



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
INSTITUTO DE GEOFISICA

**DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS (Pb,
Cd, Zn, Mn y Cu) EN CENIZAS DEL VOLCAN
POPOCATEPETL.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE BIÓLOGO

P R E S E N T A

M A R G A R I T A M A R I N A R M E N G O L

ASESORES:

Dra. Ma. Aurora Armienta Hernández

M en C. Germán Calva Vásquez

México, D. F. 2008





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.

Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de concluir la licenciatura y por todo el apoyo que siempre me brindo.

A la Dra. Ma. Aurora Armienta Hernández por darme la oportunidad de trabajar en el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM.

Al M en C. Germán Calva Vásquez por su apoyo para finalizar mi proyecto de tesis.

Dra. Ofelia Morton Bermea por analizar mis muestras en el Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica de la UNAM.

Técnicos Académicos del Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM.

Q. F. B. Nora Elia Ceniceros.

Q. F. B. Alejandra Aguayo.

Q.F.B. Olivia Cruz.

Dedicatoria.

Padres.

A mi Papá y Mamá por su apoyo que siempre me han brindado.

Amigos:

René, Carlos y Abigail, por su valiosa amistad.

A todos los chicos del Laboratorio de Contaminación Atmosférica por su valioso apoyo en este proyecto de investigación.

| | |
|---|-----|
| INDICE GENERAL | |
| Agradecimientos | I |
| Dedicatoria | II |
| Indice de figuras | V |
| Indice de cuadros | VI |
| RESUMEN | VII |
| | |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2. HIPOTESIS | 3 |
| 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 3 |
| 4. OBJETIVOS | 4 |
| 4.1 Objetivo general | 4 |
| 4.2 Objetivos particulares | 4 |
| 5. FUNDAMENTO TEORICO | 5 |
| 5.1 Características químicas de los metales pesados | 5 |
| 5.2 Origen de la contaminación del suelo por metales pesados | 6 |
| 5.3 Valores de metales comúnmente encontrados en rocas ácidas | 6 |
| 5.4 Disponibilidad de los metales pesados en el suelo | 7 |
| 5.4.1 Vías de incorporación de los metales pesados al suelo | 7 |
| 5.5 Características generales del Pb, Cd, Zn, Mn y Cu. | 11 |
| 5.5.1 Plomo (Pb) | 11 |
| 5.5.2 Cadmio (Cd) | 12 |
| 5.5.3 Zinc (Zn) | 13 |
| 5.5.4 Manganeso (Mn) | 13 |
| 5.5.5 Cobre (Cu) | 14 |
| 5.6 Efectos tóxicos | 14 |
| 5.6.1 Efectos tóxicos específicos de los metales en diferentes especies vegetales | 15 |
| 5.6.2 Algunos efectos tóxicos de los metales en animales (Fergusson, 1989 y Merian, 1991) | 15 |
| 5.7 Movilidad y biodisponibilidad | 16 |
| 5.8 Reacción del suelo y disponibilidad de alimentos | 17 |
| 5.9 Movilidad de metales pesados en suelos | 19 |
| 6. Clasificación de los suelos en función del pH y efectos esperables (USDA 1971) | 20 |
| 7 Generalidades de la extracción secuencial geoquímica | 22 |
| 7.1 Metales intercambiables | 23 |
| 7.2 Metales asociados a carbonatos | 23 |
| 7.3 Metales asociados a óxidos de hierro y manganeso | 24 |
| 7.4 Metales asociados a la materia orgánica y sulfuros | 25 |
| 8. METODOS ANALITICOS | 26 |
| 8.1 La espectroscopia atómica | 26 |
| 8.2 La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo | 28 |
| 8.2.1 Analizador de masas cuadrupolar | 32 |
| 8.3 La Espectrometría de absorción atómica por flama | 33 |
| 8.3.1 Componentes básicos de un espectrómetro de absorción atómica | 33 |
| 8.4 Proceso de atomización por llama | 34 |
| 8.5 La lámpara de cátodo hueco (LCH) | 35 |
| 8.6 Absorción atómica por horno de grafito (atomizador electrotérmico) | 36 |

| | |
|--|----|
| 9. Zona de estudio | 38 |
| 9.1 Estructura del volcán Popocatepetl | 39 |
| 9.2 Caída de cenizas | 40 |
| 9.3 Algunos poblados cercanos a la zona de estudio | 41 |
| 9.4 Lugar de recolección de muestras | 42 |
| 10. MATERIAL Y METODO | 43 |
| 10.1 Muestreo | 43 |
| 10.2 Material para la determinación del pH y la extracción secuencial geoquímica | 43 |
| 10.3 Equipos utilizados en el análisis | 44 |
| 10.4 Obtención del lixiviado para la fracción soluble | 44 |
| 10.5 Extracción secuencial por el método de Tessier <i>et al</i> (1979) | 45 |
| 11. ESQUEMA DEL FRACCIONAMIENTO SECUENCIAL | 47 |
| 12. Condiciones de operación generalmente utilizadas en ICP-MS | 48 |
| 13. Condiciones de trabajo para la técnica de FAAS-Perkin - Elmer 2380 | 49 |
| 14 RESULTADOS Y DISCUSION | 50 |
| 14.1 Muestras correspondientes a cada municipio | 50 |
| 14.2 Determinación del pH en las muestras | 52 |
| 14.3 Variación del pH en cada muestra de ceniza volcánica | 53 |
| 14.4 Concentración de metales solubles determinados por ICP-MS | 55 |
| 14.5 Determinación de metales solubles | 56 |
| 14.5.1 Determinación de Plomo (Pb) soluble | 56 |
| 14.5.2 Determinación de Cadmio (Cd) soluble | 57 |
| 14.5.3 Determinación de Zinc (Zn) soluble | 58 |
| 14.5.4 Determinación de Manganeso (Mn) soluble | 59 |
| 14.5.5 Determinación de Cobre (Cu) soluble | 60 |
| 14.6 Comparación en las concentraciones de los lixiviados volcánicos | 61 |
| 15 Comparación en las concentraciones obtenidas con normas ambientales | 62 |
| 16. Movilidad de metales pesados en el medio ambiente | 64 |
| 17 Movilidad de Pb, Cd, Zn, Mn y Cu | 70 |
| 17.1 Fraccionación de Plomo (Pb) | 70 |
| 17.2 Fraccionación de Cadmio (Cd) | 72 |
| 17.3 Fraccionación de Zinc (Zn) | 73 |
| 17.4 Fraccionación de Manganeso (Mn) | 74 |
| 17.5 Fraccionación de Cobre (Cu) | 75 |
| 18. CONCLUSIONES | 76 |
| 19. BIBLIOGRAFIA | 78 |

| Indice de figuras | Páginas |
|---|---------|
| Figura 1. Movilidad de metales pesados en sistemas naturales (acuáticos o terrestres). Modificado de Sánchez (2003) | 19 |
| Figura 2. Esquema de un sistema ICP- MS (Skoog et al., 2001) | 31 |
| Figura 3. Espectrómetro de masas cuadrupolar (Skoog et al., 2001) | 32 |
| Figura 4. Proceso de atomización o proceso en la flama (Skoog et al., 2001) | 34 |
| Figura 5. Sección transversal de una lámpara de cátodo hueco (Skoog, et al., 2001) | 35 |
| Figura 6 (a)Sección transversal de un horno de grafito y (b) Plataforma y su posición en el horno de grafito(Skoog et al., 2001) | 37 |
| Figura 7. Volcán Popocatépetl en el año 2000 | 38 |
| Figura 8. Ubicación geográfica de los poblados cercanos al volcán Popocatépetl | 41 |
| Figura 9 Procedimiento utilizado en la extracción secuencial de metales pesados en cenizas del volcán Popocatépetl | 47 |
| Figura 10. Sitios más cercanos al volcán Popocatépetl | 51 |
| Figura 11. Lectura del pH en muestras de lixiviados | 53 |
| Figura 12. Concentración de Plomo (Pb) soluble en lixiviados acuosos de cenizas volcánicas | 56 |
| Figura 13. Concentración de Cadmio (Cd) soluble en lixiviados acuosos de cenizas volcánicas | 57 |
| Figura 14. Determinación de Zinc (Zn) soluble en lixiviados acuosos de cenizas volcánicas | 58 |
| Figura 15. Concentración de Manganeseo (Mn) soluble en muestras de lixiviados acuosos de cenizas volcánicas | 59 |
| Figura 16. Concentración de Cobre(Cu) soluble en muestras de lixiviados acuosos de cenizas volcánicas. | 60 |
| Figura 17. Concentración de cinco metales pesados(Plomo, Cadmio, Zinc, Manganeseo y Cobre) en cenizas volcánicas emitidas en el periodo 1996-2006, por el volcán Popocatépetl. Los datos abarcan diferentes distancias. | 61 |
| Figura 18. Comparación entre cada una de las fracciones geoquímicas con respecto al tiempo en la cual se observa la principal asociación de plomo hacia FX2 (Carbonatos). | 70 |
| Figura 19. Concentración de Cadmio (Cd) en cada fracción geoquímica | 72 |
| Figura 20. Asociación principal de Zinc hacia FX1(fracción intercambiable), seguida por FX2 (carbonatos) con una conc. Máx de 30 mg/kg en 1997 y 2003 | 73 |
| Figura 21. Asociación de Manganeseo (Mn) hacia FX3 seguida de FX4 (materia orgánica) la mayor concentración fue de 14 mg/kg en 1997 | 74 |
| Figura 22. Asociación de Cobre (Cu) hacia cada una de las fracciones geoquímicas. El cobre se encontró en mayor concentración en el año 2003 asociado a FX3 (Óxidos de Hierro y Manganeseo. | 75 |

| Indice de cuadros | Páginas |
|--|---------|
| Cuadro 1. Concentración de metales comúnmente encontrados en rocas ácidas Modificado de (Kabata y Pendias, 1992) | 6 |
| Cuadro 2. Concentraciones de metales pesados y sus variaciones en suelos, litosfera y rocas ($\mu\text{g g}^{-1}$. Modificado de Iskandar 2001. | 7 |
| Cuadro 3. Propiedades físico- químicas de algunos elementos metálicos. Modificado de Reimann y Caritot (1998) | 10 |
| Cuadro 4. Efectos tóxicos de los metales en especies vegetales (Cervantes y Mreno, 1999) | 15 |
| Cuadro 5. Efectos tóxicos de los metales en algunos animales. | 15 |
| Cuadro 6. pH en suelos. Modificado de Sánchez., 2003. | 20 |
| Cuadro 7. Sitios de recolección de muestras de 1996-2006 | 42 |
| Cuadro 8. Condiciones de trabajo generalmente utilizadas en ICP-MS | 48 |
| Cuadro 9. Condiciones de trabajo para la lectura de los elementos por Absorción Atómica por Flama | 49 |
| Cuadro 10. Orden de muestras colectadas en diferentes poblados. | 50 |
| Cuadro 11. Determinación del pH en las cenizas volcánicas | 52 |
| Cuadro 12. Concentración de Pb, Cd, Zn, Mn y Cu en mg/kg | 55 |
| Cuadro 13. Promedio en la concentración de Pb, Cd, Zn. Mn y Cu en lixiviados volcánicos en los sitios de muestreo. | 61 |
| Cuadro 14. Limites de metales permitidos por normas ambientales | 62 |
| Cuadro 15. Concentración de Pb, Cd y Zn en cada fracción geoquímica | 64 |
| Cuadro 16. Concentración de Mn y Cu en cada fracción geoquímica. | 66 |

RESUMEN.

La presente investigación se centra en el análisis de elementos metálicos provenientes de muestras de cenizas del volcán Popocatepelt que fueron almacenadas en la oscuridad a partir de 1996 hasta el 2006. Este volcán ha tenido episodios eruptivos frecuentes en los últimos años por lo que es una fuente potencial de contaminación natural que puede afectar el agua, el suelo y el ecosistema del cual las plantas obtienen sus nutrimentos y después los animales que consumen dichas plantas podrían tener problemas de salud si los elementos tóxicos se encuentran en elevadas concentraciones. Por ello, es necesario conocer la concentración y movilidad de cada metal y evaluar en que periodos registraron las mayores concentraciones así como evaluar si la distancia se asocia con la concentración de los metales en los diferentes municipios donde fueron recolectadas las muestras.

Los elementos metálicos utilizados en el análisis fueron Plomo(Pb), Cadmio(Cd), Zinc (Zn), Manganeso (Mn) y Cobre (Cu). Para realizar el análisis se determinó el pH de las muestras. Se midieron valores de pH desde muy ácidos hasta moderadamente básicos; posteriormente se realizó una extracción con agua desionizada para conocer la concentración de los metales solubles (disponibles) y otra extracción secuencial siguiendo el método de Tessier, *et al* (1979) ya que es un método estandarizado con resultados muy precisos. La extracción con agua se analizó por ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo) y la extracción secuencial se analizó por FAAS (Espectrometría de Absorción Atómica por Flama); debido a la baja concentración del Plomo se tuvo que analizar por horno de Grafito. Se realizaron cuatro extracciones consecutivas, en el siguiente orden: fracción 1, (metales solubles), fracción 2, (metales unidos a carbonatos), fracción 3, (metales unidos a óxidos de Fe y Mn) y la fracción 4, (metales unidos a materia orgánica y sulfuros).

