidad puede variar en varios órdenes de magnitud entre las especies del mismo elemento. El aspecto más difícil y crítico del muestreo de suelos y sedimentos es la representatividad. Las muestras ambientales son muy heterogéneas en su composición química y una amplia proyección de cada sitio de muestreo sería necesaria para las investigaciones, por lo general el número y distancias de los (profundidad)

puntos de muestreo lateral y vertical se seleccionan en base de la información geológica disponible. Las técnicas de extracción secuencial han sido aplicadas usando una serie de extractantes con un aumento de esta capacidad desarrollando varios esquemas para diferentes casos.

El enfoque convencional de equilibrio durante las etapas de extracción es la agitación de la mezcla. No existe un acuerdo general sobre las soluciones preferidas para la extracción de diversos componentes en muestras sólidas, debido principalmente a los efectos de la matriz que participan en los procesos químicos heterogéneos.

En múltiples técnicas de extracción secuenciales, se aplican diversos tipos de extractantes sucesivamente a la muestra, cada una siendo más drástico en la acción química o de naturaleza diferente a la anterior. La selectividad para una fase concreta o forma de unión no se puede esperar para la mayoría de estos procedimientos.

En la práctica, algunos factores importantes pueden influir en el éxito en la lixiviación selectiva de componentes. Uno de los principales esquemas de extracción secuencial es el propuesto por la Oficina de Comunidades de Referencia Europea (BCR Community Bureau of Reference por sus siglas en inglés, ahora Measurements, and Testing Programme) (Rauret *et al.*, 1998).

En la siguiente tabla 2.3 se indica el procedimiento de extracciones secuenciales con la fase objetivo para cada fracción.

Tabla 2.3 Método de Extracciones Secuenciales BCR.
Fuente: Mossop, 2003.

Etapas	Fracción	Fase Objetivo	Reactivos
1	Intercambiable/Soluble en ácido y agua	Especies solubles Carbonatos Sitios de intercambio catiónico	CH ₃ CO ₂ H 0.11 M
2	Reducible	Oxi/hidróxidos de Fe y Mn	NH ₂ -OH HCl 0.5 M pH=2
3	Oxidable	Materia orgánica Sulfuros	H ₂ O ₂ 8.8 M seguido de CH ₃ CO ₂ NH ₄ 1.0 M, pH=2
4	Residual	Aluminosilicatos	Agua regia

El primer paso de este método de extracciones obtiene la fracción intercambiable o soluble (F1) de él o los elementos que están débilmente asociados a carbonatos, los elementos en la fracción intercambiable pueden ser liberados por la acción de varios cationes como: K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, ó NH₄⁺, que desplazan al elementos débilmente asociado en los sitios orgánicos e inorgánicos , la segunda fracción (F2) es indicio de los elementos que están usualmente asociados con oxi/hidróxidos de Fe y Mn, la tercera fracción (F3) son los elementos que están unidos a materia orgánica y a sulfuros en condiciones oxidantes, la degradación de la materia orgánica puede conducir a la liberación del elemento que esté unido a esta fracción, sin embargo la materia orgánica liberada en esta fracción no es biodisponible debido a su asociación con sustancias húmicas que liberan pequeñas cantidades del elemento muy lentamente; finalmente la cuarta fracción (F4) de la extracción secuencial indica el elemento asociado a los aluminosilicatos de los minerales; esta fracción se caracteriza por tener baja movilidad y probabilidades de tener efectos adversos al medio ambiente (Fathollahzadeh *et al.*, 2014).

Capítulo III. Técnica para la Cuantificación de Metales y Metaloides.

III.1 Introducción.

Los estudios para la determinación de la concentración total y especiación de metales y metaloides, requieren la detección de cantidades a nivel de elementos traza, siendo a su vez la metodología indicada en normas oficiales nacionales y extranjeras (USEPA 7000B, USEPA 7061A, DOF 2007). La espectroscopia de absorción atómica (figura 3.1) es una de las herramientas más útiles y más utilizadas para análisis cuantitativo. Las características importantes de los métodos espectrofotométricos incluyen:

- Aplicación tanto para sistemas orgánicos como inorgánicos.
- Sensibilidades características 10^{-4} a 10^{-5} M.
- Selectividad, de moderada a alta.
- Buena precisión (normalmente, se encuentran incertidumbres relativas de 1 a 3% adquisición de datos fáciles y adecuados).

Las medidas de absorbancia espectrofotométricas se hacen, normalmente, a una longitud de onda correspondiente a un pico de absorción, ya que el cambio en la absorbancia por unidad de concentración es mayor en ese punto, consiguiéndose así, la máxima sensibilidad. También se logra que las medidas sean menos sensibles a las incertidumbres que surgen de las limitaciones del instrumento para reproducir con precisión la longitud de onda seleccionada.

Para obtener espectros ópticos atómicos, los constituyentes de una muestra se deben convertir en átomos o iones gaseosos que puedan ser determinados por mediciones espectrales de emisión, absorción, fluorescencia o masa. La precisión y la exactitud de los métodos atómicos dependen en gran medida del proceso de atomización y del método para introducir la muestra en la región de atomización.

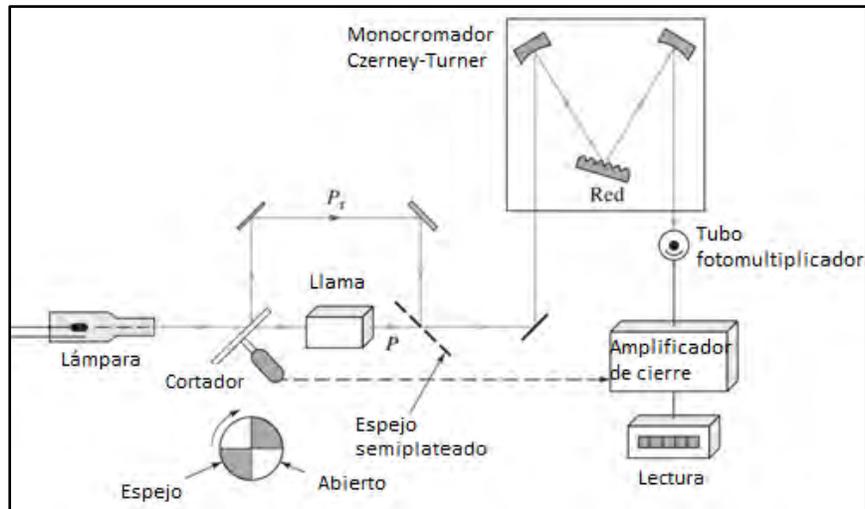


Figura 3.1 Diagrama de espectrofotómetro de llama diseño de doble haz.
Fuente: Skoog, 2008.

III.2 Espectroscopia de Absorción Atómica de Llama.

Para la lectura de algunos metales tales como plomo, cobre, hierro, sodio, etc., se utiliza la técnica de Absorción Atómica por Llama (Flame Atomic Absorption Spectrophotometry, FAAS por sus siglas en inglés), en el cual la solución de la muestra se nebuliza mediante un flujo de oxidante gaseoso mezclado con un combustible también gaseoso se lleva hacia una llama donde ocurre la atomización. En la llama ocurre un conjunto complejo de procesos interconectados (figura 3.2). El primero es la desolvatación, en la que el disolvente se evapora para producir un aerosol molecular finamente dividido. Luego, éste se volatiliza para formar moléculas de gas. La disociación de la mayor parte de dichas moléculas produce un gas atómico. Algunos de los átomos del gas se ionizan para formar cationes y electrones. Otras moléculas y átomos se producen en la llama como resultado de las interacciones del combustible con el oxidante y con las distintas especies de la muestra. Una fracción de las moléculas, átomos e iones se excita también por el calor de la llama para producir espectros de emisión atómicos, iónicos y moleculares. Con tantos procesos complejos que ocurren, no es sorprendente que la atomización

sea el paso más decisivo en la espectroscopia de llama y el único que limita la precisión de tales métodos.

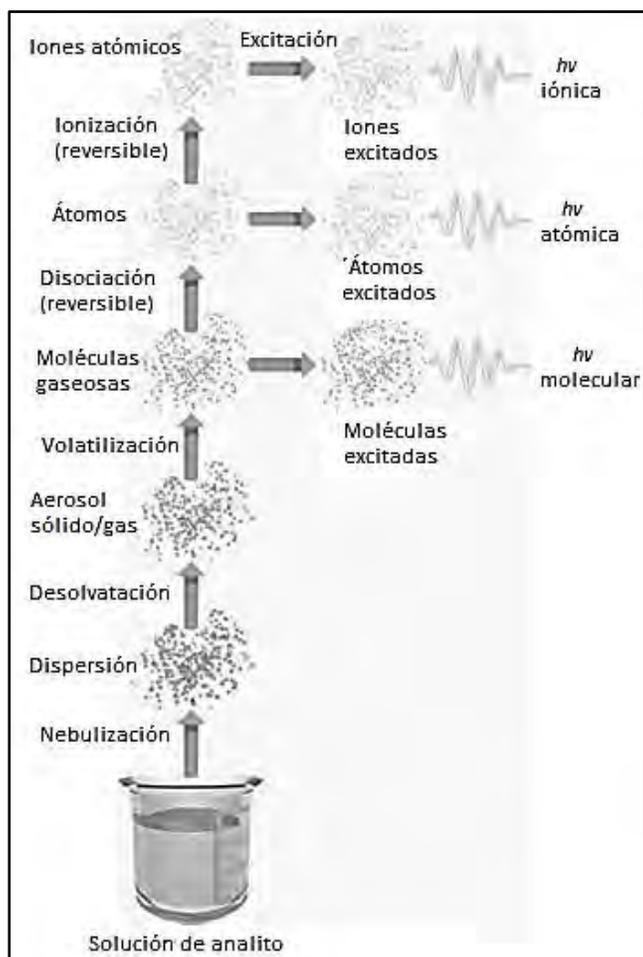


Figura 3.2 Procesos que ocurren durante la atomización.
Fuente: Skoog, 2008.

La introducción de la muestra es paso que limita la exactitud, precisión y los límites de detección de las mediciones espectrofotométricas. El objetivo principal del sistema de introducción de la muestra en la espectroscopia atómica es transferir una porción representativa y reproducible de una muestra al atomizador. El método de introducción de muestra más común es la nebulización directa, en este caso la muestra se introduce como una fina dispersión de pequeñas gotas, llamada aerosol. La introducción continua de muestra en una flama o plasma (figura 3.3) produce una población de átomos, moléculas e iones en estado estable (Skoog, 2008).

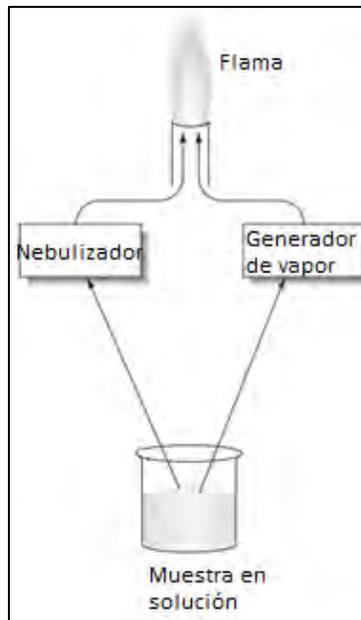


Figura 3.3 Métodos continuos de introducción de muestra.
Fuente: Skoog, 2008.

Las muestras se introducen con frecuencia en plasmas o flamas por medio de un nebulizador, el cual produce una niebla o dispersión. Las muestras se pueden introducir directamente al nebulizador o por medio de análisis de inyección de flujo o cromatografía líquida de alto rendimiento. En algunos casos, las muestras son convertidas en vapor por separado mediante un generador de vapor, como un generador híbrido o un vaporizador electrotérmico.

Los atomizadores de llama se usan para las espectroscopias atómicas de absorción, de fluorescencia y de emisión (figura 3.4). El aerosol, formado por el flujo de oxidante, se mezcla con combustible y pasa por una serie de deflectores que eliminan todo excepto las gotas de solución más finas. Los deflectores ocasionan que la mayor parte de la muestra se reúna en el fondo de la cámara de mezcla donde se drena hacia un recipiente de desechos. El aerosol, el oxidante y el combustible arden entonces en un quemador ranurado que proporciona una flama de 5 a 10 cm de alto. Los quemadores de flujo laminar producen una flama relativamente estática y una longitud de trayecto larga para llevar al máximo la absorción. Estas propiedades tienden a

incrementar la sensibilidad y reproductibilidad en la espectrometría de absorción atómica.