Se realizó una comparación con los límites máximos permitidos de metales pesados en agua para consumo humano con la Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-2000) en donde se observó que los límites de concentración de Cadmio (Cd) y Manganeso (Mn) rebasan los límites de concentración permitidos por esta Norma Ambiental; ya que esta norma ambiental permite una concentración máxima de Cadmio (Cd) de 0.005 mg/L y de Manganeso (Mn) 0.15 mg/L y en las cenizas se tuvieron niveles máximos de 0.0071 mg/L de Cadmio (Cd) y 0.174 mg/L de Manganeso (Mn). También se consideró la Norma Oficial Mexicana (NOM-004 – SEMARNAT- 2002), aplicada en suelos y se observó que los valores obtenidos en las cenizas volcánicas son muy bajos comparados con los valores de esta Norma Ambiental.

1. INTRODUCCIÓN

México se encuentra situado en una región con importante actividad volcánica. De los 3000 volcanes que aproximadamente tiene el país, 14 son considerados activos. Lo anterior hace evidente que existe un alto riesgo el cual aumentará con el continuo crecimiento de la población y de las áreas urbanas, particularmente aquellas ubicadas en la cercanía de volcanes activos.

México ha vivido experiencias recientes de volcanes que han presentado fases eruptivas importantes, algunas con consecuencias desastrosas. Ejemplo de ello son los volcanes: El Parícutín, que hizo erupción en 1943, el Chichón en 1982, el Tacaná en 1986 y el volcán de Colima el cual ha tenido episodios de gran actividad en los últimos años. La experiencia más reciente se vivió a finales de 1994 cuando el volcán Popocatepetl pasó de una fase moderada de actividad, a un estado de gran intensidad sísmica y fumarólica con abundante emisión de gases y cenizas (Sistema Nacional de Protección Civil, Centro Nacional de Prevención de Desastres y la Universidad Nacional Autónoma de México.,1995).

El término erupción volcánica engloba multitud de fenómenos como emisión de coladas de lava, formación de domos, extrusión de pitones, violentas explosiones, emisión de grandes columnas de cenizas y gases, acompañadas de otras manifestaciones secundarias como actividad sísmica, deformaciones corticales, perturbaciones electromagnéticas, ondas de presión en la atmósfera, etc (Araña y Ortiz, 1984).

La actividad volcánica se debe a la presencia de magma cerca de la superficie terrestre, lo que da lugar a la sismicidad volcánica, la actividad hidrotermal, así como anomalías en diversas manifestaciones geológicas, geofísicas y geoquímicas. La naturaleza de estos fenómenos está determinada por el volumen, posición, movimiento y características

de los magmas, así como por el entorno geológico, geofísico y geoquímico de cada volcán (Armienta y Segovia, 1993).

Las erupciones volcánicas son un origen natural de metales y metaloides en la atmósfera. Elementos traza tóxicos expulsados durante un episodio eruptivo pueden producir daños hacia la población y el medio ambiente en áreas cercanas al volcán (Smichowski *et al.*, 2003).

Los análisis realizados en las cenizas del volcán Popocatepetl, muestran que la mayoría está constituida por fragmentos de roca volcánica, tanto de los domos actuales como de rocas más antiguas. También contiene cristales de feldespatos y piroxenas, y en ocasiones de olivino o anfíbol, además de pequeñas cantidades de minerales. En algunas de las erupciones, la ceniza está compuesta de pómez, tanto clara como oscura, que refleja su diferente contenido en sílice y minerales ferromagnesianos (CENAPRED, SEGOB y UNAM. 2001).

El análisis químico del material volcánico, provee importante información sobre las características de los procesos de erupción, constitución química del material expulsado, así como de elementos metálicos adheridos a las cenizas, los cuales pueden ocasionar problemas de contaminación ambiental dependiendo de su biodisponibilidad.

Debido a la escasa información que existe en México sobre el tema de metales pesados en cenizas volcánicas, este trabajo tiene la finalidad de proveer información real que sirva para determinar la concentración de metales pesados provenientes del material volcánico.

2. HIPOTESIS.

La concentración de metales pesados va a depender de las características de la erupción volcánica y la distancia a la que se encuentren los sitios en donde fue recolectada la muestra.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido a que algunos iones metálicos son emitidos en las erupciones volcánicas y se adsorben a los compuestos sólidos(cenizas), y al llegar al suelo se involucran a procesos de lixiviación por lo que pueden contaminar el agua, suelo y la vegetación; así que es conveniente conocer la concentración de estos metales en los lixiviados volcánicos así como su movilidad ambiental en las fracciones geoquímicas.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General.

Determinar la concentración soluble(disponible) y movilidad de Plomo (Pb), Cadmio (Cd), Zinc (Zn), Manganeso (Mn) y Cobre (Cu) en cenizas del volcán Popocatepetl con el fin de evaluar su biodisponibilidad ambiental.

. 4.2 Objetivos Particulares.

- Obtener la concentración total de los elementos metálicos (Pb, Cd, Zn, Mn y Cu) por Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).
- Obtener la concentración de metales pesados en cada fracción geoquímica por Espectrometría de Absorción Atómica por Flama.
- Dar a conocer la asociación que existe entre la distancia de recolecta de la muestra y la concentración de los metales.

5. FUNDAMENTO TEÓRICO.

5.1 Características químicas de los metales pesados.

Los elementos de la tabla periódica se encuentran divididos en metales(izquierda) y no metales (derecha).La mayoría de los elementos que limitan con esta línea divisoria son metaloides o semi-metales.Los metales son sustancias con características de brillo y que son buenos conductores de calor y electricidad; con excepción del mercurio, todos los metales son sólidos a temperatura ambiente. Son maleables (formación de láminas) y dúctiles (formación de alambres).La mayoría posee propiedades de dureza con excepción de los alcalinos, que son muy suaves (Volke, *et al.*, 2005).

Se considera metal pesado al elemento metálico que tiene una densidad igual o superior a 6g/cm^3 cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20. Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0.1% y casi siempre menor al 0.01%. Junto a estos metales pesados hay otros elementos químicos, Arsénico, Boro, Bario y Selenio que se suelen englobar en ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados (Kabata y Pendias, 1992).

El grado de toxicidad de los metales pesados en el suelo no sólo depende del tipo de elemento de que se trate y de la concentración en que se encuentre, si no que tiene una especial incidencia la forma química o física en que se presente, ya que regula su disponibilidad y por tanto el efecto contaminante producido (Sánchez, 2003).

5.2 Origen de la contaminación del suelo por metales pesados.

El contenido de metales pesados en suelos, debería ser únicamente función de la composición del material original y de los procesos edafogénicos que dan lugar al suelo, pero la actividad humana incrementa el contenido de estos metales en cantidades considerables y es la causa más frecuente de toxicidad.

Origen natural: Los metales pesados al meteorizarse, se concentran en los suelos. Estas concentraciones naturales de metales pueden llegar a ser tóxicos, debido a que pueden ocasionar acumulación de algún metal en plantas y ocasionar daños a la salud de los animales que los consumen.

5.3 Valores de metales comúnmente encontrados en rocas ácidas.

Cuadro 1. Concentración de metales comúnmente encontrados en rocas ácidas. Modificado de (Kabata y Pendias, 1992).

| Elemento | Rocas ácidas(volcánicas), riolitas, traquitas y dacitas (ppm). | Granito (ppm). |
|----------|--|----------------|
| Pb | 10-20 | 15-24 |
| Cd | 0.05-0.20 | 0.09-0.20 |
| Zn | 40-100 | 40-60 |
| Mn | 600-1200 | 350-600 |
| Cu | 5-20 | 10-30 |

Cuadro 2. Concentraciones de metales pesados y sus variaciones en suelos, litosfera, y rocas. ($\mu\text{g g}^{-1}$). Modificado de Iskandar., 2001.

| Metal traza | Suelos | | | Rocas | | | |
|-------------|-------------|----------|--------------------------|--------|---------|-----------|-----------|
| | Rango usual | promedio | Promedio en la litosfera | Ígneas | Básicas | Areniscas | Arcillas |
| Pb | 2-200 | 10 | 16 | 16 | 5-10 | 10-40 | 20 |
| Cd | 0.01-0.70 | 0.50 | 0.18 | 0.13 | - | - | 0.3 |
| Zn | 10-300 | 50 | 80 | 80 | 4 - 20 | 5 - 20 | 50 - 3000 |
| Mn | 200-300 | 850 | 1000 | 1000 | 1300 | 385 | - |
| Cu | 2-100 | 20 | 70 | 70 | 5 - 20 | 10- 40 | 30-150 |

5. 4 Disponibilidad de los metales pesados en el suelo.

5.4.1 Vías de incorporación de los metales pesados al suelo

- Pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la solución del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, complejación y precipitación.
- Pueden pasar a la atmósfera por volatilización.
- Pueden movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

5. 4. 2. Grupos de metales pesados.

a)Microelementos esenciales:

Las sales minerales son las suministradoras de los elementos nutritivos que las plantas requieren para el desarrollo de su ciclo vital. Proceden de las rocas de la litosfera, las cuales se van degradando lentamente hasta convertirse en compuestos solubles. En el agua del suelo, estos compuestos se disocian en mayor o menor grado en cationes y aniones, pudiendo mantenerse libres en la disolución o fijarse en las partículas coloidales(Navarro, et al., 2000)

Los microelementos Son requeridos en pequeñas cantidades o cantidades traza y pasando cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo se encuentran: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se, Zn y Fe.

El Zn, es un importante constituyente de todas las células, su deficiencia es dramáticamente demostrada a través de la combinación de clorosis y un crecimiento vegetativo anormal (Iskandar, 2001).

El Cu, es un elemento traza esencial para las plantas, pero la cantidad necesaria es muy pequeña para un óptimo crecimiento de las plantas.

Los elementos minerales deben ser tomados por la planta en una cantidad suficiente y además en una proporción adecuada para que tenga lugar un metabolismo regulado, una buena producción y un buen desarrollo (Larcher.,1997).

Los efectos tóxicos que pueden producir en las plantas dependen del grado de sensibilidad que presente la planta sujeta a dichos excesos, y puede variar notablemente de una especie a otra. Así por ejemplo, el manganeso puede ser tóxico a un determinado nivel para la col, y no serlo para la avena.

Las formas iónicas de los microelementos esenciales utilizados por las plantas: Hierro (Fe^{2+} , Fe^{3+}), Manganeso (Mn^{2+} y Mn^{4+}), Cobre (Cu^+ y Cu^{2+}) y Zinc (Zn^{2+}).

b) Metales pesados sin función biológica conocida:

Aunque las plantas necesitan esencialmente, para su desarrollo normal, sólo unos pocos elementos, en forma de sales minerales, pueden absorber , y de hecho la hacen con frecuencia, otros elementos presentes en el suelo o en la disolución nutritiva. Estos elementos no esenciales (níquel, plomo, mercurio, arsénico, litio y rubidio, por ejemplo) son absorbidos por las raíces en pequeñas cantidades, siempre que se encuentren en el medio nutritivo en forma de sal soluble. Un caso típico en este aspecto lo constituye el aluminio. Este elemento, muy abundante en la corteza terrestre, es absorbido por muchas especies vegetales y es causa de alteraciones muy llamativas en determinados órganos de la planta. Por ejemplo en la hortensia las flores normalmente rojas o blancas, pueden tomar color azul o violeta si la planta absorbe aluminio en abundancia (Navarro, et al., 2000).

Cuadro 3. Propiedades físico-químicas de algunos elementos metálicos. Modificado de Reimannn y Caritot (1998).

| Elemento | Pb | Cd | Zn | Cu | Mn |
|-------------------------------|--------|--------|-------|---------|---------------------------|
| Prop. fisicoquímicas | | | | | |
| Número Atómico | 82 | 48 | 30 | 29 | 25 |
| Masa Atómica | 207.2 | 112.41 | 65.39 | 63.55 | 54.93 |
| Estados de oxidación | 2+(4+) | 2+ | 2+ | 2+ (1+) | 2+(1+,3+,4+, 5+,6+,7+) |
| Electronegatividad (Pauling) | 2.33 | 1.69 | 1.65 | 1.9 | 1.15 |
| Densidad (g/cm ³) | 11.35 | 8.65 | 7.133 | 8.96 | 7.44 |

5.5 Características generales del Pb, Cd, Zn, Mn y Cu.

5.5.1 Plomo (Pb).

El contenido en plomo en la corteza terrestre ha aumentado en los últimos años debido fundamentalmente a la amplia utilización de este metal en la sociedad industrial moderna.

El plomo (Pb) es un metal de color gris, dúctil y de elevado peso molecular, que puede sedimentar y acumularse, con efectos tóxicos considerables, en los seres vivos. En determinadas concentraciones puede incluso afectar al hombre produciéndole trastornos y deficiencias graves (Seoanez, 1999).

El impacto ambiental de las distintas fracciones a las cuales puede asociarse el Plomo en partículas sólidas naturales depende de la facilidad de removilización del metal. Las fracciones más peligrosas, desde el punto de vista ambiental, son las correspondientes al metal intercambiable y asociado a carbonatos, que liberan el metal al producirse un descenso del pH, y la fracción asociada a óxidos de hierro y manganeso, que puede liberar el metal por cambios en el potencial redox (Alloway, 1995).

La solubilidad de las sales de plomo aumenta al bajar el pH. Así pues, el metal estará más disponible para las plantas en suelos ácidos, siendo menos probable que precipite.

En los suelos forestales, el plomo se concentra en el humus o en la fracción orgánica al ser extraído lentamente por las raíces y ser transportado hacia las hojas, que, a su vez, caen en especies de hoja caduca y acumulan el metal en la superficie del suelo (Seoanez, 1999).

5.5 .2 Cadmio (Cd).

El cadmio pertenece al grupo II-B de la tabla periódica, es relativamente un metal raro, ocupa el lugar 67 en abundancia elemental. No tiene función biológica esencial, y es altamente tóxico para plantas y animales. Sin embargo, las concentraciones de cadmio encontradas en el medio ambiente no causan toxicidad aguda. Los alimentos son la principal vía por la cual el Cd entra al organismo, pero fumar tabaco y tener ocupaciones expuestas a Óxido de cadmio(CdO) son también las causas por las cuales se acumula en el organismo este metal. La FAO/WHO admite un máximo tolerable de 400 a 500 μg / semana, el cual es equivalente a cerca de 70 μg /día (Alloway, 1995).

El Cd inhibe la fotosíntesis y la fijación de CO_2 en las plantas. Este elemento puede afectar directamente al ciclo de Calvin, a la concentración y composición de pigmentos, e inhibir la actividad de los fotosistemas, la fotofosforilación y el transporte de electrones (Alloway, 1995).

La contaminación ambiental por el Cadmio ha crecido rápidamente en recientes décadas como resultado de su consumo por las industrias. La contaminación del medio ambiente es una inevitable consecuencia de la minería y manufactura de este metal. La producción del cadmio se incrementó de 11 000 toneladas en 1960 a 20200 en 1990.

5. 5 .3 Zinc (Zn).

Es un elemento químico de símbolo Zn; es un metal soluble en ácidos y álcalis pero insoluble en agua (Seoanez, 1999).

El contenido promedio de Zn en la litósfera es alrededor de 80 µg/g; las principales fuentes de zinc son la Esfalerita(ZnS) y Wurtzita; en menor proporción se encuentra en la Smithsonita(ZnCO₃), Willemita (Zn₂SiO₄) y la Zincita(ZNO) (Alloway, 1995).

En rocas magmáticas el Zinc aparece uniformemente distribuido. En rocas ácidas (granito) se tiene un contenido de 40 mg/kg y en rocas basálticas 100 mg/kg, en rocas sedimentarias (arcillas) de (80-120 mg/kg) mientras que las rocas calizas y dolomitas generalmente tienen un bajo contenido, con rangos de 10-30 mg/kg (Alloway, 1995).

5. 5.4 Manganeseo (Mn).

Todas las rocas de la corteza terrestre presentan Mn cuyas concentraciones son mucho más altas que la de otros micronutrientes, a excepción del Fe. Los altos contenidos de este elemento se presentan en rocas ígneas básicas como es el caso del basalto y gabro, debido a que el Mn se encuentra sustituyendo al Fe²⁺ en las capas octaédricas de la estructura de los minerales ferromagnesianos. El contenido en rocas ígneas ácidas (granito, riolita) y metamórficas, varía de 200-1000 mg/kg. En rocas sedimentarias tipo caliza las concentración varía de 400 - 600mg/kg, mientras que en areniscas de 20-500mg/kg. Así, el principal origen del Manganeseo en los suelos proviene del material parental (Alloway, 1995).

El Manganeseo está generalmente asociado con minerales de hierro. Los principales minerales de manganeseo son: pirolusita, manganita,

psilomelana y rodocrosita. Es un elemento considerado esencial para la vida de las plantas y los animales (Hawley, 1993).

5.5.5 Cobre (Cu).

Es un elemento traza necesario para la dieta humana y para el metabolismo de las plantas. Esencialmente no tóxico en forma elemental (Hawley, 1993).

Al igual que la mayoría de los elementos, los niveles de Cu presentan un origen natural a través del material parental. La abundancia de Cu en rocas basálticas (30-160 mg/kg) es mayor que en las rocas graníticas (4-30 mg/kg), siendo muy bajo en rocas carbonatadas (5-20 mg/kg). El gabro y el basalto son las rocas con los mayores contenidos de Cu, mientras que la granodiorita y granito presentan los más bajos (Alloway, 1995).

5.6 Efectos Tóxicos.

Muchos elementos químicos también son esenciales o al menos benéficos para la salud humana (Fergusson, 1989). Todos los seres vivos, necesitamos de diversos iones inorgánicos esenciales (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-) para realizar funciones primordiales. Sin embargo también existen iones metálicos que pueden ser tóxicos y no estar asociados a ninguna actividad biológica como Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} y Ag^+ . Por el contrario, existen iones metálicos que sí cumplen con funciones vitales (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}), pero incluso estos iones pueden llegar a causar daños (algunos irreversibles) cuando se ingieren en dosis y concentraciones elevadas (Fergusson, 1989).

5 . 6. 1 Efectos tóxicos específicos de los metales pesados en diferentes especies vegetales.

Cuadro 4. Efectos tóxicos de los metales en especies vegetales .(Cervantes y Moreno, 1999).

| Metal | Efectos |
|--------|---|
| Cadmio | Reducción del crecimiento, inhibición de la fotosíntesis y la transpiración, inhibición de las enzimas del ciclo de Calvin, inhibición de la síntesis de clorofila, alteración en la concentración de Mn, Ca y K. |
| Cobre | Reducción del crecimiento, alteración de la permeabilidad membranal, desbalance iónico, inhibición de la fotosíntesis y la respiración, interferencia en la síntesis de pigmentos y lípidos. |
| Plomo | Inhibición del crecimiento, alteración de la concentración de Ca y K, inhibición de la mitosis, inhibición en los procesos de fotosíntesis, respiración y absorción de agua. |
| Zinc | Inhibición del transporte de electrones fotosintético, alteraciones en la concentración de Cu, Fe, Ca y Mn, y modificación de la permeabilidad de membranas. |

5. 6. 2 Algunos efectos tóxicos de los metales en animales (Fergusson ,1989 y Merian, 1991).

Cuadro 5. Efectos tóxicos de los metales en algunos animales

| Plomo (Pb) | Cadmio (Cd) | Zinc (Zn) | Manganeso (Mn) | Cobre (Cu) |
|--|---|--|--|-------------------------------------|
| Irritación del sistema nervioso central, desórdenes intestinales y anemia. | Irritación en mucosas gástricas con vómito, anemia, enfisema pulmonar, cáncer de próstata e hipertensión. | Degeneración renal y hepática, gastroenteritis con vómito y diarrea así como anemia. | Gastroenteritis, irritación de mucosas, bronquitis y anemia. | Gastroenteritis, anorexia y anemia. |

5.7 Movilidad y biodisponibilidad.

Como movilidad se entiende la velocidad con la que un contaminante se distribuye en un medio y viene determinada por la transferencia de una sustancia de un medio ambiental a otro. La movilidad regula la distribución del contaminante, y por lo tanto, su transporte a otros sistemas. La biodisponibilidad se define, como la fracción del metal que puede interactuar con un organismo biológico y ser incorporado a su estructura. Como consecuencia de dicha asimilación, puede causar algún efecto negativo o positivo.

Ambos conceptos son considerados en el análisis de suelos contaminados, ya que un riesgo importante en la acumulación de contaminantes en el suelo se produce en aquellas situaciones en las que el contaminante no pierde su capacidad tóxica. Es posible que únicamente los metales se encuentren almacenados en forma inactiva

en el suelo bajo condiciones determinadas, que en caso de alteración, conducen a la liberación de estos elementos tóxicos.

El transporte y difusión de los metales, en el suelo o sedimentos, en dirección hacia aguas subterráneas se debe a que la capacidad de retención del material geológico es sobrepasada. Generalmente, esto es debido a una disminución del pH que conduce a una solubilización del metal que se encontraba estable e inmovilizado formando parte de algún óxido. Al superarse la concentración que el material es capaz de retener, los metales se desplazan a través del material debido a la acción lixivadora del agua.

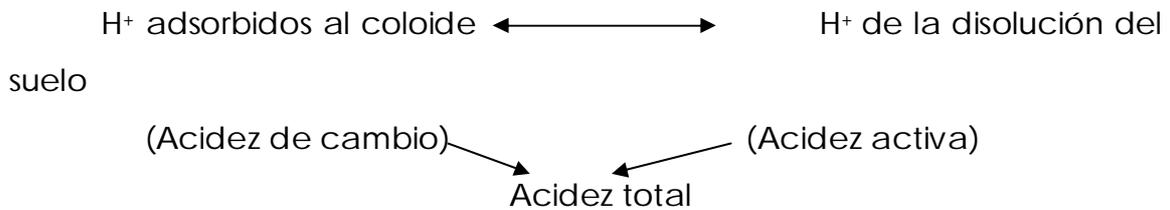
El comportamiento y destino de los metales como contaminantes, se encuentra dirigido por una variedad de procesos fisicoquímicos que dictaminan su disponibilidad y movilidad en suelos o sedimentos. No obstante, en la fase acuosa, la forma química del metal determina la disponibilidad y la reactividad química (sorción /desorción, precipitación, disolución) frente a otros componentes del suelo o sedimentos (Pérez, 2005).

5.8 Reacción del suelo y disponibilidad de alimentos.

La acidificación tiene lugar de un modo múltiple. Pérdida de bases por lavado del suelo, pérdida de cationes intercambiables, por ácidos orgánicos cedidos por raíces o microorganismos, pero sobre todo por disociación del ácido carbónico que se enriquece en el suelo como resultado de procesos respiratorios o fermentativos.

En un suelo ácido, existen dos grupos de H^+ : los de la propia disolución del suelo y los retenidos por el complejo coloidal. Para distinguirlos, la concentración en H^+ disociados de la solución del suelo, se designa como acidez activa o aparente y se mide mediante la

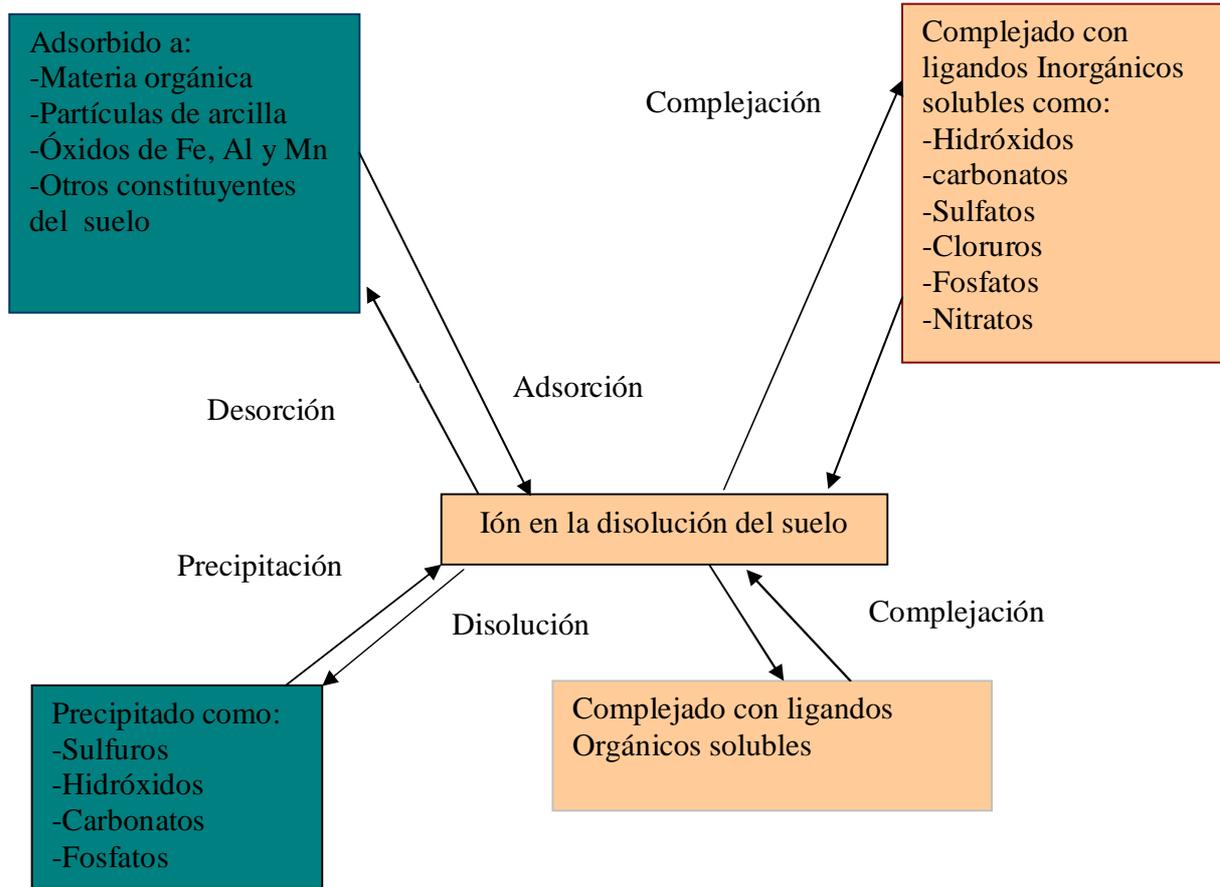
colocación de una muestra de suelo en agua desionizada en contacto con un electrodo de vidrio de medidor de pH, leyendo el resultado en la escala del aparato, y que corresponde a los H⁺ fijados al complejo y los no disociados (pero que pueden hacerlo a medida que se produzca la neutralización de los existentes en la disolución), acidez de cambio o potencial. La suma de ambas constituye la acidez total:



La acidez total es siempre aproximadamente igual a la de cambio, puesto que la cantidad de H⁺ de la disolución del suelo es sólo una porción mínima en comparación con la cantidad total (Navarro, et al., 2000).