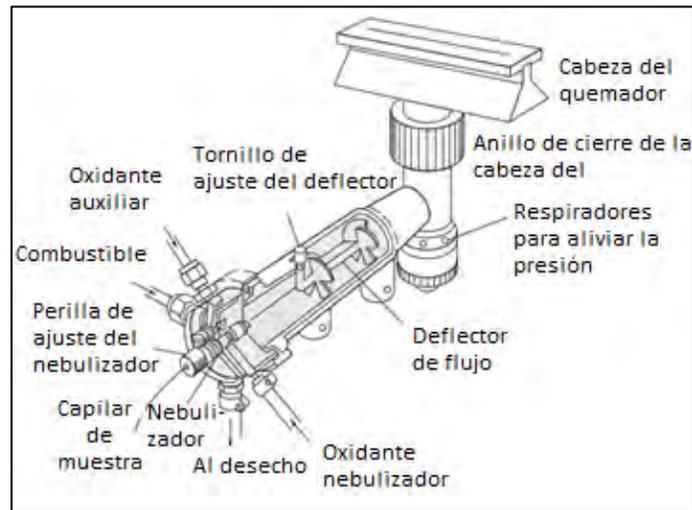


Figura 3.4 Quemador de flujo laminar.
Fuente: Perkin-Elmer Corporation, 1996.

Hay cinco componentes básicos en un instrumento de absorción atómica:

- La fuente de luz emite el espectro del elemento de interés.
- Una celda de absorción en donde los átomos de la muestra se producen (llama, horno de grafito, etc.).
- Un monocromador para dispersar la luz.
- Un detector, el cual mide la intensidad de la luz y amplifica la señal.
- Una pantalla que muestra la lectura después de que ha sido procesada por el instrumento.

La fuente de luz (lámpara de cátodo hueco o lámpara de descarga sin electrodos) emite un espectro específico para el elemento del que está hecho, que se centra a través de la celda de muestra en el monocromador. Debe ser modulada electrónicamente o mecánicamente para diferenciar entre la luz de la fuente y la emisión de la celda de muestra. El monocromador dispersa la luz, y la longitud de onda específica de luz aislada pasa al detector, que suele ser un tubo fotomultiplicador. Una corriente eléctrica se produce en función de la intensidad de la luz y procesada por el instrumento para medir la cantidad de

atenuación de la luz en la celda de la muestra y convertir esas lecturas a la concentración real de la muestra. Con los sistemas de un solo haz, se requiere un corto periodo de calentamiento para permitir que la lámpara de fuente se estabilice.

Las lámparas de cátodo hueco (figura 3.5) es fuente más común para la medición de absorción atómica. Consta de un ánodo de tungsteno y cátodo cilíndrico sellado en un tubo de vidrio lleno de gas neón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está construido del metal cuyo espectro se desea obtener. La ionización del gas inerte ocurre cuando una diferencia de potencial del orden de 300 V se aplica en los electrodos, lo cual genera una corriente de unos 5 a 15 mA cuando los iones y electrones migran a los electrodos. Si el voltaje es suficientemente grande, los cationes gaseosos adquieren suficiente energía cinética para disolver algunos de los átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica. Una parte de los átomos metálicos desprendidos están en estados excitados y, por tanto, emiten su radiación característica cuando vuelven al estado basal. Finalmente, los átomos metálicos se difunden de nuevo a la superficie del cátodo o a las paredes de vidrio del tubo y son redepositados (Skoog, 2008).

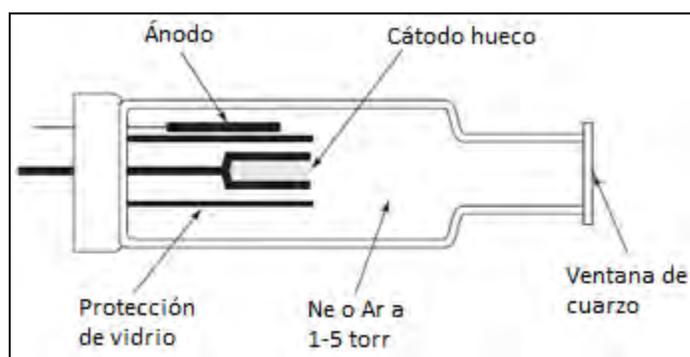
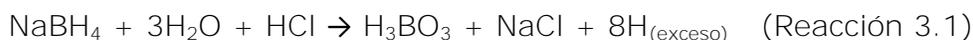


Figura 3.5 Sección transversal de una lámpara de cátodo hueco.
Fuente: Perkin-Elmer Corporation, 1999.

III.3 Espectroscopia de Absorción Atómica por Generación de Hidruros.

Algunos elementos que por su difícil volatilización como el caso del antimonio y arsénico se tiene que utilizar el sistema de generación de hidruros. Los hidruros volátiles se generan al añadir una solución acuosa acidificada de la muestra a un pequeño volumen de una disolución acuosa de borohidruro de sodio contenida en un recipiente. El hidruro volátil se barre hacia la cámara de atomización mediante un gas inerte. La cámara es por lo regular un tubo de cuarzo calentado a varios cientos de grados en un horno de tubo o en una flama donde tiene lugar la descomposición del hidruro, lo que da lugar a la formación de átomos del analito. La concentración del analito se mide entonces por absorción.

De acuerdo a la siguiente reacción (Anawar, 2012) se produce el hidruro de arsénico (AsH_n) en el estado de oxidación $+m$, se describe como sigue:



Es importante recordar que la concentración se calcula en base a la ley de Beer-Lambert (ecuación 3.1). La absorbancia es directamente proporcional a la concentración del analito absorbido, se determina por lo general de una curva de calibración, obtenida utilizando los estándares de concentración conocida.

$$A = a b c \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Dónde:

a = Coeficiente de absorción.

b = Longitud de la trayectoria a través de la muestra.

c = Concentración de la solución.

Aunque los principios básicos de la ley de Beer-Lambert se aplican a AAS no es posible utilizar esta relación de la misma manera. Esto es porque las soluciones (concentraciones moleculares) son homogéneas a lo largo de la ruta de absorción de la muestra y los átomos libres en la llama no son constantes a lo largo de la trayectoria de la luz (Thermo Scientific, 2008). Por lo tanto la ley de Beer-Lambert no se puede utilizar directamente para determinar la concentración de un átomo generada a partir de una solución. Es necesario en lugar de utilizar esta ecuación:

$$\text{Absorción Total} = \text{constante} \times N_f \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Donde la absorción total es igual a una constante multiplicada por el número de átomos libres en la trayectoria de la luz, que es independiente de la temperatura y la energía de transición y se relaciona la cantidad de absorción con el número de átomos en la trayectoria de la luz. Los átomos libres en la trayectoria de la luz están en equilibrio dinámico con la solución de muestra y los productos de la combustión en la llama. El número de átomos libres es proporcional a la concentración del elemento en la solución. Una gráfica de calibración se puede construir la cual se relaciona con la absorción y concentración. El número de átomos excitados varía con el cambio en la temperatura aunque el número de átomos excitados es pequeño en comparación con el número de átomos libres en esa población. Las variables que suelen influir en el espectro de absorción de una sustancia incluyen la naturaleza del disolvente, el pH de la disolución, la temperatura, las concentraciones de electrolito y la presencia de sustancias interferentes (Skoog, 2008).

III.4 Preparación de la muestra.

Como regla general se emplean procedimientos de digestión ácida para la determinación de elementos en sólidos posterior a la toma de muestras y preparación de la muestra mecánica, con el fin de transferir completamente el o los analitos en la solución, de modo que pueden ser introducidos en la etapa

de determinación (por ejemplo, ICP-AES, ICP-MS, AAS o polarografía) en forma líquida. Por lo tanto, el objetivo de todo proceso de digestión es la disolución completa de los analitos, la descomposición completa de la matriz y así evitar al mismo tiempo la pérdida o contaminación del analito.

En este contexto la digestión utiliza varios ácidos minerales tales como: HCl, HNO₃, HF, H₂SO₄, etc., posteriormente las muestras se calientan en parrilla (digestión abierta) o microondas (digestión cerrada). Las temperaturas en un sistema de digestión abierta se limitan al punto de ebullición de las soluciones ácidas. Naturalmente los recipientes empleados deben ser resistentes a los ácidos y los reactivos que se utilizan. Vidrio (excepto para ácido fluorhídrico), PP (polipropileno), PE (polietileno), y materiales de teflón (principalmente PFA (perfluoro alcoholil alcano)) son materiales adecuados como recipientes en dónde la digestión se va a almacenar (Berghof, 2015).

III.5 Validación del método.

La validación de un método es un requisito importante en la práctica del análisis químico, la cual tiene como fin dar confianza a los resultados emitidos, siendo un proceso de definir una necesidad analítica y confirmar que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes con las que requiere la aplicación (CENAM, 1998), en este caso particular de la concentración de arsénico y plomo, por lo tanto, para que un resultado analítico concuerde con el propósito requerido, debe ser lo suficientemente confiable para que cualquier decisión basada en éste pueda tomarse con confianza.

En el proceso de validación del método está implícito que los estudios para determinar los parámetros de desempeño se realizan usando equipos dentro de especificaciones, que están trabajando correctamente y que están calibrados adecuadamente. Generalmente se considera que la validación del método está ligada estrechamente con el desarrollo del método. De hecho, no es posible determinar exactamente donde termina el desarrollo del método y donde empieza la validación. Por lo general, muchos de los parámetros de

desempeño del método que están asociados a su validación son evaluados, por lo menos aproximadamente, como parte del desarrollo del método.

Para este trabajo de investigación se realiza una validación parcial (INECC-CCA, 2010), la cual se enfoca en demostrar que existe evidencia objetiva al aplicar un método normalizado, el cual cumple con las especificaciones del mismo y se cuenta con la competencia técnica para realizarlo adecuadamente tomando en consideración sus propias instalaciones, equipo y personal.

Los parámetros a considerar y su definición (Eurachem 2014, COFEPRIS 2011, VIM 2012) se encuentran enlistados en la tabla 3.6:

Tabla 3.6 Parámetros de validación de métodos.
Fuente: EURACHEM, 2014.

✓ Intervalo lineal y de trabajo	Es el conjunto de valores del mensurando para los cuales se pretende que el error de un instrumento de medición caiga dentro de límites especificados recordando que dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal.
✓ Sensibilidad	Ésta es la pendiente de la curva de respuesta, es decir, el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito.
✓ Límite de detección (LD)	Cantidad o concentración más pequeña de un analito que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas en la prueba.
✓ Límite de cuantificación (LC)	Es estrictamente la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad y veracidad.
✓ Recuperación	Fracción de analito adicionada a una muestra de prueba (muestra fortificada o adicionada) previa al análisis que es determinada efectivamente por el método.
✓ Reproducibilidad	Precisión bajo condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en diferentes laboratorios, por diferentes operadores, usando diferentes equipos.
✓ Repetibilidad	La proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando realizadas bajo las mismas condiciones de medición. En condiciones de

	<p>repetibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempo cortos.</p>
<p>✓ Incertidumbre</p>	<p>Es un parámetro único (usualmente una desviación estándar o un intervalo de confianza) que expresa el intervalo de posibles valores sobre la base de los resultados de medición. Una estimación de la incertidumbre de medición considera todos los efectos reconocidos que influyen en el resultado; las incertidumbres asociadas a cada efecto son combinadas de acuerdo a procedimientos bien establecidos.</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Incertidumbre estándar combinada: U_c, la incertidumbre estándar del resultado de una medición cuando el resultado se obtiene a partir de los valores de un cierto número de otras magnitudes. ➤ Incertidumbre expandida: U_{exp}, magnitud que define un intervalo alrededor del resultado de una medición el que se espera cubra una fracción grande de la distribución de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando.

Capítulo IV. Desarrollo Experimental.

IV.1 Metodología.

La metodología que se siguió para el desarrollo del trabajo experimental consiste en las siguientes etapas:

- Etapa 1: Revisión bibliográfica sobre la actividad minera en Hidalgo del Parral y sus antecedentes históricos.
- Etapa 2: Ubicación geográfica de la zona de muestreo en acuerdo con las actividades **ambientales y propietarios de la mina "La Prieta"**.
- Etapa 3: Desarrollo del plan de muestreo sistemático, exploratorio y superficial de acuerdo con la NMX-132-SCFI-2006, completando el trabajo de campo con la medición de parámetros fisicoquímicos como temperatura ambiente, pH, conductividad, humedad relativa, etc. (imágenes 4.1).