La reacción del suelo influye en su estructura, en la meteorización y humificación y sobre todo en la movilidad de los alimentos e intercambio de iones. En los suelos excesivamente ácidos se libera demasiado Al³⁺ y se empobrecen en Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, PO₄³⁻ y MoO₄²⁻. En los suelos fuertemente alcalinos se forman compuestos difícilmente solubles de iones Fe, Mn y PO₄³⁻ y algunos microelementos y por tanto, las plantas se ven mal suministradas con respecto a estos elementos (Larcher.,1977).

5 . 9 Movilidad de metales pesados en suelos.



Color verde= "Fase inmóvil"

Color canela = "Fase móvil"

Figura1. Movilidad de metales pesados en sistemas naturales (acuáticos o terrestres).Modificado de Sánchez (2003).

6. Clasificación de los suelos en función del pH y efectos esperables. (USDA 1971).

Cuadro 6. pH en suelos. Modificado de Sánchez., 2003.

| pH | Evaluación | Posibles efectos en suelo. |
|-----------|-----------------------|---|
| < 4.5 | Excesivamente ácido | Condiciones muy desfavorables |
| 4.5 – 5.5 | Muy fuertemente ácido | Posible toxicidad por Al ³⁺ |
| 5.1 – 5.5 | Fuertemente ácido | Exceso: Co, Cu, Fe, Mn y Zn. Deficiencia: Ca, K, N, Mg, Mo ,P y S. Suelos sin carbonato calcico. Actividad bacteriana escasa. |
| 5.6 - 6.0 | Medianamente ácido | Intervalo adecuado para la mayoría de los cultivos |
| 6.1- 6.5 | Ligeramente ácido | Máxima disponibilidad de nutrientes |
| 6.6 –7.3 | Neutro | Mínimos efectos tóxicos |
| 7.4 – 7.8 | Medianamente básico | Suelos generalmente con carbonato calcico |
| 7.9 – 8.4 | Básico | Disminuye la disponibilidad de P y B |
| 8.5 – 9.0 | Ligeramente alcalino | En suelos con carbonatos, estos pH básicos suelen deberse al MgCO ₃ , si no hay sodio intercambiable. |
| 9.1 - 10 | Alcalino | Presencia de carbonato sódico |
| > 10 | Fuertemente alcalino | Elevado porcentaje de sodio intercambiable. Toxicidad: Na y B. Movilidad de P como Na ₃ PO ₄ . Actividad microbiana escasa. Micronutrientes poco disponibles, excepto Mo. |

El pH es uno de los parámetros de más influencia en los procesos edáficos, en la reactividad del suelo y en la movilidad de los contaminantes.

La concentración de un metal en la disolución del suelo y por lo tanto su biodisponibilidad y su toxicidad potencial, está controlada por las reacciones de adsorción y desorción que ocurren en la materia coloidal del suelo.

La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácidos a excepción del arsénico, molibdeno, selenio y cromo, los cuales presentan mayor disponibilidad en suelos de pH alcalino (Sánchez, 2003)

En general se considera que el pH normal de los suelos está entre 6 y 7, los suelos con pH < de 4.5 se consideran muy ácidos y los suelos de pH > 8.8 son alcalinos (Sánchez, 2003).

La solubilidad de los metales pesados es dependiente de la acidez del suelo, por lo que al presentarse el problema de la acidificación de suelos se genera una alta concentración de metales pesados en el medio ambiente (García, 2002).

El pH, es por tanto, un parámetro importante para definir la movilidad de los diferentes componentes minerales, ya que su valor influye directamente en la solubilidad de los cationes, con lo que las plantas no podrán absorberlos y por el contrario, en otros casos favorecerá su movilidad aumentando su solubilidad y haciendo que la concentración de las especies resultantes alcance niveles tóxicos.

7. Generalidades de la extracción secuencial geoquímica.

Los metales pesados se encuentran en varias formas químicas con diferente grado de disponibilidad para las plantas. La separación de varias formas de metales pesados en suelos es utilizando técnicas de extracción secuencial. Varias técnicas de extracción secuencial son usadas para estudiar la disponibilidad de metales hacia plantas y su movilidad y reactividad en suelos y sedimentos. Estos procedimientos utilizan un número de extractantes selectivos para solubilizar metales asociados con las fracciones formadoras del suelo (Iskandar, 2001).

La distribución de un metal entre sus variadas y posibles especies, es el resultado de una serie de reacciones químicas complejas. En el pasado, la evaluación del impacto ambiental que los metales, potencialmente tóxicos pudieran tener en el medio ambiente, se realizaba a través de la cuantificación de las concentraciones totales. Sin embargo, esta forma de evaluación resultaba en la afirmación de que todas las formas químicas o especies de un elemento específico tenían en mismo impacto en el entorno. Actualmente, se sabe que no se tiene el mismo potencial de contaminación cuando un metal potencialmente tóxico se encuentra únicamente adsorbido por fuerzas electrostáticas a los sedimentos, que cuando ese mismo metal se encuentra asociado a fases donde su liberación depende de cambios químicos (cambios en el pH). Por lo tanto, para conocer las distintas fracciones a las cuales los metales pueden asociarse, se han diseñado métodos donde a través del empleo de distintos reactivos, los metales pueden ser liberados y cuantificados en dichas fracciones (Tessier, *et al.*, 1979).

La extracción secuencial consiste en tratar sucesivamente el suelo con reactivos de agresividad creciente, que permitan liberar de manera

gradual los metales pesados en función de su capacidad de movilización. De esta forma se van liberando fracciones del metal cuya peligrosidad va decreciendo según avanza a lo largo del esquema. Los metales pesados más fácilmente movilizables y por tanto más peligrosos son liberados en primer lugar, mientras que la última fracción representa el contenido en metales fuertemente ligados al suelo, por consiguiente de escasa peligrosidad.

Tessier *et al.*(1979), proponen un método de extracción secuencial de metales traza (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn ,Fe, y Mn) en sedimentos, que sin duda constituye uno de los más utilizados, desarrollados y estudiados desde entonces, por lo que es conveniente realizar una descripción más extensa del mismo.

7.1 Metales intercambiables.

Esta fracción está constituida por los metales fijados al suelo mediante reacciones de adsorción a arcillas, óxidos hidratados de hierro y manganeso y a diferentes ácidos húmicos. En el proceso se analizan los niveles de Si, Al, S y C orgánico, encontrando para todos estos elementos contenidos bajos lo que pone de manifiesto que en esta fracción casi no se afecta a los silicatos, sulfuros y materia orgánica presentes (Sánchez, 2003).

7.2 Metales asociados a carbonatos.

Constituida por la fracción del contenido total de metal asociada a sedimentos de tipo carbonato. Los reactivos más recomendados son acetato sódico y/o ácido acético a distintos valores de pH. Se selecciona como óptimo el pH 5, ya que de esta forma no se ve afectada la fracción

orgánica ni el Fe libre. Por una parte se comprueba haber disuelto la totalidad de los carbonatos ya que, tras un examen con rayos X, se aprecia la ausencia de los picos debido a dicho radical. Por otra, los bajos niveles encontrados de Si, Al y S indican que el ataque de este reactivo sobre silicatos y sulfuros es mínimo; además un pH más bajo atacaría, al menos parcialmente, los óxidos de Fe y Mn. Por último, a lo largo del periodo de extracción, van determinando la cantidad de Ca que pasa a la solución, observando que esta no aumenta a partir de las 5 horas, hecho que permitió fijar el tiempo de extracción para esta fracción.

7.3 Metales asociados a óxidos de hierro y manganeso.

Los óxidos, presentes en el material edáfico en forma de nódulos, concreciones o simplemente como cemento de unión entre partículas, constituyen unos magníficos depósitos de metales pesados, que pueden extraerse por la acción combinada de un agente capaz de reducir los metales a forma manganesa y ferrosa, más otro agente capaz de mantener en solución los metales liberados. Las combinaciones más utilizadas son las constituidas por Clorhidrato de hidroxilamina más ácido acético y la de ditionito sódico con citrato y ácido cítrico en caliente. Con la combinación de los últimos reactivos se tienen resultados defectuosos debido a la precipitación de parte de los metales en forma de sulfuros a consecuencia de la descomposición del ditionito. Este hecho, junto con otros detalles operativos, hizo que el clorhidrato de hidroxilamina en presencia de ácido acético al 25% sea el reactivo elegido, quedando el tiempo de extracción en 6 horas, ya que la concentración de Fe en el extracto se mantuvo constante a partir de este tiempo.

7.4 Metales asociados a la materia orgánica y sulfuros.

Es conocido el hecho de que la materia orgánica puede unirse a los metales pesados a través de muy diversos procesos (bioacumulación, complejación, etc). Son varios los procedimientos aplicables para liberar los metales de la fracción orgánica, aunque los más eficientes y rápidos, como el ácido nítrico sólo o combinado con los ácidos clorhídrico y /o perclórico, pueden atacar parcialmente la estructura de los silicatos proporcionando resultados altos respecto a la cantidad real de metales pesados ligados al carbono orgánico. De ahí que fuera necesario recurrir a métodos también efectivos pero menos energéticos que estos. A tal efecto se selecciono el método de Gupta y Chen (1975), que consiste en calentar el residuo procedente del ataque de los carbonatos con H_2O_2 en presencia de una pequeña cantidad de HNO_3 . Tras la destrucción de todos los restos orgánicos y una vez frió el residuo, se pone en solución tratando con acetato de amonio y acidificando con ácido nítrico, con objeto de impedir una posible readsorción de los metales extraídos por parte del sedimento oxidado (Sánchez, 2003).

8. MÉTODOS ANALÍTICOS.

8.1 La Espectroscopia Atómica.

Las técnicas de espectroscopia atómica se basan en la descomposición de una muestra en átomos, mediante una llama o un plasma. (Un plasma es un gas muy caliente formado por iones y electrones libres). La cantidad de un elemento que existe en una muestra se determina por la absorción o emisión de la radiación visible o ultravioleta de sus átomos en estado gaseoso.

La mayoría de los compuestos, a temperatura suficientemente alta, se descomponen en átomos en fase vapor. En espectroscopia atómica, las muestras se vaporizan a 2 000 - 6000 °K, y la concentración de átomos se determina midiendo la absorción o emisión a longitudes de onda características. Dada su gran sensibilidad, su capacidad para distinguir un elemento de otro en muestras complejas, así como, para realizar análisis multielemental simultáneo, y la facilidad con que se pueden analizar automáticamente muchas muestras, la espectroscopia atómica es una técnica de gran importancia, especialmente en instalaciones industriales. Medir concentraciones de analito a un nivel de partes por millón es lo habitual, pero a veces se pueden hacer análisis a un nivel de partes por trillón (1 en 10^{12}). Para analizar los constituyentes mayoritarios se deben diluir las muestras para reducir las concentraciones al nivel de partes por millón.

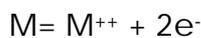
En emisión atómica, las colisiones de átomos en un plasma muy caliente elevan los átomos a estados electrónicos excitados desde donde pueden emitir fotones espontáneamente al volver a su estado fundamental. La intensidad de emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra. En emisión,

absorción y fluorescencia, de ordinario se utilizan curvas de calibración para establecer la relación que existe entre señal y concentración.

En espectroscopia atómica, el analito se atomiza en una llama, en un horno calentado eléctricamente o en un plasma de radiofrecuencia. La sensibilidad analítica y el grado de interferencia depende de cómo se hace la atomización. La espectroscopia atómica se emplea mucho en análisis rutinario, cuando hay que analizar muchas muestras (Harris, 2001).