Imágenes 4.1 Fotos de a) toma de muestra, b) medición de profundidad y c) determinación de pH.

- Etapa 4: Pretratamiento de las muestras de suelo para la cuantificación de la concentración total de arsénico y plomo mediante secado, tamizado y digestión ácida abierta con agua regia, tomando como referencia el método de la USEPA 3050B.

El plan de muestreo contiene la información y programación relacionada con cada una de las etapas que conforman el muestreo y señala los criterios para la toma de muestras, además de una cadena de custodia siendo este el documento que acompaña las muestras hasta su entrega al laboratorio para la realización de los análisis correspondientes.

El propósito del plan de muestreo es:

- Organizar y definir los procedimientos a seguir.
- Establecer las responsabilidades de los participantes.
- Describir la técnica de muestreo.
- Programar las actividades a realizar durante el muestreo, su duración, así como las herramientas y medidas de seguridad.
- Definir las medidas de aseguramiento de calidad de esta etapa.

El muestreo fue realizado en los meses de junio y julio de 2014, se decidió realizar un muestreo de tipo exploratorio y superficial, el cual se enfoca en obtener muestras de suelo representativas hasta los primeros 30 cm de profundidad para establecer la presencia de contaminantes, además de valorar los posibles riesgos de movilidad. Así mismo se pensó en desarrollar una distribución de los puntos de muestreo mediante un método sistemático, el cual se basa en establecer un patrón geométrico dónde la toma de muestras se realiza a intervalos regulares a lo largo de dicho patrón, lo cual resulta de gran utilidad para abarcar uniformemente el sitio de estudio.

Para seleccionar los puntos de muestreo, primero se delimita la zona de estudio la cual se muestra en la figura 4.3, el cual comprende de 158.3 ha (1.583 km²) y se encuentra delimitado dentro de la línea roja.



Figura 4.3 Delimitación de la zona de estudio y uso de suelo alrededor de la mina.
Fuente: Elaboración propia utilizando Google Maps.

Dado que, como se mencionó anteriormente se realizó un muestreo exploratorio, una vez delimitada la zona, se trazó una cuadrícula (figura 4.4), en la cual se distribuyeron 18 puntos de muestreo (figura 4.5). La toma de una muestra fuera de la cuadrícula que sirve como blanco fue considerada en el plan de muestreo.

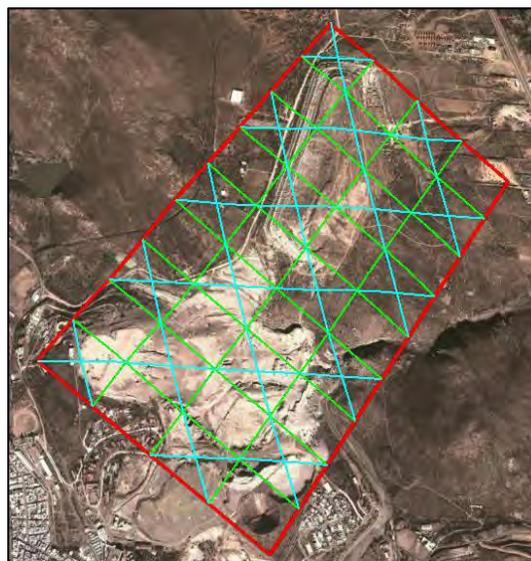


Figura 4.4 Cuadrícula propuesta para la toma de muestra.
Fuente: Elaboración propia utilizando Google Maps

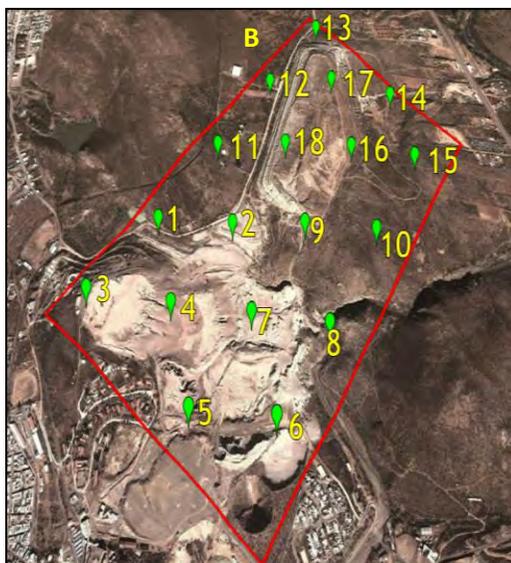


Figura 4.5 Puntos de muestreo enumerados.
Fuente: Elaboración propia utilizando Google Maps.

Las muestras se empacaron en bolsas de polietileno de baja densidad para ser transportadas al laboratorio para su posterior análisis. Al realizar los trabajos de campo se registraron los siguientes parámetros: a) velocidad del viento, b) temperatura, c) humedad relativa, y adicionalmente en el laboratorio, pH, conductividad, humus como materia orgánica.

Cabe señalar que los trabajos de campo fueron supervisados por la Dra. Georgina Fernández y realizados por su grupo de trabajo.

Las muestras fueron sometidas a los siguientes procesos como pretratamiento antes de la cuantificación del contenido de arsénico y plomo.

- (1) Secado; las muestras se colocan en charolas especiales, se extienden y se colocan a la sombra, se dejan secar a temperatura ambiente 48 horas para posteriormente realizar la homogenización de cada muestra.
- (2) Cribado; a las muestras ya secas se les retiraron piedras y los restos de plantas que estaban presentes en cada muestra, se utilizó un mortero para su pulverización. Se realizó un tamizado utilizando una malla Cole-Palmer ASTM E-11 No. 40 de 0.0165 pulgadas.

- (3) Homogeneizado y cuarteo; para asegurar que la cantidad de muestra que se analiza representa una composición homogénea de partículas finas del suelo una vez tamizado en el laboratorio.
- (4) Almacenamiento; se pesaron aproximadamente 20 g de cada muestra y se empacaron en bolsas herméticas de polietileno e identificadas para su posterior tratamiento.

Los materiales y equipos utilizados fueron:

- Medidor de pH Corning pH-30 Sensor.
Calibrado con buffer pH= 7.00 Oakton Lote QT1 y buffer pH= 10.01 Oakton Lote PU2, conforme al manual de operación.
- Medidor de Conductividad Field Scout Soil/Water ECMeter 2265F
Calibrado con solución estándar de 1.41mS/cm Modelo 2251 conforme al manual de operación.
- Humus, se mide colorimétricamente mediante el Kit de suelos LaMotte STH.
- Medidor de humedad Delmhorst Instrument Co. Modelo KS-DI 4261.
- Termobalanza Sartorius Moisture Analyzer Modelo MA35.
- Para el tamizado se utiliza un mortero de porcelana y una malla Cole-Palmer ASTM E-11 No. 40 de 0.0165 pulgadas.

Una vez listas las muestras, se procedió a la cuantificación del contenido total de arsénico y plomo.

IV.3 Validación del método de cuantificación de arsénico y plomo.

Como se revisó en el capítulo III, para la validación del método de cuantificación, se determinaron cada uno de los siguientes parámetros:

- Intervalo lineal y de trabajo: Se usaron 6 concentraciones, más el blanco. Se graficó la respuesta de medición (eje y/Absorbancia) contra la concentración del mesurando (eje x). Visualmente se examinó para

identificar el intervalo lineal aproximado dando una confirmación visual si el intervalo de trabajo es lineal o no.

Para el caso de arsénico se utilizó una concentración inicial de 1 mg L⁻¹, a partir de esa solución stock se preparó la curva de calibración tomando diferentes alícuotas para así tener una curva de calibración de 10 ng a 60 ng de arsénico. El plomo, en cambio se realizó una curva de calibración de 5 a 30 mg L⁻¹.

- Sensibilidad: Se determinará directamente de realizar el análisis de regresión lineal mediante la pendiente de la curva de calibración para cada elemento.
- Límite de detección(LD): Se expresa como la concentración del analito correspondiente a:

$$\checkmark \quad LD = \frac{3 * s_b}{m} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Dónde s_b es la desviación estándar de la ordenada al origen obtenida del análisis de regresión lineal. Se realiza para ambos elementos en sus correspondientes equipos.

- Límite de cuantificación: Se expresa como la concentración del analito correspondiente a:

$$\checkmark \quad LC = \frac{10 * s_b}{m} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

De igual manera s_b es la desviación estándar de la ordenada al origen obtenida del análisis de regresión lineal. Se realiza para ambos elementos en sus correspondientes equipos.

- Recuperación: el porcentaje de recuperación (%R) entre las muestras fortificadas y sin fortificar se calcula como sigue:

$$\checkmark \%R = \left(\frac{CF - CU}{CA} \right) * 100 \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

Dónde:

- CF es la concentración de analito medida en la muestra fortificada.
- CU es la concentración de analito medida en la muestra sin fortificar.
- CA es la concentración del analito adicionado (valor medido, no determinado por el método) en la muestra fortificada.

Arsénico: A 5 gramos de una muestra blanco de suelo se le adicionó 0.6 mL del estándar de arsénico (1000 µg/mL) y se le trató conforme la preparación de las muestras anteriores. Se determina la concentración en el equipo de absorción atómica mediante generación de hidruros.

Plomo: A 5 gramos de una muestra blanco de suelo se le adicionó 0.6 mL del estándar de plomo (1000 µg/mL) y se le trató conforme la preparación de las muestras anteriores. Se determina la concentración en el equipo de absorción atómica por flama.

- **Repetibilidad:** Se determina la σ (desviación estándar) a cada concentración.
- **Incertidumbre:** Para conocer las fuentes de incertidumbre se utilizó un diagrama de causa efecto. Posteriormente se calcula como sigue:
 - ✓ Incertidumbre relativa combinada: es igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, siendo éstos, las varianzas o covarianzas de esas otras magnitudes ponderadas de acuerdo a como varía el resultados de la medición con respecto esas magnitudes.

- ✓ Incertidumbre expandida: se calcula a partir de una incertidumbre estándar combinada y un factor de cobertura k usando la fórmula $U_{exp} = k \times U_c$, el factor de cobertura se encuentra típicamente en el intervalo de 2 a 3. Se tomó el valor de 2.

Reactivos y equipos.

- Espectrofotómetro Perkin Elmer 3100A.
- Espectrofotómetro Perkin Elmer AAnalyst 100 equipado con un sistema de generador de hidruros MHS-10.
- **Estándar de Arsénico 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (High-Purity Standards).**
- **Estándar de Plomo 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (High-Purity Standards).**
- Ácido Nítrico (HNO_3 , Baker, 70%).
- Ácido Clorhídrico (HCl , Baker, 36.5–38%).
- Agente generador de hidruro: Borohiduro de sodio (NaBH_4 tabletas, Fluka, pureza >97% al 3% en NaOH al 1%).
- Lámpara de arsénico de cátodo hueco, Perkin Elmer operando a 10 mA a **una $\lambda=283.3$ nm utilizando una banda espectral de 2 nm.**
- Lámpara de plomo de cátodo hueco, Perkin Elmer operando a 19 mA a **una $\lambda=193.7$ nm utilizando una banda espectral de 0.7 nm.**
- Acetileno grado absorción atómica Praxair.
- Nitrógeno Praxair como gas acarreador en la generación del hidruro.
- Bomba de aire.

IV.4 Cuantificación de arsénico y plomo.

IV.4.1 Digestión de las muestras.

El proceso de digestión de las muestras tiene el propósito de extraer el elemento de interés que está retenido en el suelo. La digestión se realizó tomando como referencia el método 3050B propuesto por la USEPA, es una digestión ácida muy fuerte que disuelve la mayoría de los elementos que podrían estar “ambientalmente disponibles”; el siguiente proceso de digestión fue llevado a cabo:

- Se pesaron aproximadamente 5 g de muestra dentro de un vaso de precipitados de 100 mL, posteriormente se adicionó 2.5 mL de HCl concentrado, habiendo dejado reposar la mezcla, se adicionó con precaución y lentamente 7.5 mL de ácido nítrico concentrado para así completar un volumen total de 10 mL de agua regia.
- Se colocó en la parrilla un agitador magnético y se tapó colocando un vidrio de reloj, a una de las muestras se le colocó el termopar para ir monitoreando la temperatura.
- Se fijó una agitación de 240 rpm y una temperatura de 20°C cuidando que la mezcla estuviera estable. La temperatura se elevó progresivamente de cada 20°C hasta llegar a no más de 85°C, se dejó la digestión durante una hora.
- Finalizado el tiempo de calentamiento, se removieron los vasos de precipitados para dejar que se enfriaran a temperatura ambiente.
- La solución se filtró al vacío y el filtrado se llevó a 50 mL con agua desionizada en un matraz aforado.
- Se guardó en envases de polietileno a 4°C para su posterior análisis

El material de vidrio y las botellas de polietileno se lavaron con ácido nítrico diluido al 10% y se enjuagaron con agua desionizada.