8.2 La Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.

El plasma de acoplamiento inductivo es un tipo de flama que alcanza temperaturas mucho más altas que las flamas de combustión ordinarias. Las temperaturas alcanzadas en el plasma permiten la extracción de un electrón de la capa exterior del átomo produciendo un ión con una carga positiva más un electrón. Diferentes sistemas de encender y mantener un plasma fueron desarrollados en los años 60 y 80. El acoplamiento inductivo hasta ahora ha producido el mejor resultado: un plasma con mayor temperatura (6000 a 10 000 °K) y de gran estabilidad. Su alta temperatura permite romper enlaces químicos e incluso arrancar uno o dos electrones de la capa exterior de los átomos, produciendo iones y electrones:



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

Los componentes descritos a continuación son característicos para un espectrómetro de masas con ICP de principios de los 90's y los mismos principios se conservan en instrumentos de diferentes marcas (Termo Jarrell Ash, Vg Elemental PlasmaQuad, SciexElan, Perkin Elmer, etc.).

Sistema de introducción: La manera más convencional de introducir la muestra es en forma de aerosol. Para este fin la muestra se convierte en una solución acuosa. El sistema de introducción (SI) consiste en un tubo de material neutro y una serie de mangueras, por las cuales la muestra se bombea con ayuda de una bomba peristáltica hacia el interior del nebulizador. El gas entra al nebulizador con cierta presión perpendicularmente al paso de la muestra, de tal manera, que se encuentra con la muestra y la transporta en forma de aerosol a la cámara de nebulización. En esta, las gotas de mayor tamaño se condensan en una barrera y se drenan al tubo de desechos, mientras que las gotas de menor tamaño son acarreadas directamente a la antorcha de cuarzo y al plasma mismo.

Fuente de ionización: El plasma acoplado inductivamente se genera por una descarga de electrodos en un gas (generalmente argón) soportado sobre una antorcha de cuarzo a presión atmosférica y sujeto a una bobina con radiofrecuencia constante de 40.68 MHz. La muestra introducida al plasma con el flujo de argón entra a la región de más alta temperatura en donde se volatiliza, se disocia, se excita y finalmente se ioniza. El producto que sale de la antorcha plasmática es una mezcla con prevalencia de iones unicargados positivamente y negativamente, sobre todos los demás tipos de partículas (bicargadas, neutrales no disociadas y atómicas).

Interfase: Es la parte crítica que une las dos partes principales del instrumento entre sí, y consiste de dos conos de un diseño especial, los cuales dividen el área de presión atmosférica de la cámara de vacío donde se realiza el filtrado de masas. La función de la interfase es extraer del plasma la parte representativa de la muestra original. Esta se extrae por la diferencia de presiones a través de la apertura del cono muestreador. Un cono espumador, también llamado segunda apertura, está montado detrás del cono muestreador. La condición física del cono muestreador es importante, por lo tanto su superficie externa debe estar perfectamente pulida, ayudando así a reducir la formación de iones poliatómicos, además de proporcionar una señal más estable.

Los conos normalmente están fabricados de níquel o platino. Aunque se hayan fabricado algunos con otros materiales, el níquel es el material preferido, principalmente porque es durable y de costo razonable. Sin embargo, el tipo y la concentración del ácido utilizado en la preparación de la muestra deben ser cuidadosamente considerados. Ácidos fuertes (> 5% v/v) incrementan la tasa de erosión de la superficie del cono.

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

Filtro de masas: El filtro de masas utilizado en un ICP-MS de los 80-90's es un cuadrupolo. Consiste de cuatro barras hiperbólicas en corte transversal, montadas de tal manera que quede un canal de 12 mm entre las mismas. El campo eléctrico alterno generado entre las barras ocasiona que las partículas cargadas eléctricamente sean atraídas o rechazadas. Si el voltaje aplicado es el correcto para una relación masa/carga dada (donde la carga normalmente es igual a uno), el ion puede viajar a través

del espacio entre las barras del cuadrupolo, de otra manera las partículas son expulsadas del sistema impidiendo que lleguen al detector. **Detector:** La cantidad de iones que sale del cuadrupolo es detectada como una señal eléctrica. El detector utilizado en este equipo es del tipo *Channeltron Electrón Multiplier* que básicamente funciona como un fotomultiplicador. La señal eléctrica obtenida del cuadrupolo puede ser procesada de dos maneras diferentes: en forma análoga, donde la corriente generada por el detector es integrada después de determinado tiempo; en forma de pulso continuo, donde se cuentan continuamente los iones que llegan al detector.

Computadora: Actualmente la mayoría de los equipos se manejan a través de una computadora. Los programas especialmente diseñados para estos fines permiten visualizar, mejorar y controlar la señal amplificada y digitalizada, así como programar el análisis mismo. La computadora también ofrece manejo y control sobre el sistema del vacío encendido del plasma y del análisis mismo (Hernández *et al.*, 1998).

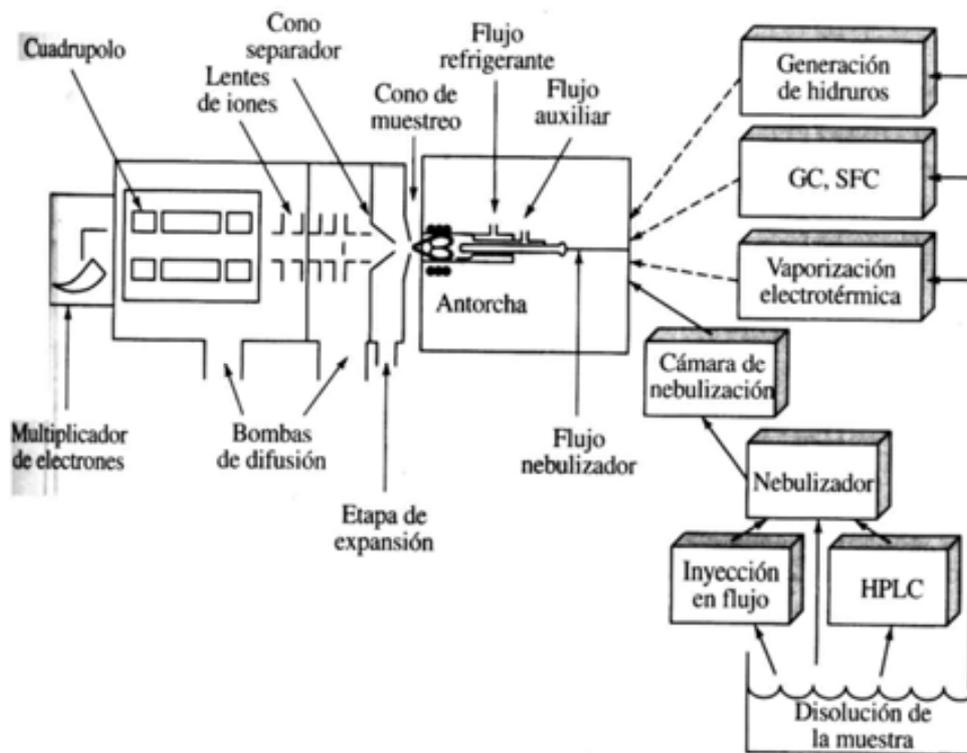


Figura 2. Esquema de un sistema ICP-MS (Skoog *et al.*, 2001). Las líneas discontinuas muestran la introducción de muestras gaseosas; las líneas continuas muestran la introducción de muestras líquidas.

8.2.1 Analizador de masas cuadrupolar.

El analizador de masas cuadrupolar que es el tipo más común de espectrómetro de masas utilizado en espectroscopia de masas atómica. El corazón de un instrumento cuadrupolar es el conjunto de cuatro barras cilíndricas paralelas que actúan como electrodos. Las barras opuestas conectan eléctricamente, un par esta unido al polo positivo de una fuente variable de corriente continua y el otro par se une al terminal negativo. Además, se aplican a cada par de barras potenciales variables de corriente alterna de radiofrecuencia que están desfasados 180 grados. Para obtener un espectro de masas con este dispositivo, los iones se aceleran en el espacio entre las barras mediante un potencial de 5 a 10 V.

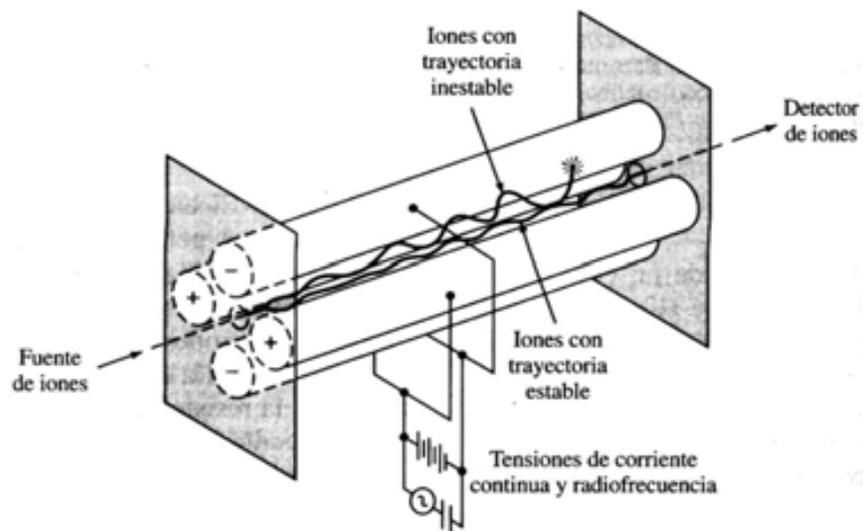


Figura 3. Espectrómetro de masas cuadrupolar (Skoog et al., 2001).

8.3 La Espectrometría de absorción atómica por flama.

En un atomizador de llama, la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible y se transporta a una llama donde se produce la atomización. Una serie compleja de procesos encadenados tiene lugar en la llama. El primero es la desolvatación, en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. Luego la disociación de la mayoría de estas moléculas produce un gas atómico. La mayoría de los átomos así formados se ionizan originando cationes y electrones. Indudablemente se producen también otras moléculas y átomos en la llama como resultado de las interacciones del gas combustible con el gas oxidante y con las distintas especies de la muestra. Una fracción de las moléculas, átomos e iones también se excita por el calor de la llama, produciendo así espectros de emisión moleculares, atómicos o iónicos.

8.3.1 Componentes básicos de un espectrómetro de absorción atómica.

- a) Fuente de luz, o fuente estable de energía radiante (Lámpara de Cátodo Hueco (LCH)) o de descarga sin electrodos.
- b) Dispositivo que permita utilizar una región de longitud de onda restringida (sistema óptico).
- c) Un medio para medir luz específica. Un detector de radiación o transductor que convierte la energía radiante en una señal utilizable, por lo general eléctrica (detector).
- d) Dispositivo de procesamiento de la señal y de lectura.
- e) Sistema Atomizador: nebulizador, cámara de mezclado, quemadores, estequiometría de la flama, sistema de quemador y proceso de atomización (Zapata y Galvan , 2004).

8.4 Proceso de Atomización por llama.

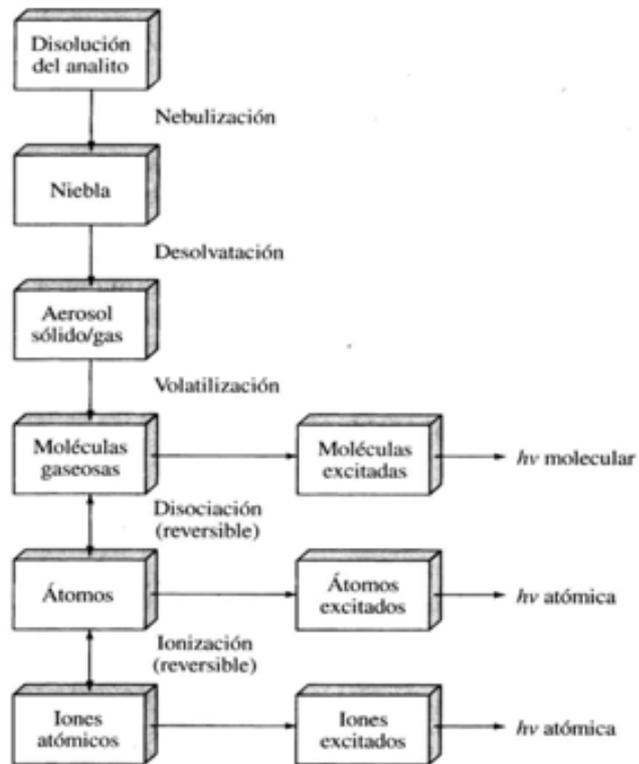


Figura 4. Proceso de atomización o proceso en la flama (Skoog et al. , 2001).

8.5 . La lámpara de cátodo hueco (LCH).

Es una excelente fuente de energía discreta para la mayoría de los elementos determinables por absorción atómica. La lámpara consta de electrodos: un ánodo y un cátodo. El ánodo y el cátodo se encuentran dentro de un cilindro de vidrio sellado y lleno de un gas inerte (Argón o Neón). Al extremo del cilindro se tiene una ventana de cuarzo para la región UV o de vidrio para la región visible. El ánodo es generalmente un alambre de Wolframio y el cátodo un cilindro hueco que contiene el elemento que se analiza o de una aleación que lo contenga.