Reactivos y equipos.

- Balanza Adventurer Ohaus Analytical Plus.
- Parrilla eléctrica Scientific (Super-Nuova Multi-Place) equipada con un termómetro termopar para monitorear la temperatura de la digestión abierta.
- Todas las disoluciones se realizaron utilizando agua desionizada de un sistema Milli-Q con una resistividad de 18 M Ω ·cm, las soluciones stock se guardaron a 4°C y las diluciones necesarias se preparaban diariamente para cada análisis de ser necesario.
- Ácido nítrico (HNO₃, Baker, 70%) y ácido clorhídrico (HCl, Baker, 36.5–38%) fueron usados para la digestión con agua regia.

- Papel filtro Whatman No. 42.
- Matraz volumétrico Hirschmann EM Techcolor de 50 ± 0.06 mL clase A.

IV.4.2 Cuantificación de arsénico.

Una vez validado el método se procede con la lectura de las muestras que se prepararon con anterioridad.

En el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 100 equipado con el sistema de generación de hidruros MHS-10 se establecen los siguientes parámetros.

Tabla 4.6 Parámetros establecidos para la lectura de arsénico en el espectrofotómetro Perkin Elmer AAnalyst 100.

Parámetro	Valor
Int. Time	0.4 s
Read Delay	60 s
Lamp Curr.	11 mA
Slit	2.0 nm
λ	193.7 nm

Una vez introducidos los parámetros se deja calentar la celda de cuarzo con una mezcla de aire acetileno aproximadamente por 8 minutos. Se instala el equipo de generador de hidruros y se lee la concentración característica para verificar que el equipo se encuentra funcionando adecuadamente y se vuelve a determinar después de la lectura de 5 muestras para así seguir monitoreando el correcto funcionamiento. Esta concentración característica es la concentración del elemento que produce una señal del 1% de absorción. Generalmente los valores de la concentración característica deben coincidir con un $\pm 15\%$ de los valores dados por el proveedor (Perkin-Elmer Co., 1996). Para la determinación la concentración en las muestras se utilizó la técnica de curva de calibración estándar conforme la validación del método.

IV.4.3 Cuantificación de plomo.

En el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110 se establecen los siguientes parámetros:

Tabla 4.7 Parámetros establecidos para la lectura de plomo en el espectrofotómetro Perkin Elmer 3110.

Parámetro	Valor
Int. Time	1 s
Read Delay	15 s
Lamp Curr.	11 mA
Slit	0.7 nm
λ	283.3 nm

Se utilizó una flama del tipo oxidante (aire-acetileno). De igual manera se hace pasar la concentración característica. Para la determinación la concentración en las muestras se utilizó la técnica de curva de calibración estándar conforme la validación del método.

IV.5 Método de extracciones secuenciales.

Una vez obtenida la concentración total de arsénico y plomo en las muestras respectivas, se procede a identificar aquellas que se encuentran por encima del límite establecido en la MOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. A las muestras que rebasaron el límite de la norma oficial mexicana se les aplicó el método de extracciones secuenciales BCR (Community Bureau of Reference) recordando que el método determina cuatro fracciones geoquímicas del suelo; fracción intercambiable/soluble en ácido (F1), fracción reducible (F2), fracción oxidable (F3) y fracción residual (FR).

Reactivos y Equipos.

- Parrilla de agitación Thermo Scientific MaxQ 2000.
- Centrífuga Labnet Hermle Z200A.

- Ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ Sigma-Aldrich pureza: 99.7%).
- Clorohidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{-OH HCl}$ J. T. Baker, cristales).
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2 J.T. Baker pureza 30%).
- Acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ J.T. Baker, cristales).
- Balanza Ohaus Adeventurer.

A continuación se describe el procedimiento seguido en la extracción de cada una de las fracciones que separa el método BCR.

- **Fracción 1.** (fracción intercambiable/soluble en ácido-unida a carbonatos):

Un total de 40 mL de ácido acético 0.11 M se agregó a aproximadamente 1 g de suelo seco y se agitó durante 16 h. La mezcla se centrifugó para separar el extracto del residuo a 3000 rpm durante 15 minutos, posteriormente se filtró el supernadante mediante papel filtro y finalmente se aforó a 50 mL con agua desionizada y guardó en envases de polietileno a 4°C para su posterior análisis. El residuo se lava con agua desionizada, se centrifuga de igual manera a 3000 rpm durante 15 minutos, el supernadante se dispone en el recipiente de residuos y se prosigue con la siguiente fracción.

- **Fracción 2.** (fracción reducible-unida a oxi/hidróxidos de Fe y Mn):

Un total de 40 mL de clorohidrato de hidroxilamina 0.5 M, se prepara el mismo día de ser utilizada, ajustado a pH 2 con ácido nítrico, se agregó al residuo del paso 1 y la extracción se siguió conforme la metodología descrita anteriormente.

- **Fracción 3.** (fracción oxidable-unida a material orgánica y sulfuros):

El residuo del paso anterior se trató dos veces con 10 mL de peróxido de hidrógeno 8.8 M, primero haciendo una digestión a temperatura ambiente a aproximadamente 25°C durante 1 h y posteriormente una segunda digestión a 85°C durante 1 h en baño María, se evaporó hasta tener un volumen de aproximadamente de 3 mL, posteriormente se agregó 45 mL de acetato de

amonio 1 M ajustando a pH=2 con ácido nítrico siguiendo la extracción conforme la fracción 1.

- **Fracción R.** (fracción residual-unida a aluminosilicatos):

El residuo del paso anterior se digirió con una mezcla de 10 mL de agua regia (ácido nítrico: ácido clorhídrico 1: 3), se prosiguió conforme el apartado IV.3.

Se prepararon muestras blanco por duplicado de cada fracción y las soluciones extractantes se analizan con el equipo correspondiente, además de la digestión total para calcular el recobro de cada elemento que se compara con la suma de las 4 fracciones de la siguiente manera:

$$Recobro = \left(\frac{F1+F2+F3+FR}{Digestión\ Total} \right) \times 100 \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

Dónde:

- F1: Concentración del elemento en la fracción 1.
- F2: Concentración del elemento en la fracción 2.
- F3: Concentración del elemento en la fracción 3.
- FR: Concentración del elemento en la fracción residual.
- Digestión total= valor de la concentración total de la digestión.

Se realizó un diagrama de caja para los resultados de digestión total y de la extracción secuencial en el cual se visualiza el valor mínimo, el máximo, la mediana y los cuartiles Q1, Q2 y Q3 para ambos elementos.

Se realizó el análisis de las fracciones y plomo para determinar la bioaccesibilidad con todos los datos recabados.

Cabe señalar que para la especiación de arsénico la literatura señala que el método BCR no es adecuado para concentraciones altas (Shiowatana *et al.*, 2001), lo cual pudimos corroborar con dos muestras en las cuales los recobros de arsénico alcanzaron un promedio de 50-60%.

El procedimiento para el método modificado es el siguiente:

- **Fracción 1.** (fracción As soluble):

Un total de 30 mL de agua desionizada se agregó a aproximadamente 1 g de suelo seco y se agitó durante 16 h. La mezcla se centrifugó para separar el extracto del residuo a 3000 rpm durante 15 minutos, posteriormente se filtró el supernadante mediante papel filtro y finalmente se aforó a 50 mL con agua desionizada y guardó en envases de polietileno a 4°C para su posterior análisis.

- **Fracción 2.** (fracción As adsorbido en la superficie):

Un total de 30 mL de bicarbonato de sodio 0.5 M se agregó al residuo del paso 1 y la extracción se siguió conforme la metodología descrita anteriormente.

- **Fracción 3.** (fracción As asociado de hierro):

El residuo del paso anterior se trató con 30 mL de hidróxido de sodio 0.1 M siguiendo la extracción conforme las etapas anteriores.

- **Fracción 4.** (fracción As unido a carbonatos):

El residuo del paso anterior se le adicionó HCl 1 M y se trató conforme las etapas anteriores.

- **Fracción R.** (fracción -unida a aluminosilicatos):

Finalmente al residuo del paso anterior se digirió con una mezcla de 10 mL de agua regia (ácido nítrico:ácido clorhídrico 1:3), se prosiguió conforme el apartado IV.3.

De igual manera se prepararon muestras blanco por duplicado de cada fracción y las soluciones extractantes se analizan con el equipo de absorción atómica por generación de hidruros, además de la digestión total para calcular el recobro de cada elemento que se compara con la suma de las 5 fracciones de la siguiente manera:

$$Recobro = \left(\frac{F1+F2+F3+F4+FR}{Digestión\ Total} \right) \times 100 \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

Dónde:

- F1: Concentración de arsénico en la fracción 1.
- F2: Concentración de arsénico en la fracción 2.
- F3: Concentración de arsénico en la fracción 3.
- F4: Concentración de arsénico en la fracción 4.
- FR: Concentración de arsénico en la fracción residual.
- Digestión total= valor de la concentración total de arsénico en la digestión ácida.

Los resultados de las diferentes etapas se presentan en el siguiente capítulo.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

V.1 Plan de muestreo.

Dentro del plan de muestreo planteado se recolectaron un total de 17 muestras más un blanco. Sin embargo la muestra HP10 no se pudo coleccionar debido a que las condiciones geológicas no permitían la toma (roca sedimentaria).

Las muestras recolectadas se enlistan en la tabla 5.1 y se pueden ver ubicadas en la figura 5.2.

Tabla 5.1 Coordenadas de las muestras colectadas.

Clave	Coordenadas		Clave	Coordenadas	
	Latitud N	Longitud O		Latitud N	Longitud O
HP1	26°56'46.79"	105°39'49.4"	HP11	26°56'56.73"	105°39'41.4"
HP2	26°56'46.76"	105°39'38.7"	HP12	26°56'8.49"	105°39'31.8"
HP3	26°56'36.82"	105°39'56.8"	HP13	26°57'15.4"	105°39'24.8"
HP4	26°56'36.89"	105°39'45.3"	HP14	26°56'1.55"	105°39'8.88"
HP5	26°56'27.32"	105°39'43.5"	HP15	26°56'55.96"	105°39'10.5"
HP6	26°56'26.22"	105°39'33.5"	HP16	26°56'55.99"	105°39'20.7"
HP7	26°56'36.96"	105°39'35.9"	HP17	26°57'5.85"	105°39'22.7"
HP8	26°56'36.38"	105°39'25.7"	HP18	26°56'56.34"	105°39'30.8"
HP9	26°56'47.97"	105°39'29.0"	HPB	26°57'15.72	105°39'31.6"



Figura 5.2 Ubicación de las muestras colectadas.
Fuente: Elaboración propia utilizando Google Maps.

V.2 Parámetros fisicoquímicos.

Durante los trabajos de campo, los parámetros físicos de cada sitio fueron registrados en la bitácora de muestreo y con detalle se presentan en la hoja de datos (Anexo 1).

En la tabla 5.3 se muestran los valores máximo, mínimo y la mediana de los parámetros registrados *in situ*.

Tabla 5.3 Resumen estadístico de los parámetros registrados en campo.

	Humedad relativa [%]	Velocidad del viento [mi/hr]	Conductividad eléctrica [S/cm]	pH	Temperatura ambiente [°C]	Temperatura en la superficie [°C]
Mínimo	28.8	0.0	0.12	6.2	14.4	15
Máximo	66.2	9.4	0.81	7.9	38.1	54
Mediana	48.9	4.8	0.26	7.4	25.6	28

Los datos de pH, conductividad y materia orgánica determinados en el laboratorio fueron los siguientes:

Tabla 5.4 Parámetros de pH, conductividad y materia orgánica de cada muestra.

Clave muestra	pH^a	Conductividad^a [μS/cm]	Materia Orgánica^b
HP1	7.7	1930	—
HP2	7.6	1172	—
HP3	7.3	2205	—
HP4	7.9	730	—
HP5	7.7	1724	—
HP6	7.5	1870	—
HP7	7.4	1543	—
HP8	7.6	254	—
HP9	7.7	814	—
HP11	5.7	64	—
HP12	7.5	1630	—
HP13	7.6	1658	—
HP14	7.2	30	—
HP15	6.3	102	—
HP16	7.6	49	—
HP17	7.7	322	—
HP18	6.9	1206	—
HP Blanco	7.5	95	—

^aDeterminaciones por duplicado.