Las lámparas de cátodo hueco tienen un tiempo de vida finito. Conforme la lámpara se usa, el proceso de desalojo remueve los átomos de metal de la vecindad del cátodo y puede depositarlos en cualquier otra parte, dando como resultado con el tiempo el deterioro de la lámpara hasta quedar inservible.

Actualmente las lámparas de cátodo hueco tienen un tiempo de vida aproximado de 1 000 a 5 000 horas o más, dependiendo de la marca, pueden ser unielemental (un elemento) y multielemental (más de dos elementos)(Zapata y Galvan, 2004).

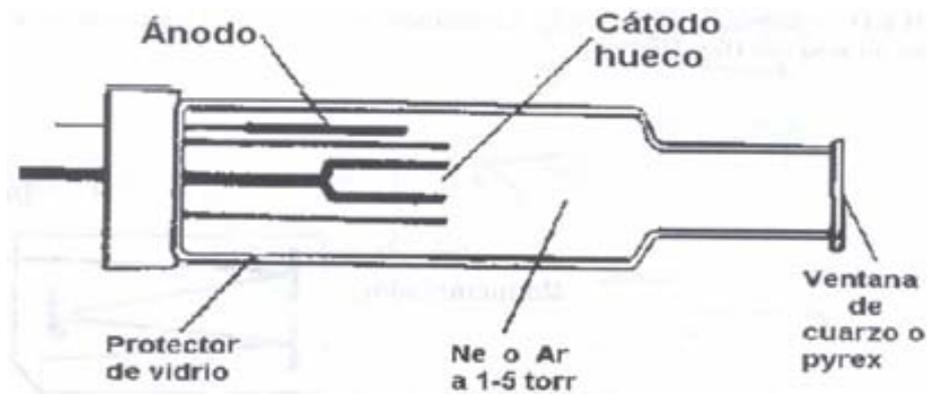


Figura 5. Sección transversal de una lámpara de cátodo hueco (Skoog, et al., 2001).

8.6 Absorción atómica por horno de grafito (atomizador electrotérmico).

Los atomizadores electrotérmicos, que aparecieron por primera vez en el comercio aproximadamente en 1970, proporcionan generalmente una mayor sensibilidad, debido a que toda la muestra se atomiza en un período muy corto y el tiempo promedio de permanencia de los átomos en el camino óptico es de varios segundos.

En los atomizadores electrotérmicos, unos pocos microlitros de muestra se evaporan primero a baja temperatura y, luego se calcinan a una temperatura algo más alta en un tubo de grafito calentado eléctricamente. Tras la calcinación, la corriente se incrementa rápidamente a varios cientos de amperios, lo que eleva la temperatura a unos 2.000 o 3.000 °C; la atomización de la muestra se produce en un periodo de tiempo de unos pocos milisegundos. En estas condiciones, se mide la absorción de las partículas atomizadas en la zona situada inmediatamente por encima de la superficie calentada (Skoog *et al.*, 2001).

El horno tiene un automuestreador que permite una introducción más reproducible de muestra que la inyección manual, y es muy importante para obtener una buena precisión en el análisis químico (Harris., 2001).

Los atomizadores electrotérmicos ofrecen la ventaja de su elevada sensibilidad para pequeños volúmenes de muestra. En general, se utilizan volúmenes de muestra entre 0.5 y 10 μL ; en estas condiciones, los límites de detección absolutos se encuentran normalmente en el intervalo de 10^{-10} – 10^{-13} g de analito.

La precisión relativa de los métodos sin llama se encuentra generalmente en el intervalo del 5 al 10 por 100 en comparación con el 1

por 100 o menos que se puede esperar en la atomización con llama o plasma. Este método es lento por lo que requiere habitualmente varios minutos por elemento(Skoog et al.,2001).

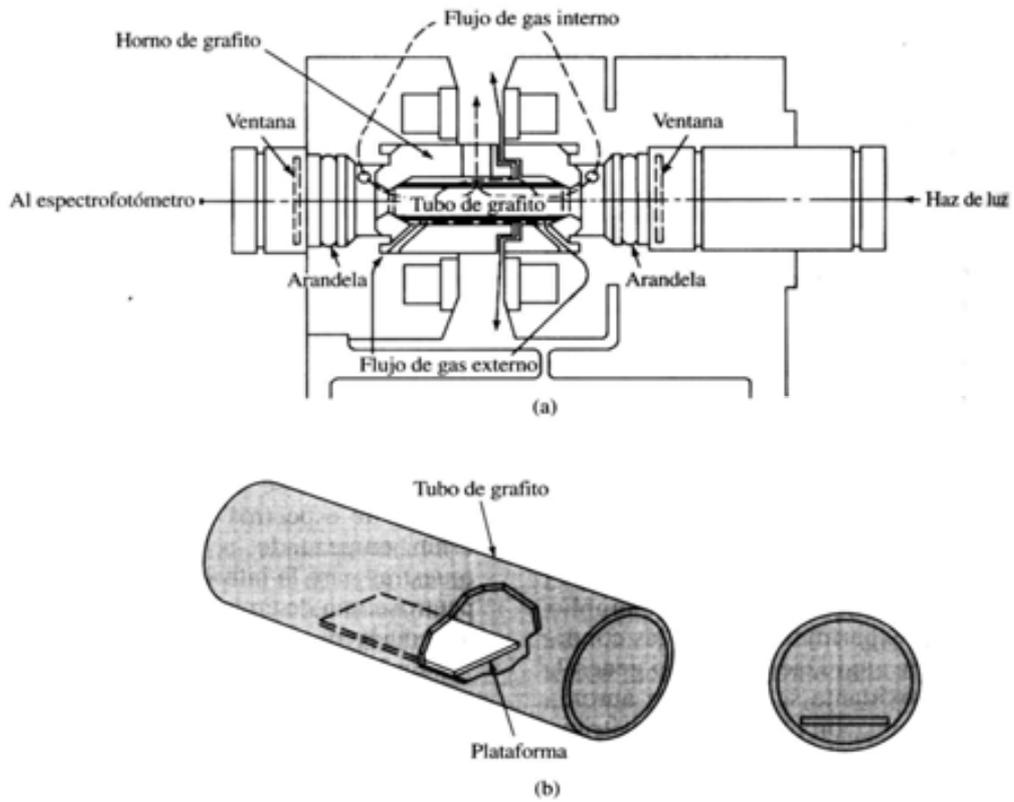


Figura 6. (a) Sección transversal de un horno de grafito y (b) Plataforma y su posición en el horno de grafito (Skoog et al.,2001).

9. Zona de estudio

El Popocatepetl es un estratovolcán con una edad aproximada de 730 000 años. Su altura es de unos 5450 msnm y su diámetro alcanza 25 km en la base. Su cima parece el corte elíptico de un cono. Se trata de un volcán poligenético porque está formado por la acumulación de materiales expulsados en varias erupciones ocurridas durante miles de años con periodos de crisis y de calma. Sus ciclos de actividad y reposo se caracterizan por la emisión de fumarolas de ceniza y azufre durante varios años (Valek , 1999).



Figura 7. Volcán Popocatepetl en el año 2000.
www.cenapred.unam.mx/cgi-bin/popo/album/ult.cgi. 3-October del 2007.

9.1 Estructura del volcán Popocatepetl.

Es un estratovolcán con una estructura volcánica muy compleja producida por actividad de tipo poligenético, cuyo estilo eruptivo puede ser muy variable y fluctuar de efusivo a explosivo o viceversa. Los estratovolcanes están conformados por la alternancia de derrames de lava y depósitos piroclásticos constituidos por fragmentos sueltos. Conforme su estructura cónica crece con el tiempo, sus flancos se vuelven cada vez más empinados e inestables. La actividad eruptiva que origina este volcán no es continua en el tiempo y puede mantener intervalos de inactividad bastante largos. Durante estos periodos de quietud el volcán puede sufrir procesos erosivos con la formación de barrancas muy profundas. La composición del volcán varía de intermedia a ácida y son típicos en los arcos volcánicos oceánicos y continentales

El volcán afecta principalmente el Estado de México, Morelos y Puebla. Desde los siguientes años: 1919-1928, 1944 y de 1994-presente ha tenido diferentes actividades como caída de cenizas, domos de lava, flujos piroclásticos y lahares(flujos de lodo) (Macias y Capra, 2005).

9.2 Caída de cenizas.

Durante las erupciones de tipo explosivo el magma es contenido en el interior del volcán a presiones tan elevadas que al momento en que ocurre una explosión, el magma se rompe en pedazos formando fragmentos de pómez, rocas, ceniza y gases. La explosión proyecta el material volcánico a velocidades supersónicas formando en ocasiones columnas eruptivas verticales.

Parte de estos fragmentos también pueden ser lanzados violentamente como proyectiles balísticos en las cercanías del cráter. Cuando esto sucede, los proyectiles se impactan contra el terreno, se parten en pedazos y forman grandes agujeros o depresiones. Los daños causados por los materiales de caída varían desde impactos balísticos a personas o inmuebles en las cercanías del volcán, hasta la obstrucción de las vías de comunicación y reducción de la visibilidad en las zonas cercanas al volcán. La acumulación de material fino (<2mm) aun en zonas alejadas del volcán, puede causar el colapso de los techos, daños materiales, y contaminación de la vegetación y manantiales (Macias y Capra, 2005).

9.3 Algunos poblados cercanos a la zona de estudio.

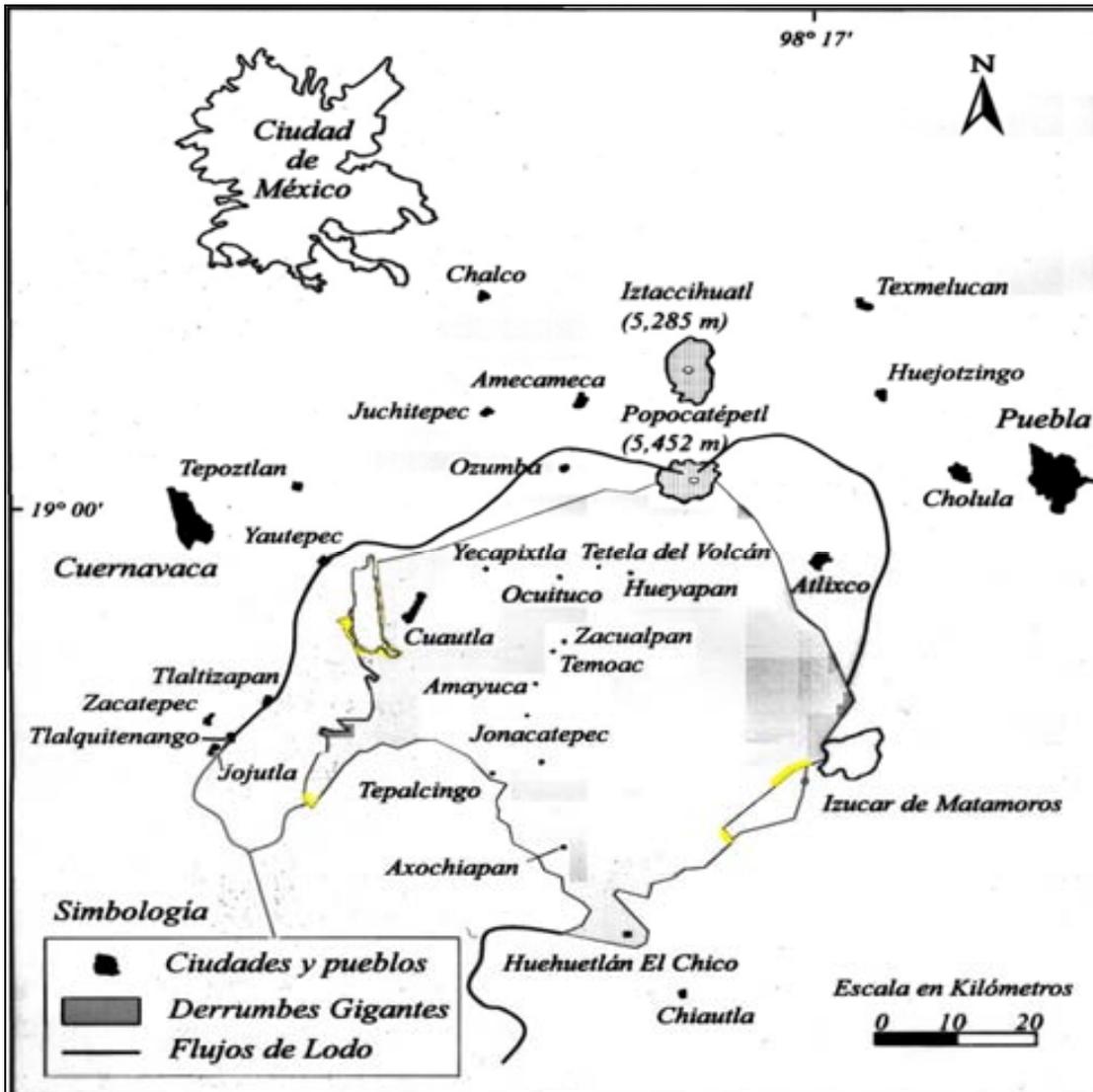


Figura 8. Ubicación geográfica de los Poblados cercanos al Volcán Popocatepetl.

[http://www.cenapred.unam.mx/es/Instrumentacion/InstVolcanica/MVolcan/MapaPeligros/\(30-Diciembre-07\).](http://www.cenapred.unam.mx/es/Instrumentacion/InstVolcanica/MVolcan/MapaPeligros/(30-Diciembre-07).)

9.4 Lugar de recolección de muestras.

Cuadro 7. Sitios de recolección de muestras de 1996-2006.

| núm. de muestra | Lugar de recolecta | *Fecha de recolecta (d/m/a) |
|-----------------|------------------------------------|-----------------------------|
| 1 | Tochimilco Puebla | 15-03-1996 |
| 2 | Tlamacas | 11-04-1996 |
| 3 | Tlamacas | 18-09-1996 |
| 4 | Santa María Atexcac | 06-03-1997 |
| 5 | Tlamacas | 21-06-1997 |
| 6 | Xalitzintla | 01-01-1998 |
| 7 | Ecatzingo | 24-11-1998 |
| 8 | Tetela del volcán | 30-11-1998 |
| 9 | Amecameca | 04-09-2000 |
| 10 | Tlamacas | 13-12-2000 |
| 11 | Tochimilco | 18-12-2000 |
| 12 | Km 13 Carretera Amecameca-Tlamacas | 05-07-2001 |
| 13 | Amecameca | 15-08-2001 |
| 14 | Tlamacas | 23-01-2002 |
| 15 | Tetela del volcán | 18-06-2002 |
| 16 | Amecameca | 23-06-2003 |
| 17 | Amecameca | 19-07-2003 |
| 18 | Cuautla | 09-01-2005 |
| 19 | Tlamacas | 01-12-2005 |
| 20 | Amecameca | 25-07-2006 |

10. MATERIAL Y MÉTODO

10 .1 Muestreo.

Las muestras de cenizas fueron recolectadas en botes de polietileno de 50mL para evitar su contaminación, por personal de protección civil de cada localidad. Se cubrió un periodo de tiempo que va de 1996 a 2006. Las muestras fueron almacenadas en un lugar seco y en la oscuridad a partir de 1996 para comparar con erupciones futuras del volcán Popocatépetl.

10. 2 Material para la determinación del pH y la extracción secuencial geoquímica.

Balanza analítica

Vidrios de reloj

Espátula

Vasos de precipitado de 100 mL

Agua desionizada

Magnetos

Plástico pyrex.

Parrilla de agitación

Embudos tallo corto

Papel filtro whatman del 40 y 44

Bolsas de polietileno

Solución buffer pH4 y pH 7

Matraces de 50 mL

Botellas de plástico de 50 mL y 1L

Matraces de 1 y 2 L

Lectura del pH.

pH = 1g ceniza volcánica + 25 mL agua desionizada y 90 minutos de agitación

10.3 Equipos utilizados en el análisis.

- *Conductímetro portátil modelo PC18 (electrodo y termómetro.)
- *Parrilla de calentamiento digital Dataplate PMC-720 series.
- *Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) marca VG elemental; modelo Plasmaquad 3 (PQ3).
- *Espectrómetro de absorción atómica por flama de Perkin Elmer 2380.
- *Horno de grafito marca Perkin Elmer 2380.

10.4. Obtención del lixiviado para la fracción soluble.

1g de muestra + 25mL de agua desionizada + 90 minutos de agitación.

Dilución del lixiviado para la lectura en ICP-MS:

5mL de lixiviado aforado a 50mL

con 2% HNO₃

y 10 ppb de std In-Re (Indio-Renio)

- 1) Agregar 5µL de STD In-Re de 100µg/mL.
- 2) Adicionar 5mL de muestra de lixiviado.
- 3) Adicionar 22 gotas de HNO₃ tridestilado.
- 4) Aforar a 50 mL con agua desionizada.
- 5) Agitar antes de la lectura por ICP-MS.

10.5 Extracción secuencial por el método de Tessier *et al*, (1979).

El procedimiento de extracción secuencial se aplica sobre la misma muestra y de manera sucesiva distintos agentes extractantes con propiedades diferentes.

Siguiendo el esquema definido por Tessier *et al.*, (1979) se distinguen 5 fracciones:

Fracción intercambiable

Fracción unida a carbonatos

Fracción unida a óxidos de hierro y manganeso

Fracción unida a materia orgánica y sulfuros

Fracción residual

Reactivos.

Acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)

Acetato de sodio (CH_3COONa)

Ácido Acético (CH_3COOH)

Ácido Nítrico (HNO_3)

Clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCL}$)

Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2)

*Fracción Intercambiable (FX1)

Preparación de FX1: 77.08g de Acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1M a pH 7. para 1L de solución.

*Fracción unida a carbonatos y sulfuros (FX2)

Preparación de FX2: 82.03g de Acetato de Sodio más 60mL de Ácido acético y aforar con agua para 1 litro de solución.

*Fracción unida a óxidos de hierro y manganeso (FX3)

Preparación de FX3: 2.7792g de hidroxilamina más 250mL de Ácido acético(25% V/V) finalmente aforar a 1litro con agua desionizada.

Fracción unida a materia orgánica (FX4)

Preparación de FX4: Acetato de Amonio al 3.2M más HNO₃ al 20% 246.6g de Acetato de amonio más 200mL de HNO₃ y aforar a 1Litro con agua desionizada.

11. ESQUEMA DEL FRACCIONAMIENTO SECUENCIAL.

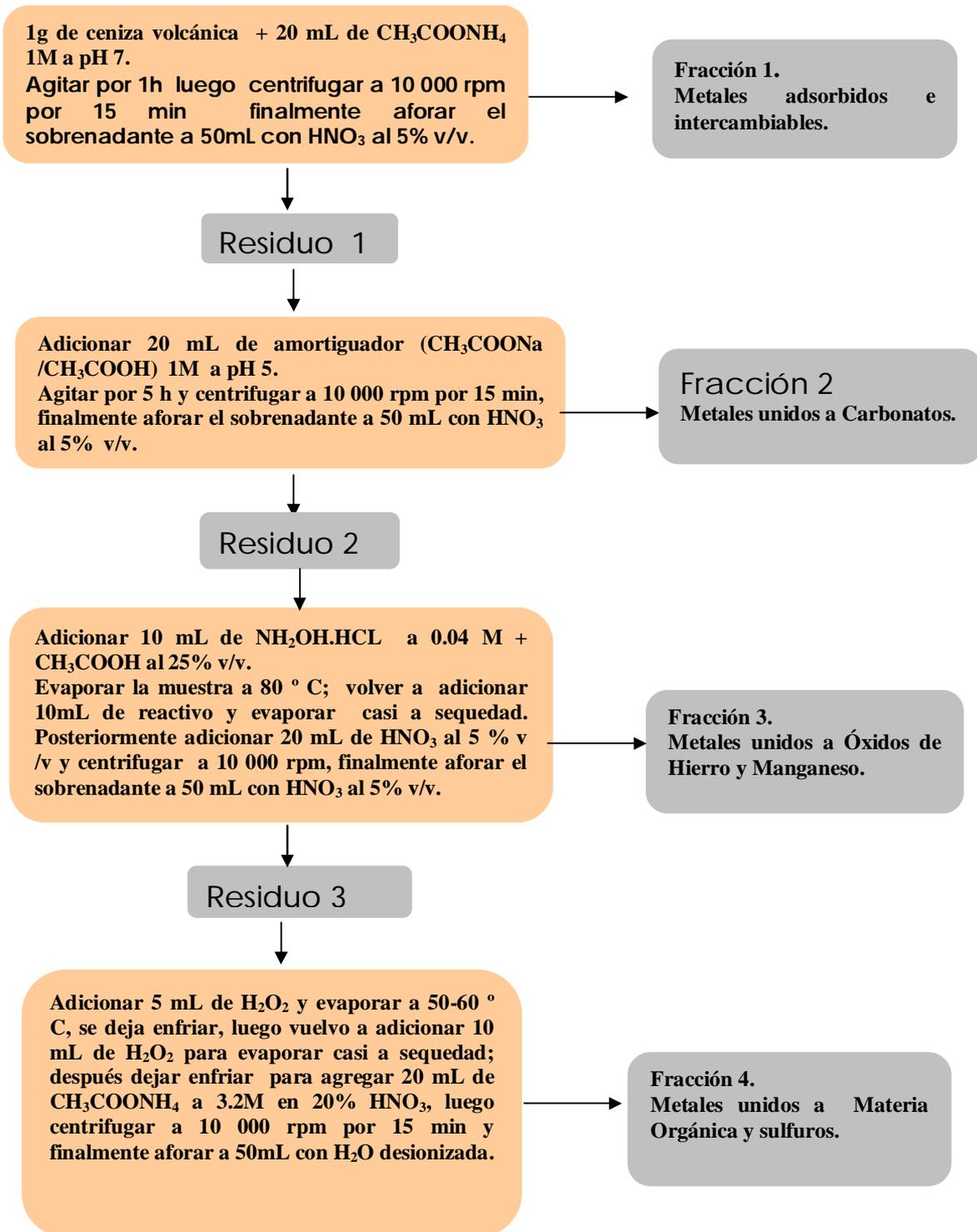


Figura 9. Procedimiento utilizado en la extracción secuencial de metales pesados en cenizas del volcán Popocatepetl.

12. Condiciones de operación generalmente utilizadas en ICP-MS.

Cuadro 8. Condiciones de trabajo generalmente usadas en ICP-MS.

| | |
|----------------------------------|------------------------------|
| Plasma de acoplamiento inductivo | 2kW, frecuencia 27.12 MHz |
| Generador de radiofrecuencia | 1350 watts |
| Nebulizador | Concéntrico "Meinhard" |
| Cámara de nebulización | Ciclónica o de flujo cruzado |
| Rango del flujo auxiliar | 1-15 L/min |
| Rango del flujo del nebulizador | 0.55-0.70 L/min |
| Plasma | Argón |
| Espectrómetro de masas | |
| Cono espumador | Níquel, orificio de 2mm |
| Cono muestreador | Níquel, orificio de 1.14 mm |
| Cuadrupolo | hiperbólico |

MATERIAL Y METODO

13. Condiciones de trabajo para la técnica de FAAS-Perkin Elmer 2380.

Cuadro 9. Condiciones de trabajo para la lectura de los elementos por Absorción Atómica por Flama

| Metal | Pb | Cd | Zn | Mn | Cu |
|-------------------------------------|-------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Condiciones de trabajo. | | | | | |
| Longitud de onda(nm) | 283.3 | 228.8 | 213.9 | 279.5 | 324.8 |
| Ancho de banda espectral(slit)nm. | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.2 | 0.7 |
| Estequiometría de la flama | ----- | Aire / Acetileno | Aire /Acetileno | Aire /Acetileno | Aire /Acetileno |
| Corriente máxima de la lámpara (mA) | 10 | 5 | 7 | ----- | 10 |

Límites de detección de algunos elementos metálicos por ICP-MS marca VG modelo PQ3.

| Elemento | Pb | Cd | Zn | Mn | Cu |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LD (**ppb) | 0.012 | 0.014 | 0.094 | 0.012 | 0.039 |

LD= Límite de detección

** ppb= Partes por billón.

Límites de detección de algunos elementos metálicos por FAAS. Perkin Elmer 2380.

| Elemento | Cd | Zn | Cu |
|-----------|------|------|------|
| *LD(mg/L) | 0.05 | 0.05 | 0.05 |

*LD = Límite de detección

14. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

14.1 Muestras correspondientes a cada Municipio.

Cuadro 10. Orden de muestras colectadas en diferentes poblados.

| Municipios | Muestras | Distancia (Km) |
|-------------------|-----------------------|----------------|
| Tlamacas | 2, 3, 5, 10, 14,19 | 5 |
| Xalitzintla | 6 | 12.6 |
| Amecameca | 9, 12, 13, 16, 17, 20 | 17 |
| Sta. M. Atexcac | 4 | 19.2 |
| Ecatzingo | 7 | 26.4 |
| Tochimilco | 1, 11 | 31.5 |
| Tetela del Volcán | 8, 15 | 40 |
| Cuautla | 18 | 41.6 |