^bMateria orgánica nula.

De acuerdo a las pruebas realizadas para determinar el tipo de suelo, los resultados muestran que el que predomina es el alcalino, lo cual puede deberse a la clase proceso de extracción de minerales que en la planta de beneficio de minerales sulfurosos era por flotación, de acuerdo a la reacción 5.1 propuesta, que podría explicar la basicidad del suelo. Aunque una de las muestras presenta un carácter ácido posiblemente a que unos de los desechos del proceso de sulfuros que se producían fuera fluorita de grado ácido (INE, 1993).

El proceso de extracción por cianuración es el siguiente:



Cabe señalar, que las soluciones de cianuro tienden a hidrolizarse de la siguiente manera:



Por otro lado, la medida de la conductividad determinada en el laboratorio presentó un rango de **30 hasta 2205 $\mu\text{S}/\text{cm}$** , no hay un comportamiento general de la conductividad dependiendo la zona de muestreo pero de acuerdo a los valores establecidos en la Guía para la Evaluación de la Calidad del Suelo, las muestras tienen un comportamiento "No Salino" o "Muy Ligeramente Salino", por lo que la movilización de los metales es baja.

La materia orgánica en las muestras de suelo es poca o nula, como se puede observar en las imágenes 5.5, esto nos hace pensar en una baja migración de los metales a lo largo del perfil del suelo.



Imágenes 5.5 Registro. Jales rojos (a), Jales blancos (b), Jales nuevos (c).

V.3 Validación del método de cuantificación de arsénico y plomo.

✓ Intervalo lineal y de trabajo.

➤ Arsénico:

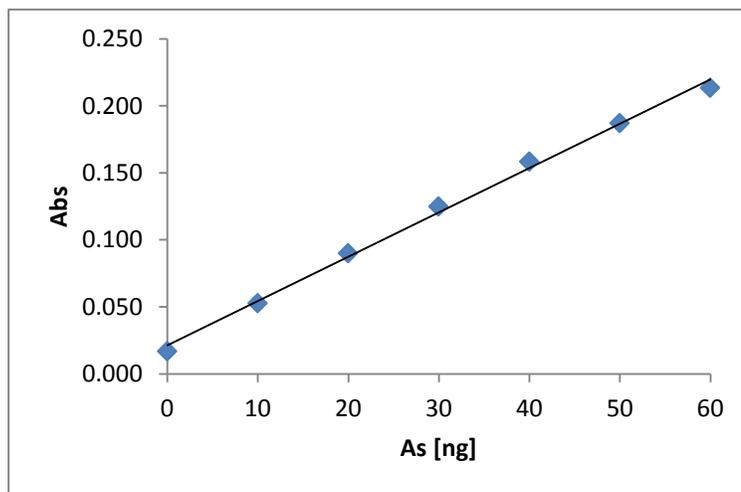


Figura 5.6 Curva de calibración para As.

- Ecuación de la recta: Absorbancia = $0.0033x(\text{As}[\text{ng}]) + 0.0213$ (Ecuación 5.3)
- Coeficiente de correlación lineal $R^2 = 0.9956$

➤ Plomo:

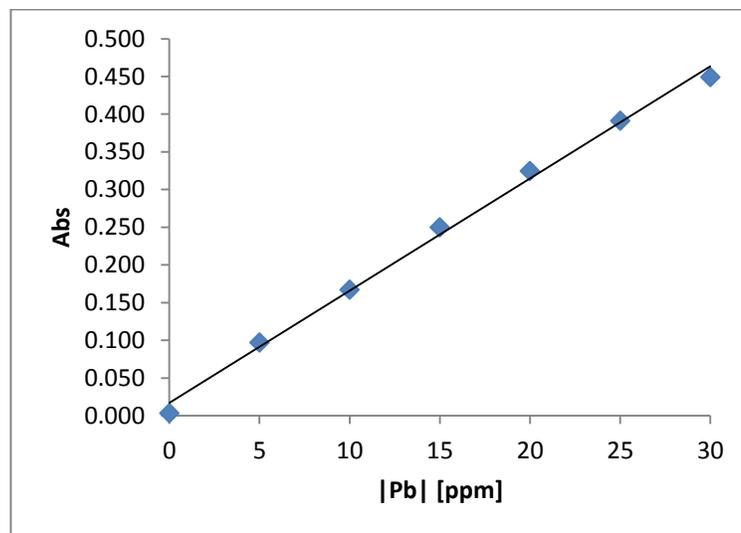


Figura 5.7 Curva de calibración para Pb.

- Ecuación de la recta: Absorbancia = 0.0149x(Pb[ppm]) + 0.0169 (Ecuación 5.4)
- Coeficiente de correlación lineal $R^2 = 0.9960$

✓ Sensibilidad.

- Arsénico: 0.0033 ng^{-1}
- Plomo: $0.0149 \text{ mg}^{-1} \text{ L}$

✓ Límite de detección y cuantificación.

De las ecuaciones mencionadas en la metodología (ecuación 4.1 y 4.2) se obtuvo lo siguiente:

➤ Arsénico

$$LD = \frac{3 * 0.00365}{0.0033 \text{ ng}^{-1}} = 3.3 \text{ ng As}$$

$$LC = \frac{10 * 0.00365}{0.0033 \text{ ng}^{-1}} = 10.9 \text{ ng As}$$

➤ Plomo

$$LD = \frac{3 * 0.0076}{0.0149 \text{ mg}^{-1}\text{L}} = 1.5 \text{ ppm Pb}$$

$$LC = \frac{10 * 0.0076}{0.0149 \text{ mg}^{-1}\text{L}} = 5.13 \text{ ppm Pb}$$

✓ Recuperación: de acuerdo a la metodología descrita, de la ecuación 4.3 y sustituyendo los valores correspondientes se obtuvieron los siguientes resultados:

➤ Arsénico

$$\%R = \left(\frac{CF-CU}{CA} \right) * 100 = \left(\frac{114.42 \text{ ppm} - 10.94 \text{ ppm}}{120 \text{ ppm}} \right) * 100 = 87 \%$$

➤ Plomo:

$$\%R = \left(\frac{CF-CU}{CA} \right) * 100 = \left(\frac{203.76 \text{ ppm} - 83.34 \text{ ppm}}{128 \text{ ppm}} \right) * 100 = 94 \%$$

✓ Repetibilidad: desviación estándar (σ) de cada determinación.

✓ Incertidumbre.

➤ Diagrama de causa-efecto para ambos elementos.

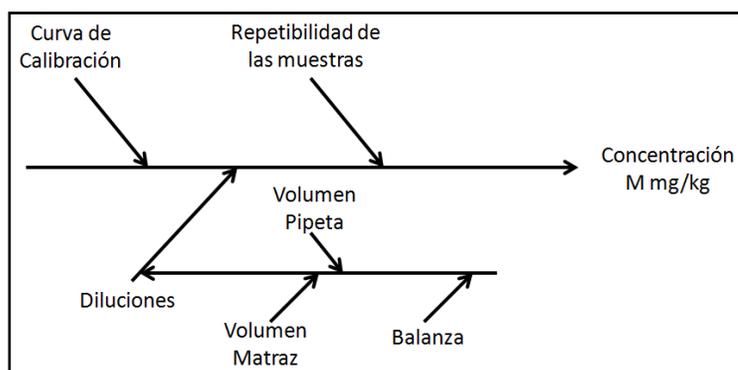


Figura 5.8 Diagrama de causa-efecto para la determinación de la incertidumbre.
Fuente: Elaboración propia.

➤ Ecuación para la determinación de la concentración para ambos elementos.

$$|M|[ppm] = \left[\frac{Abs-b}{m} \right] \cdot \left[\frac{Vol_{Af1} \cdot Vol_{Af2}}{Vol_{P1} \cdot masa} \right] \cdot [F.C.] \quad \text{Ecuación 5.5}$$

Dónde:

- Abs: Absorbancia leída en el instrumento.
- b: ordenada al origen de la curva de calibración.
- m: pendiente de la curva de calibración
- Vol_{Af1} : Volumen de aforo al que se llevó la digestión.
- Vol_{Af2} : Volumen de aforo de la dilución.
- Vol_{P1} : Volumen de la pipeta para la dilución.
- Masa: Masa del elemento en base seca que se utilizó para la digestión.
- F.C.: Factor de conversión para obtener el resultado en ppm.
- M: Elemento a analizar (As ó Pb).

➤ Incertidumbre relativa combinada.

Teniendo las fuentes de incertidumbre se plantea la siguiente ecuación para determinar la U_c :

$$\frac{U_{M[ppm]}}{|M|[ppm]} = \left[\left(\frac{U_m}{m} \right)^2 + \left(\frac{U_{Abs-b}}{Abs-b} \right)^2 + \left(\frac{U_{VolAf2}}{VolAf2} \right)^2 + \left(\frac{U_{VolAf1}}{VolAf1} \right)^2 + \left(\frac{U_{VolP1}}{VolP1} \right)^2 + \left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}|M|} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \alpha$$

Ecuación 5.6

Dónde:

- U_m : Incertidumbre de la balanza.
- U_{abs-b} : Incertidumbre combinada de la absorbancia y de la ordenada al origen.
- U_{VolAf1} : Incertidumbre del matraz 50 mL.
- U_{VolAf2} : Incertidumbre del matraz donde se realizó la dilución.
- U_{VolP1} : Incertidumbre de la pipeta.
- U_m : Incertidumbre de la balanza.
- \sqrt{n} : Raíz cuadrada del número de determinaciones de cada muestra.
- U_M : Incertidumbre de la concentración del elemento.

$$U_{M[ppm]} = |M|[ppm] \cdot \alpha = \beta \quad \text{Ecuación 5.7}$$

$$U_{\text{exp } 95\%} = \beta \cdot k \quad \text{Ecuación 5.8}$$

Dónde k = factor de cobertura = 2

V.4 Cuantificación de arsénico y plomo.

Una vez validado el método de cuantificación se procede a la determinación de ambos elementos, los resultados se muestran en la tabla 5.9, estos valores se analizaron para determinar la distribución de arsénico y plomo en la zona de estudio, los cuales a su vez se compararon con los establecidos en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para determinar cuáles sobrepasan los límites permisibles y así poder realizar la especiación correspondiente y a partir de esto, establecer la movilidad y biodisponibilidad de cada elemento.

Tabla 5.9 Concentración de arsénico y plomo.

Muestras (n=3)	As [mg kg ⁻¹]	Pb [mg kg ⁻¹]
HP1	476.00 ± 38.01	5,206.77 ± 184.27
HP2	159.35 ± 11.15	4,288.40 ± 113.89
HP3	206.56 ± 14.46	5,089.64 ± 186.16
HP4	154.89 ± 10.84	3,906.60 ± 228.91
HP5	377.15 ± 30.17	4,429.93 ± 109.39
HP6	509.84 ± 40.18	4,682.32 ± 440.81
HP7	299.70 ± 23.98	5,040.03 ± 340.16
HP8	7.42 ± 0.65	711.94 ± 11.54
HP9	36.76 ± 2.94	3,852.79 ± 213.66
HP11	47.11 ± 3.77	263.58 ± 19.99
HP12	506.89 ± 35.48	2,725.89 ± 153.90
HP13	389.38 ± 27.26	3,501.32 ± 223.57
HP14	5.49 ± 0.43	109.91 ± 9.16
HP15	14.93 ± 1.19	307.78 ± 27.56
HP16	15.87 ± 1.26	1,194.13 ± 59.70
HP17	485.64 ± 33.99	4,774.30 ± 94.75
HP18	490.10 ± 34.3	5,748.24 ± 263.63
HPB ^a	10.44 ± 0.83	78.03 ± 2.67

^aMuestra de suelo blanco

V.4.1 Cuantificación de arsénico.

En la figura 5.10, de forma gráfica y mostrando el límite permisible de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 como una línea color roja, podemos observar que para el caso de arsénico se encuentra un intervalo de concentraciones que va desde 5.49 ± 0.43 a 509.84 ± 40.18 mg kg⁻¹, donde 8 muestras rebasan la concentración de referencia, representando un 47% del total de muestras obtenidas. En detalle, las muestras HP1, HP5-HP7, HP12, HP13, HP17, HP18 presentan una concentración de 299 a 510 mg kg⁻¹, superando el límite permitido de 260 mg kg⁻¹ establecido en la normatividad, las restantes HP2-HP4, HP8-HP11, HP14-HP16 tienen una concentración por debajo de 207 mg kg⁻¹. Por otro lado, en la muestra blanco que está localizada fuera de la zona de jales, presenta una concentración de arsénico de 10.44 mg kg⁻¹.

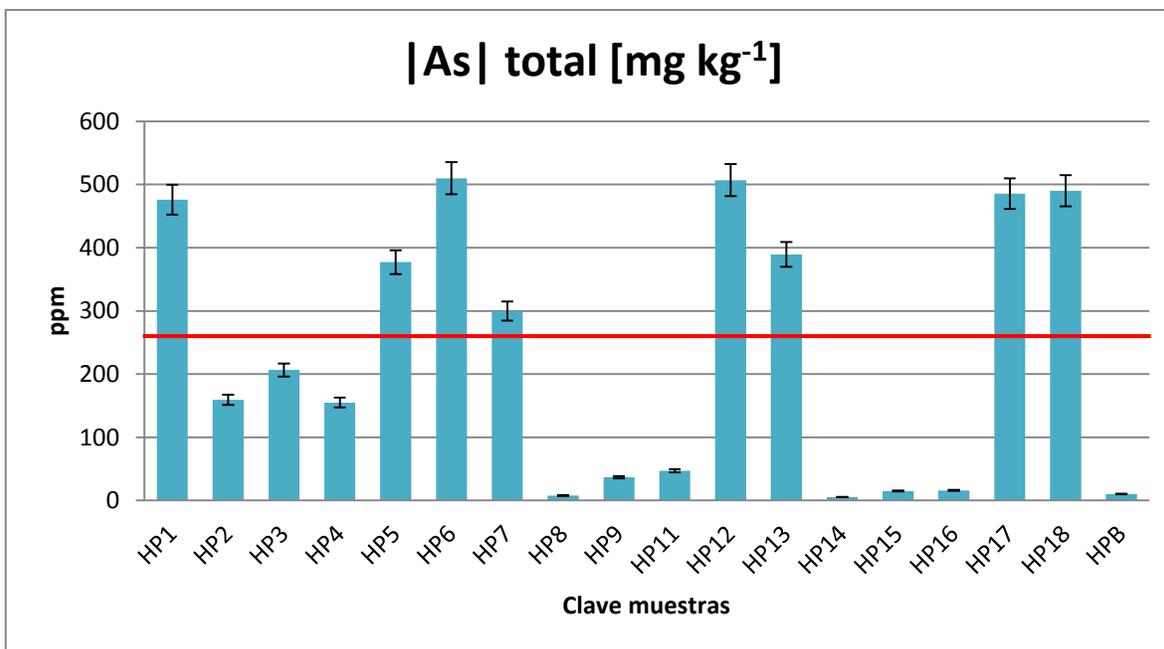


Figura 5.10 Concentración de arsénico en las muestras obtenidas.

El diagrama de caja (figura 5.11) para el caso de arsénico nos muestra de manera estadística la concentración máxima, la mínima, el promedio y los cuartiles superior e inferior considerando todas las muestras.

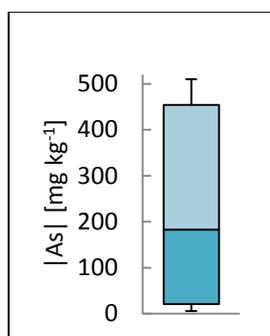


Figura 5.11 Diagrama de caja para arsénico de las muestras obtenidas.

Dentro de las posibilidades que los recursos informáticos ofrecen, hoy en día son el desarrollo de mapas de iso-concentración, los cuales son de gran utilidad para visualizar de forma gráfica la distribución de los metales en la zona bajo estudio, en nuestro trabajo para el caso del arsénico, en la figura 5.12, se observa que las muestras que se encuentran en la parte noroeste y suroeste contienen la mayor concentración del metaloide, estas zonas pertenecen a los jales blancos y a los jales nuevos, lo cual es preocupante

debido a la cercanía de la población, cabe destacar que los vientos predominantes van del suroeste al noreste, pudiendo provocar exposición de la población por partículas suspendidas debido al levantamiento de polvos.

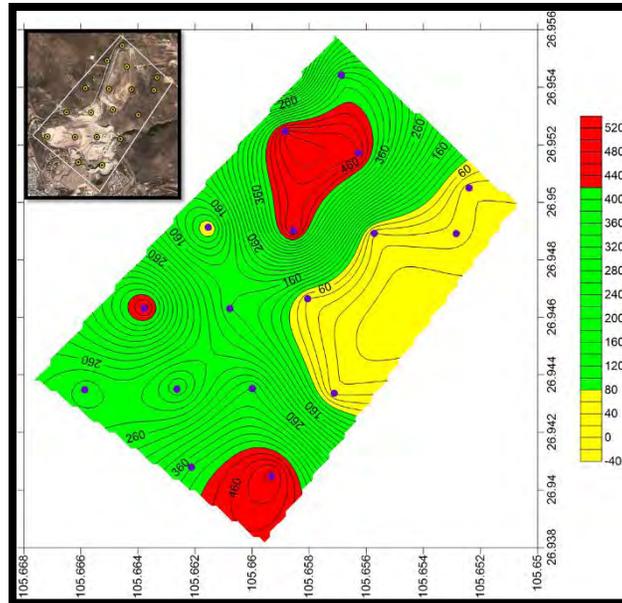


Figura 5.12 Mapa de iso-concentración para arsénico.

V.4.2 Cuantificación de plomo.

En el caso del plomo, el intervalo de concentraciones va desde 78.03 ± 2.67 a $5,748.24 \pm 263.63 \text{ mg kg}^{-1}$, un total de 13 muestras (HP1-HP7, HP9, HP12, HP13, HP16-HP18) rebasan el límite establecido en la normatividad, representando un 76% del total las cuales tienen una concentración superior a 800 mg kg^{-1} la cual es la concentración máxima permisible para el uso de suelo de dónde se hizo la toma de muestras, gráficamente se observa en la figura 5.13.

Por otro lado, las muestras que superan la concentración establecida por la norma, se encuentran distribuidas a lo largo de la zona de estudio principalmente en toda la zona de jales, implicando un gran riesgo de exposición al medio ambiente y a las personas.

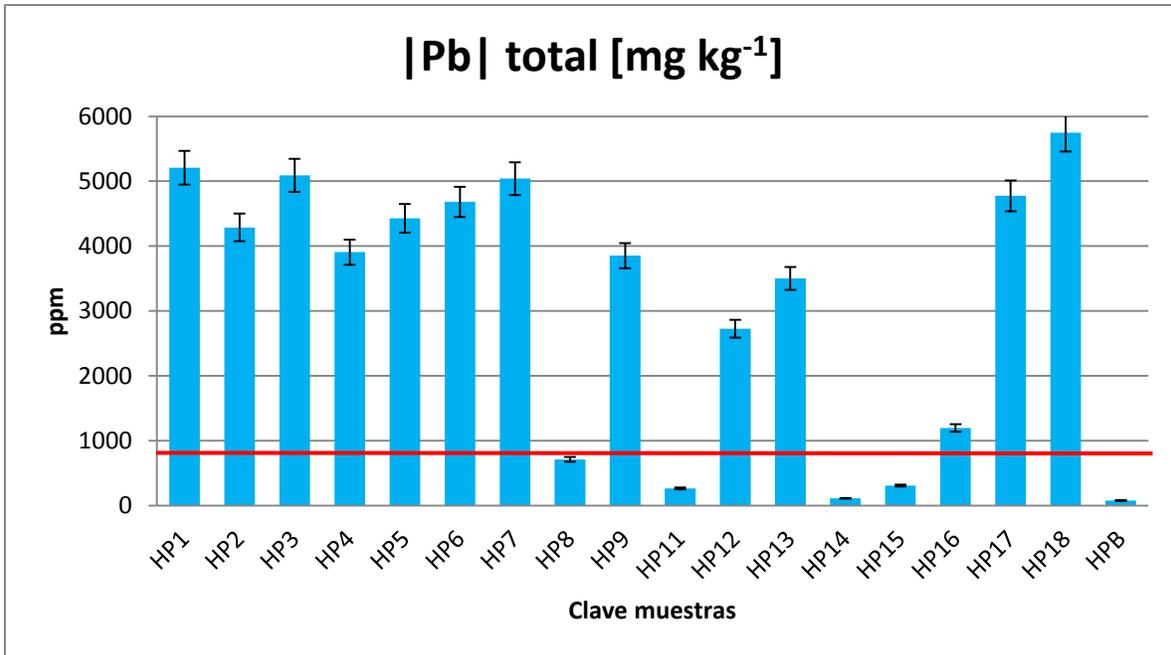


Figura 5.13 Concentración de plomo en las muestras obtenidas.

El diagrama de caja (figura 5.14) para el caso de plomo nos muestra de manera estadística la concentración máxima, la mínima, el promedio y los cuartiles superior e inferior considerando todas las muestras.

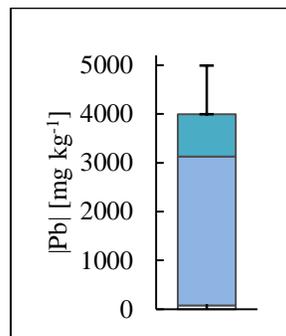


Figura 5.14 Diagrama de caja para plomo de las muestras obtenidas.

En el mapa de iso-concentración para plomo (figura 5.15), observamos que la mayor concentración se encuentra en los jales rojos, cubriendo gran parte de la zona de estudio en la cual por posible levantamiento de polvos debido al movimiento de los vientos en las diferentes épocas del año pudiendo afectar las zonas aledañas y el río intermitente que posiblemente se encuentre afectado por la presencia de metales pesados.

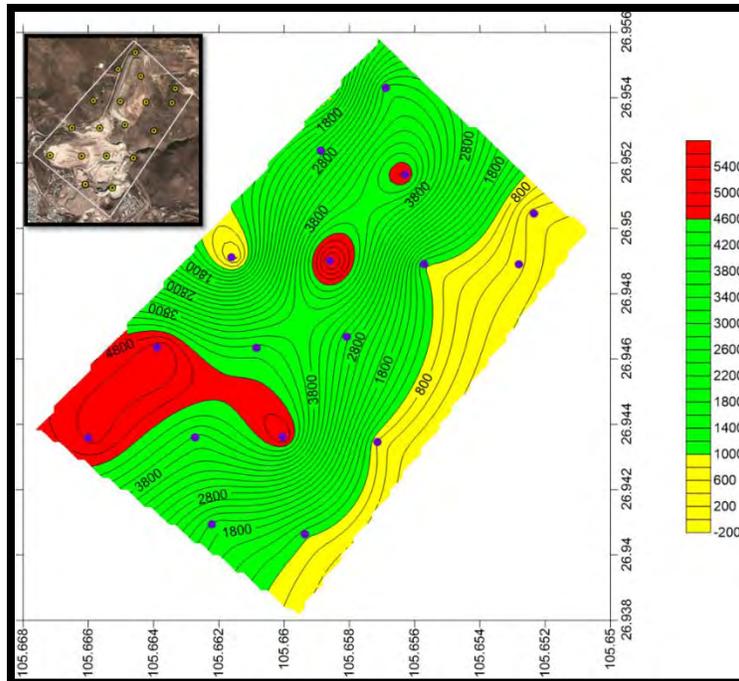


Figura 5.15 Mapa de iso-concentración para plomo.

V.5 Especiación de muestras que sobrepasan los límites de referencia en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

V.5.1 Especiación de arsénico.

Los resultados de la especiación de arsénico empleado el método BCR se encuentran en la tabla 5.15, mostrando que la mayor parte del arsénico se encuentra presente en la fracción 3 (oxidable) y la fracción residual, estas fracciones se caracterizan por tener baja movilidad en el suelo por lo tanto las probabilidades de tener efectos adversos por biodisponibilidad son bajas.

El 90% del metaloide se encuentra en la fracción residual, unida a los aluminosilicatos del suelo, siendo la fracción más estable en la que se encuentra el arsénico. También se puede observar que en la fracción 1 (soluble/intercambiable) y fracción 2 (reducible), el contenido de arsénico es menor a 50 mg kg^{-1} , lo cual está por debajo del límite establecido en la norma oficial mexicana 147-SEMARNAT/SSA1-2004, pero se encuentra como ya se ha mencionado cerca de la población.

Tabla 5.16 Resultados especiación arsénico.

Muestra (n=2)	Fracción 1 [mg kg ⁻¹]	Fracción 2 [mg kg ⁻¹]	Fracción 3 [mg kg ⁻¹]	Fracción Residual [mg kg ⁻¹]	Suma Fracciones [mg kg ⁻¹]	Digestión Total [mg kg ⁻¹]	Recobro % ^a
HP1	11.63±0.58	33.83±1.69	100.45±5.02	154.70±7.73	300	476	63
HP5	2.16±0.11	37.45±1.87	24.94±1.25	126.04±6.30	190	377	51
HP6	6.26±0.31	32.54±1.63	26.22±1.31	241.11±12.06	306	509	60
HP7	4.16±0.21	32.59±1.63	114.17±5.71	77.92±3.90	228	299	76
HP12	3.99±0.20	36.96±1.85	84.98±4.25	177.28±8.86	303	506	60
HP13	3.96±0.21	37.47±1.87	96.47±4.82	149.85±7.49	287	389	74
HP17	1.84±0.09	34.51±1.73	36.14±1.81	231.16±11.56	303	485	63
HP18	3.15±0.10	48.99±2.45	78.13±3.91	212.76±10.62	343	490	70

$$^a = [(F1+F2+F3+FR)/(Digestión Total)] \times 100$$

A las muestras HP5 y HP12 (tabla 5.16) se les aplicó el método modificado del BCR específico para arsénico, logrando un mejor recobro y corroborando los resultados de la primera especiación. Los porcentajes de recobro para arsénico se encuentran entre 51% y 76%, considerando que la solubilidad y los equilibrios en el procedimiento de extracción son los posibles responsables de los bajos recobros.

Tabla 5.17 Resultados especiación arsénico método BCR modificado.

Muestra (n=2)	Fracción 1 [mg kg ⁻¹]	Fracción 2 [mg kg ⁻¹]	Fracción 3 [mg kg ⁻¹]	Fracción 4 [mg kg ⁻¹]	Fracción Residual [mg kg ⁻¹]	Suma Fracciones [mg kg ⁻¹]	Digestión Total [mg kg ⁻¹]	Recobro % ^a
HP5	0.05±0.01	11.34±.52	36.22±2.31	31.09±0.40	130.00±4.45	208	255	82
HP12	0.26±0.02	12.56±0.40	46.57±3.18	26.35±3.17	146.36±6.81	232	291	80

$$^a = [(F1+F2+F3+FR)/(Digestión Total)] \times 100$$

En este caso podemos ver, de igual manera que el arsénico se encuentra mayoritariamente en la fracción residual, con más del 62% de este unido a la fracción más estable (FR), seguido de la fracción oxidable (F3).

El diagrama de cajas (figura 5.17) para la especiación nos muestra de manera visual el contenido de arsénico distribuido en las 4 fracciones del método BCR.

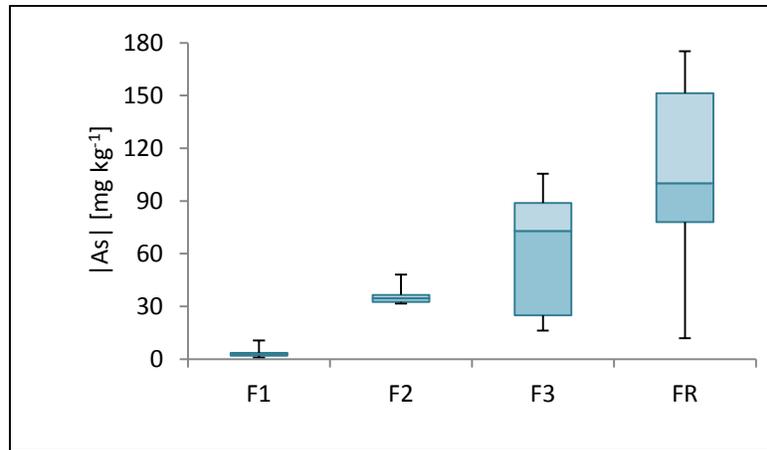


Figura 5.17 Diagrama de cajas para la especiación de arsénico.

V.5.2 Especiación de plomo.

En el caso del plomo los resultados de especiación (tabla 5.18) muestran que el plomo no tiene un comportamiento en general. En detalle, 8 muestras (HP1, HP2, HP5, HP6, HP9, HP13, HP17, HP18) contienen más del 70% del metal en la fracción 1 (intercambiable) y en la fracción 2 (reducible). La fracción 1 involucra que el plomo se encuentra adsorbido en la superficie del suelo por interacciones electrostáticas relativamente débiles. Este plomo asociado a la primera fracción puede liberarse mediante procesos de intercambio iónico, el cual puede ser reemplazado por las sales que se encuentren en el medio o mediante la acción de la precipitación pluvial.

El metal que se encuentra unido a la fracción reducible, es decir, asociado a los oxo/hidróxidos de hierro y manganeso pueden cambiar las capacidades de adsorción del suelo dependiendo de las condiciones redox (presencia o ausencia de O_2) pudiendo obtener FeS o $FeO(OH)$ liberando al plomo que se encuentre co-precipitado o adsorbido cuando cambien las condiciones mencionadas (Cornelis *et al.*, 2003).

Tabla 5.18 Resultados especiación plomo.

Muestra (n=2)	Fracción 1 [mg kg ⁻¹]	Fracción 2 [mg kg ⁻¹]	Fracción 3 [mg kg ⁻¹]	Fracción Residual [mg kg ⁻¹]	Suma Fracciones [mg kg ⁻¹]	Digestión Total [mg kg ⁻¹]	Recobro % ^a
HP1	1,840±92	2,219±110	647±32	230±11	4,937	5,206	95
HP2	2,295±114	1,338±67	305±15	274±14	4,213	4,288	98
HP3	529±26	688±34	2,507±125	1,015±50	4,741	5,089	93
HP4	492±24	1,257±63	1,589±79	567±28	3,905	3,906	99
HP5	1,122±56	2,210±110	332±17	791±40	4,456	4,430	101
HP6	1,084±54	2,534±127	593±30	661±33	4,873	4,682	104
HP7	1,064±53	1,854±93	647±32	1,061±53	4,627	5,040	92
HP9	1,425±71	1,354±68	270±13	225±11	3,275	3,852	85
HP12	1,130±56	820±41	723±36	109±5	2,783	2,725	102
HP13	1,547±77	1,127±56	280±14	267±13	3,223	3,501	92
HP16	3.29±0.16	203±11	1,039±52	85±4	1,331	1,194	112
HP17	1,745±82	2,078±103	546±27	914±46	5,284	4,774	110
HP18	2,538±127	2,413±121	566±28	613±31	6,131	5,748	107

$$^a = [(F1+F2+F3+TR)/(Digestión total)] \times 100$$

Dada la ausencia de materia orgánica en las primeras pruebas para el caso de la fracción 3 (oxidable), el metal unido a esta fracción se encuentra como sulfuro de plomo (PbS), el cual solamente es inestable bajo condiciones severamente oxidantes (González *et al.*, 2009) haciéndola una de las fracciones más estables. Los valores de recobro muestran mejores porcentajes desde 85% hasta 112%.

El diagrama de cajas para la especiación de plomo (figura 5.19) muestra gráficamente los resultados de la especiación, confirmando la presencia mayoritariamente del metal en las primeras dos fracciones.

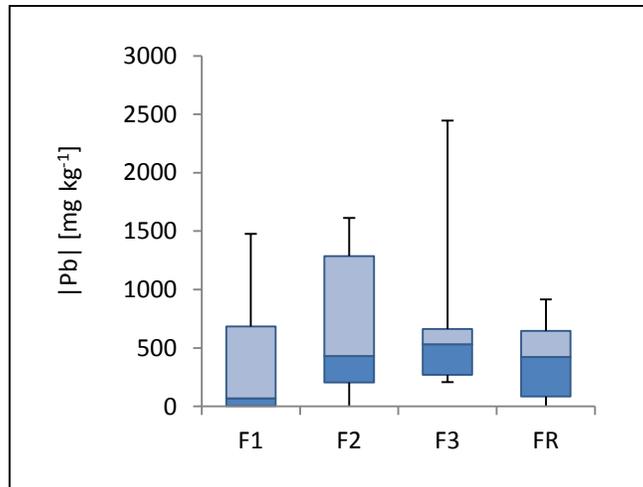


Figura 5.19 Diagrama de cajas para la especiación de plomo.

Como se detalla, los valores de plomo en la fracción 1 (intercambiable) se encuentran en niveles alarmantes de movilidad y por encima aún de la normatividad mexicana. Presentando un pasivo ambiental.

Capítulo VI. Conclusiones y Recomendaciones.

Se realizó un muestreo del tipo exploratorio, sistemático y superficial para establecer la presencia de arsénico y plomo en la zona miera de Hidalgo del Parral, Chihuahua.

Se logró la validación del método para la cuantificación de las concentraciones de arsénico y plomo de las muestras obtenidas mediante las técnicas instrumentales de Espectroscopia de Absorción Atómica por Flama y Generación de Hidruros, confirmando que el método cumple los requisitos de desempeño para este propósito, teniendo un intervalo de concentraciones en las muestras analizadas de 5.49 ± 0.43 a 509.84 ± 40.18 [mg kg^{-1}] para arsénico y 78.03 ± 2.67 a $5,748 \pm 263$ [mg kg^{-1}] para plomo.

Un total de ocho muestras rebasaron el límite de 260 mg kg^{-1} para arsénico, representando el 47% del total y trece muestras rebasaron el límite de 800 mg kg^{-1} para plomo siendo un 76% de las muestras totales obtenidas, dichas muestras sobrepasaban el límite total de referencia establecido por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 fueron seleccionadas para realizar el análisis de especiación mediante el método de extracciones secuenciales BCR (Community Bureau of Reference) para determinar la biodisponibilidad de cada elemento.

Para el caso de arsénico resultados de la especiación muestran que la mayor parte se encuentra en la fracción oxidable (F3) y la fracción residual (FR), lo que sugiere que la movilidad y biodisponibilidad para este elemento es muy baja por lo que la probabilidad de que cause efectos adversos al medio ambiente es mínima, sin embargo aunque el contenido de arsénico presente en la fracción reducible (F2) es menor a $50 \text{ [mg kg}^{-1}]$ este se encuentra cerca de zonas pobladas donde existe el riesgo de exposición oral, requiriendo especial atención en estos sitios. En el caso del plomo, ocho muestras presentan la mayor concentración en la fracción soluble (F1) y la fracción reducible (F2) sugiriendo que la movilidad y biodisponibilidad del metal es alta dado que en la primera fracción el plomo está débilmente adsorbido y las interacciones son

muy débiles entre la superficie del suelo pudiéndose liberar en procesos de intercambio iónico, estos valores de concentración de plomo están por encima de la referencia nacional, presentando un potencial riesgo de tener efectos adversos a la salud y al ambiente.

Para ambos elementos se evaluó el porcentaje de recobro en la técnica de especiación comparando con la concentración de la digestión total teniendo un intervalo de 85% hasta 112%.

Se recomienda establecer medidas de mitigación en la zona de estudio dado que el acceso no está restringido.

Se sugiere realizar un estudio de bioaccesibilidad para ambos elementos y muestreos de partículas materiales en suspensión en el aire $PM_{2.5}$ como un indicador de contaminación urbana por su gran capacidad de penetración a las vías respiratorias.

Finalmente es importante realizar una segunda etapa de muestreo vertical a diferentes profundidades para examinar la migración de los metales.

Referencias

Agency For Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2007), División de Toxicología y Medicina Ambiental ToxFAQs, Arsénico. Recuperado de http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts2.pdf Visitado por última vez 20 julio 2015.

Agency For Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2007), División de Toxicología y Medicina Ambiental ToxFAQs, Plomo. Recuperado de http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts13.pdf Visitado por última vez 20 julio 2015.

Alloway B. (2010), Heavy Metals in Soils Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, Editorial Springer, 3^{ra} edición, Reino Unido. ISBN: 978-94-007-4469-1.

Anawar H. M. (2012), Arsenic Speciation in Environmental Samples by Hydride Generation and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta* 88, 30–42.

Baird C. (2004), Química Ambiental, Editorial Reverté, España, pág. 424. ISBN: 9788429179156

Bergohf (2015), Theory of Sample Preparation Using Acid Digestion, Pressure Digestion and Microwave Digestion (Microwave Decomposition), Alemania. Recuperado de http://www.berghof.com/fileadmin/Dateien-Einpflege/Seitenbaum/Home-Downloads/Produkte/Laborgeraete/Aufschlusstechnik/MW_Theorie_Probenorbereitung_PT_en.pdf Visitado por última vez 9 agosto de 2015.

Bundschuh J., Pérez A., Litter M. (2008), IBEROARSEN Distribución del Arsénico en la Regiones Ibérica e Iberoamérica, CYTED, Argentina. ISBN: 978-84-96023-61-1

Burriel M. F., Lucena C. S., Arribas J. J., Hernández M. (2006), Química analítica de los cationes: Plomo, Química analítica cualitativa, 18^a edición, Ed. Thomson, pág. 426–435. ISBN: 84-9732-140-5.

Carbonell B., Burló C., Mataix B. (1995), Arsénico en el Sistema Suelo-Planta Significado Ambiental, Universidad de Alicante, España. ISBN: 84-7908-192-9.

Centro Nacional de Metrología (CENAM) (1998), Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito, Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, 2^{da} edición. ISBN: 0-948926-12-0.

Coetzee P., Gouws K., Plüddemann S., Yacoby M., Howell S., den Drijver L. (1995), Evaluation of sequential extraction procedures for metal speciation in model sediments, *Water SA.*, 21: 51.

Coll-Hurtado A., Sánchez-Salazar M. T., Morales J. (2002), Temas selectos de geografía de México Volumen 2 de Temas selectos de geografía de México. I Textos monográficos: 5 Economía, Instituto de Geografía, UNAM, pág. 25-26. ISBN: 970-32-013-7

Cornelis R., Crews H., Caruso J., Heumann K. (2003), Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology, Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, pág. 128. ISBN: 0-471-49214-0.

Crecelius E.A., Johnson C.J., Hofer G.C. (1974), Contamination of Soils Near a Copper Smelter by arsenic, antimony and lead, *Water Air Soil Pollut.* 3, 337-42.

Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) (2011), Comisión de Control Analítico y Ampliación de Cobertura, Criterios para la Validación de Métodos Analíticos, Secretaría de Salud. Recuperado de <http://www.cofepris.gob.mx/TyS/Documents/TercerosAutorizados/cvfaq032011.pdf> Visitado por última vez 9 de agosto 2015.

Diario Oficial de la Federación (DOF) (1995), Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, México.

Diario Oficial de la Federación (DOF) (2004), Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2004 Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación de sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales, México.

Diario Oficial de la Federación (DOF) (2006), Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006 Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra, México.

Diario Oficial de la Federación (DOF) (2007), Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT-2004 Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio., México.

Endeavour Silver Corp. (2013), Parral Mine Mexico, Recuperado de http://edrsilver.com/projects/exploration/parral_mine/ Visitado por última vez 4 agosto 2015

Escuela Medio Ambiente (EMA) (2010), Unidad I: Gestión Análisis de Riesgos, España. Recuperado de http://www.ema-formacion.com/ficheros/pdf/22/mgtda_modulo10_2010.pdf Visitado por última vez 11 agosto 2015.

Eurachem (2014), The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2^{da} edición. ISBN: 978-91-87461-59-0.

Fathollahzadeh H., Kaczala F., Bhatnagar A., Hogland W. (2014), Speciation of Metals in Contaminated Sediments from Oskarshamn Harbor, Oskarshamn, Sweden, *Environ Sci. Pollut. Res.*, 21:2455–2464.

Galán H. E., Romero B. A. (2008), Contaminación de Suelos por Metales Pesados, Conferencia. ISSN: 1885-7264.

Gavilán I. (2014), Apuntes Química Ambiental, Unidad 4: Química del Suelo. UNAM.

González F., Tornero C. M., Ángeles C., Bonilla N. (2009), Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano, *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 25(1), 15-22.

Hartmann L. H., Jan M. M. (2007), Introduction Mining Engineering, Editorial Wiley India, pág. 1-3. ISBN: 978-0471348511

Hildebrand E., Blum W. (1974), Lead Fixation by Iron Oxides. *Naturwissenschaften*, 61, 169-170.

Instituto Nacional de Ecología (INE) (1993), Ordenamiento Ecológico y Minero de la Región de Hidalgo del Parral, Chihuahua, Libros INE.

Instituto Nacional de Ecología (INE) (1994), Informe de la Situación General en Materia de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente. ISBN: 968-8383384.

Instituto Nacional de Ecología (INE) (2000), Características de Peligrosidad Ambiental de Plaguicidas, ISBN: 968-817-451-4.

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático-Comisión de Cooperación Ambiental de América del Norte (INECC-CCA) (2010), Guía para la Implantación, Validación y Verificación del Desempeño Continuo de un Método Analítico, México.

Instituto Nacional de Geografía y Estadística (INEGI) (2010), Estructura Económica del Estado de Chihuahua, México. ISBN: 968892-082-7.

Instituto para el Federalismo y el Desarrollo Municipal (INAFED) (2010), Enciclopedia de Los Municipios y Delegaciones de México, Estado de Chihuahua, Secretaría de Gobernación. Recuperado de <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM08chihuahua/> Visitado por última vez 6 julio 2015.

Krauze E. (2009), Biografía del poder. Caudillos de la Revolución mexicana (1910-1940). México: Tusquets editores. ISBN 978-607-421-024-8.

Kumaresan M., Kinniburgh D. (2002), A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17: 517-568.

McBride M. B., Environmental Chemistry of Soils (1994). New York: Oxford University Press, pág. 336–337. ISBN: 978-01 95070118.

McLean J., Bledsoe B. (1992), Behavior of metals in soils. Environmental Protection Agency (EPA)/ 540/S-92/018.

Mossop K., Davison C. (2003), Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments, *Analytica Chimica Acta*, 478, 112.

Nriagu J. O. (1978), The Biogeochemistry of Lead, Amsterdam: Elsevier, pág. 18–88. ISBN: 978-0444415974.

Onken B., Hossner L. (1996), Determination of Arsenic Species in Soil Solution under Flooded Conditions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 60:1385-1392.

Organización Mundial de la Salud (OMS) (2012), Nota descriptiva 372. Recuperado de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/> Visitado por última vez 20 julio 2015.

Perkin Elmer Corporation (1996), Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy, U.S.A.

Rauret G., López-Sánchez J., Sahuquillo A., Rubio R., Davison C., Ure A., Quevauviller. (1999), Improvement of the BCR three Step Sequential Extraction Procedure prio to the Certification of New Sediments and Soil Reference Material, *J. Environ. Monit.*, 1, 57-61.

Reilly C. (2004), The Nutritional Trace Elements. Oxford: Blackwell Publishing. ISBN: 1-4051-1040-6.

Secretaría de Economía (SE) (2014), Panorama Minero del Estado de Chihuahua. Recuperado de www.sgm.gob.mx/pdfs/CHIHUAHUA.pdf Visitado por última vez 6 julio 2015.

Senanayake G. (2006), The cyanidation of silver metal: Review of kinetics and reaction mechanism, *Hydrometallurgy*, 81, 2: 75-85.

Skoog D.A., Holler F. J., Crouch S. R. (2008), Principios de análisis instrumental, 6^{ta} edición, Cengage Learning, México. ISBN: 978-607-481-390-6.

Templeton D. M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L. G., Muntau H., Van Leeuwen H. P., Lobinski R. (2000), *Pure Appl. Chem.*, 72, 1453.

Thermo Scientific (2008), Atomic Absorption Spectrometry, Methods Manual 9499 400 30011 Tema 5. Recuperado de <http://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CMD/cmd-support/ice-3000-series/operations-and-maintenance/operators-manuals/AAiCE-Methods-Manual-V5.pdf> Visitado por última vez 25 julio 2015.

United States Environmental Protection Agency (USEPA) (1992), Método 7061A. Recuperado de http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/7_series.htm Visitado por última vez 25 julio 2015.

United States Environmental Protection Agency (USEPA) (1996), Método 3050B. Disponible en <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf> Visitado por última vez 25 julio 2015.

United States Environmental Protection Agency (USEPA) (2007), Método 7000B. Recuperado de http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/7_series.htm Visitado por última vez 25 julio 2015.

University of California (2004), Toxins, UC Regents, LHS Living by Chemistry, Lethal Dose Table, 2004. Recuperado de http://whs.rocklinusd.org/documents/Science/Lethal_Dose_Table.pdf Visitado por última vez 20 julio 2015.

Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) (2008), Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados, Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM por sus siglas en francés), 1^{ra} edición en español. Disponible en <http://www.cenam.mx/paginas/vim.aspx> Visitado por última vez 26 julio de 2015.

Zayas E., Armenta J. (2014), Revista Investigación Académica sin Frontera, Contaminación Ambiental, 7; 9. ISSN: 2007-8870.

Muestreo Hidalgo del Parral												
HOJA DE DATOS												
Fecha	Clave	Ubicación Geográfica		Hora	Humedad Relativa [%]	Temperatura Ambiente [°C]	Velocidad del Viento [mph]	Conductividad eléctrica [S/cm]	Temperatura Superficie [°C]	Temperatura a 30 cm [°C]	pH	Peso in-situ [g]
30-jun-14	HP2	26°56'46.76	105°39'38.7	09:03	37.5	29.0	4.2	0.34	36	28	6.4	342.5
								26.5 °C			26.2 °C	348.6
30-jun-14	HP3	26°56'36.82	105°39'56.8	10:05	28.8	38.1	6.3	0.25	44	25	6.4	511.7
								31.3 °C			30.8 °C	554.7
30-jun-14	HP4	26°56'36.89	105°39'45.3	11:07	29.7	32.4	8.2	0.12	52	27	6.4	352.6
								36.5 °C			35.5 °C	357.8
01-jul-14	HP7	26°56'36.96	105°39'35.9	07:16	63.2	21.4	6.3	0.26	15	21	7.3	357.0
								23.1 °C			21.8 °C	358.0
01-jul-14	HP5	26°56'27.32	105°39'43.5	07:53	62.2	23.5	3.9	0.23	18	23	7.4	359.1
								24.5 °C			22.5 °C	361.4
01-jul-14	HP6	26°56'26.22	105°39'33.5	08:41	51.6	24.1	5.8	0.23	23	24	7.5	362.2
								24.7 °C			22.2 °C	362.9
01-jul-14	HP8	26°56'36.38	105°39'25.7	09:20	45.0	31.5	1.0	0.52	27	29	7.7	351.3
								29.5 °C			26.2 °C	359.5
01-jul-14	HP9	26°56'47.97	105°39'29	10:20	42.1	31.0	1.3	0.21	44	31	6.6	387.4
								32.2 °C			32.6 °C	389.8
02-jul-14	HP13	26°57'15.4	105°39'24.8	07:38	66.2	23.0	2.3	0.16	19	26	7.4	350.9
								19.7 °C			17.9 °C	350.7
02-jul-14	HP14	26°57'1.55	105°39'8.88	09:01	45.9	25.0	5.9	0.33	38	33	7.5	355.0
								34 °C			26.6 °C	350.4
02-jul-14	HP15	26°56'55.96	105°39'10.5	09:47	55.7	26.8	4.6	0.26	42	28	6.5	353.1
								31.5 °C			30.5 °C	351.6
02-jul-14	HP10	26°56'45.69	105°39'17.8	Se eliminó el punto de muestreo								
03-jul-14	HP1	26°56'46.79	105°39'49.4	07:25	65.1	14.4	5.0	0.36	17	20	7.5	542.3
								18.3 °C			18.3 °C	543.6
03-jul-14	HP18	26°56'56.34	105°39'30.8	08:08	56.0	24.6	6.2	0.41	27	25	7.6	352.5
								24.8 °C			22.6 °C	352.3
03-jul-14	HP17	26°57'5.85	105°39'22.7	09:18	48.0	26.3	5.9	0.28	30	28	6.3	350.0
								27.5 °C			27.2 °C	350.2
03-jul-14	HP16	26°56'55.99	105°39'20.7	10:07	43.8	27.0	9.4	0.26	46	34	6.9	355.1
								32.7 °C			34.8 °C	354.7
03-jul-14	HP11	26°56'56.73	105°39'41.4	10:47	49.9	30.8	2.2	0.19	54	34	6.2	350.8
								42.8 °C			35.1	351.7
04-jul-14	HP12	26°57'8.49	105°39'31.8	07:23	44.7	20.1	1.6	0.22	16	23	7.9	352.8
								20.5 °C			19.0 °C	352.4
04-jul-14	HPB	26°57'15.72	105°39'31.6	07:47	62.0	22.7	0.0	0.81	20	26	7.5	355.4
								26.6 °C			22.1 °C	355.6