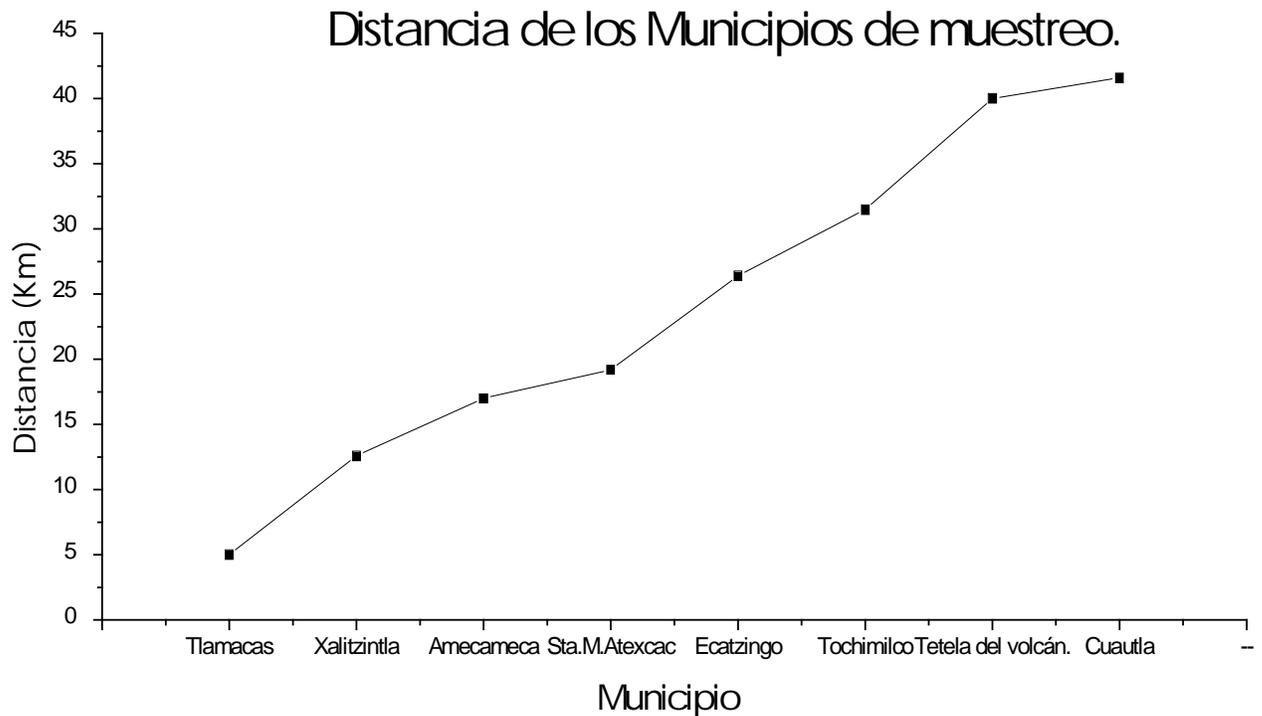


Figura 10 . Sitios más cercanos al Volcán Popocatépetl.

En la figura 10, se presenta la distancia entre los sitios de muestreo y el volcán Popocatépetl. Existe aproximadamente una distancia máxima de 41.6 Km y una distancia mínima de 5 Km, esta distancia se calculó para comparar la variación de la concentración de Pb, Cd, Zn, Mn y Cu con respecto a la distancia de recolecta. Los resultados mostrados en el cuadro 10, indican que no se tiene una variación significativa en la concentración de Pb, Cd, Zn, Mn y Cu a una distancia de 5 Km y 41.6 Km.

14. 2 Determinación del pH en las muestras.

Cuadro 11. Determinación del pH en las cenizas volcánicas.

| Muestra | Municipio | Fecha de recolección | pH1 | pH2 |
|---------|------------------------------|----------------------|------|------|
| 1 | Tochimilco (Puebla). | 15/03/1996 | 6.70 | 6.26 |
| 2 | Cráter (Tlamacas). | 11/04/1996 | 4.45 | 4.13 |
| 3 | Casa de piedra(Tlamacas) | 18/09/1996 | 4.33 | 3.86 |
| 4 | Sta Maria Atexcac. | 06/03/1997 | 6.64 | 6.64 |
| 5 | Tlamacas. | 21/06/1997 | 6.13 | 7.05 |
| 6 | Xalitzintla. | 01/01/1998 | 6.55 | 6.59 |
| 7 | Ecatzingo. | 24/11/1998 | 6.36 | 6.30 |
| 8 | Tetela del volcán. | 30/11/1998 | 6.37 | 6.34 |
| 9 | Amecameca. | 04/09/2000 | 6.69 | 7.05 |
| 10 | Tlamacas. | 13/12/2000 | 6.22 | 6.36 |
| 11 | Tochimilco(Puebla). | 18/12/2000 | 6.26 | 6.08 |
| 12 | Km13, Ameca-Tlamacas. | 05/07/2001 | 6.85 | 6.76 |
| 13 | Amecameca. | 15/08/2001 | 7.95 | 7.94 |
| 14 | Tlamacas. | 23/01/2002 | 6.45 | 6.21 |
| 15 | Tétela del volcán. | 18/06/2002 | 6.50 | 6.50 |
| 16 | Amecameca. | 23/06/2003 | 6.52 | 6.52 |
| 17 | Amecameca. | 19/07/2003 | 7.49 | 7.31 |
| 18 | Cuautla. | 09/01/2005 | 7.25 | 7.54 |
| 19 | Sn Pedro –Colibrí. Tlamacas. | 01/12/2005 | 6.47 | 6.94 |
| 20 | Amecameca. | 25/07/2006 | 7.28 | 7.18 |

En el cuadro 11, se observa la variación entre lecturas de duplicados del pH1 y pH2; debidas probablemente a la heterogeneidad natural de las muestras.

14. 3 Variación del pH en cada muestra de ceniza volcánica.

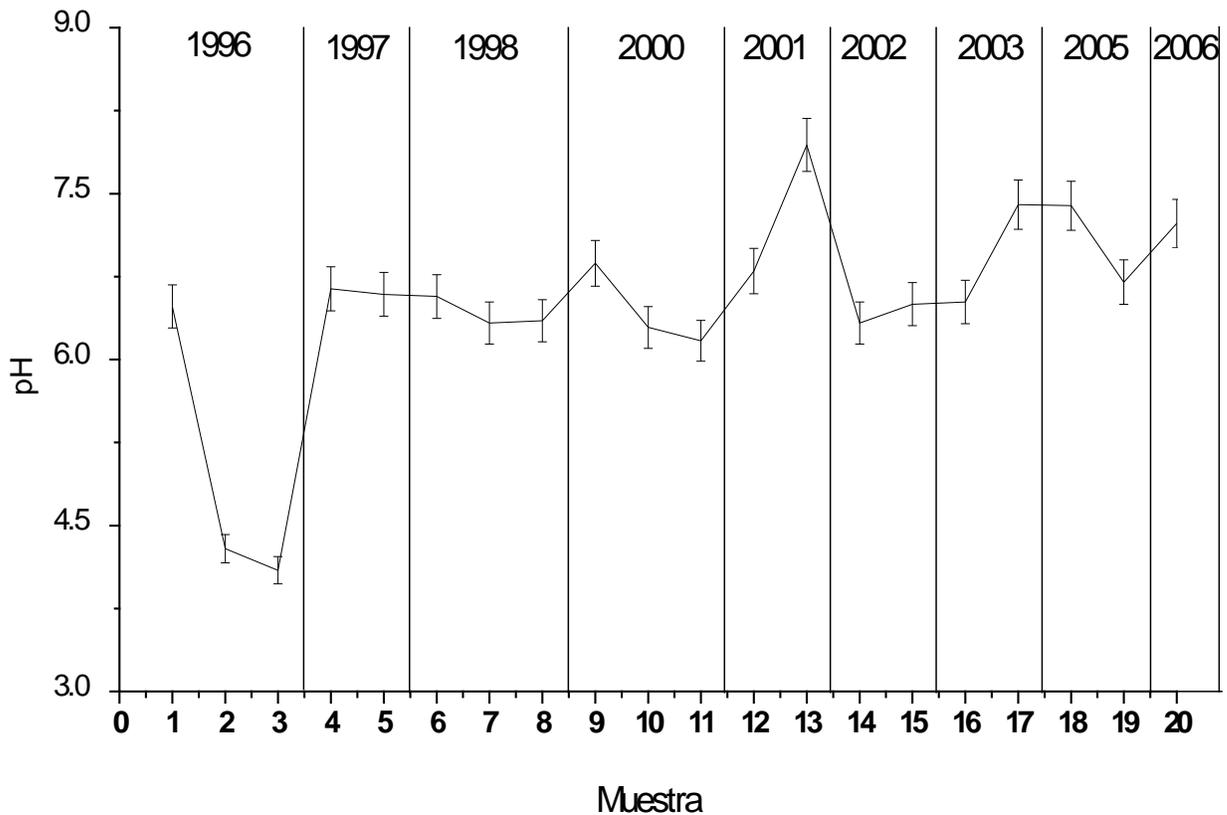


Figura 11. Lectura del pH en muestras de lixiviados. (1g de ceniza + 25mL de agua desionizada).

Con respecto a los resultados obtenidos podemos observar en la figura 11, que las muestras 2 y 3 correspondientes a Tlamacas colectadas en 1996 tienen un pH extremadamente ácido (< 4.5) lo que nos indica que todos los metales están disponibles y son asimilables para las plantas además de ser fácilmente lixiviados hacia el agua que consumen los organismos y esto podría llevar a un proceso de acumulación y toxicidad en los organismos. Las muestras 6, 7, 8, 10, 11, 14, 15, 16 y 19 tienen un pH de ligeramente ácido (6.1 - 6.5) y las muestras 1, 4, 5, 9, 12,

18 y 20 un pH neutro (6.6 - 7.3) aquí los metales no están disponibles hacia el medio ambiente pero si se da un descenso del pH por la presencia de materia orgánica compuesta principalmente de residuos vegetales con alta capacidad de intercambio catiónico; los elementos metálicos (Pb, Cd, Zn, Mn y Cu) serían absorbidos y asimilables junto con los otros cationes como Ca, Mg y K por las plantas y microorganismos del ecosistema lo que causaría un problema de acumulación de metales en los organismos. La muestra 17, con un pH medianamente básico(7.4-7.8) y la muestra 13 con un pH básico (7.9 - 8.4) en estas dos muestras los metales pesados son precipitados como hidróxidos, carbonatos y Sulfuros así que no están disponibles en el ecosistema por lo que el daño es mínimo . Así que el pH es un parámetro importante para definir la movilidad de los diferentes componentes minerales, ya que su valor influye directamente en la solubilidad de los cationes. La variación en el pH de las cenizas es porque el volcán arroja diferentes tipos de minerales y da origen a suelos de tipo andosoles de color oscuro en el cual se desarrollan plantas con preferencia en suelos ácidos.

14. 4 Concentración de metales solubles determinados por ICP-MS.

Cuadro 12. Concentración de Pb, Cd, Zn, Mn y Cu en mg/kg.

| Muestra | Pb(mg/kg) | Cd(mg/kg) | Zn(mg/kg) | Mn(mg/kg) | Cu(mg/kg) | Año | |
|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|--------------------|
| 1 | 0.19 | 0.0975 | 0.975 | 4.26 | 0.955 | 1996 | Tochimilco(Puebla) |
| 2 | 0.1475 | 0.1025 | 1.82 | 4.07 | 0.765 | 1996 | Cráter-Tlamacas |
| 3 | 0.2025 | 0.1575 | 1.3875 | 3.765 | 0.955 | 1996 | Tlamacas |
| 4 | 0.1325 | 0.1275 | 1.62 | 3.96 | 1.205 | 1997 | Sta.María Atexcac |
| 5 | 0.1475 | 0.135 | 1.8325 | 4.245 | 1.41 | 1997 | Tlamacas |
| 6 | 0.17 | 0.15 | 1.3225 | 4.14 | 1.2425 | 1998 | Zalitzintla |
| 7 | 0.195 | 0.11 | 1.0425 | 4.37 | 1.4325 | 1998 | Ecatzingo |
| 8 | 0.1475 | 0.095 | 1.7075 | 3.96 | 1.71 | 1998 | Tétela del volcán |
| 9 | 0.22 | 0.1225 | 1.2 | 3.75 | 0.87 | 2000 | Amecameca |
| 10 | 0.2025 | 0.1425 | 1.31 | 4.0775 | 0.9475 | 2000 | Tlamacas |
| 11 | 0.19 | 0.17 | 2.1025 | 4.3175 | 1.315 | 2000 | Tochimilco(Puebla) |
| 12 | 0.2325 | 0.12 | 1.5925 | 3.93 | 1.4775 | 2001 | Amecameca* |
| 13 | 0.175 | 0.1575 | 1.62 | 4.36 | 1.5075 | 2001 | Amecameca |
| 14 | 0.135 | 0.195 | 2.085 | 3.9275 | 1.6 | 2002 | Tlamacas |
| 15 | 0.13 | 0.1075 | 1.5575 | 4.1 | 1.4675 | 2002 | Tétela del volcán |
| 16 | 0.185 | 0.1475 | 1.8675 | 4.21 | 1.2025 | 2003 | Amecameca |
| 17 | 0.14 | 0.1775 | 2.3275 | 4.205 | 1.41 | 2003 | Amecameca |
| 18 | 0.2075 | 0.1325 | 1.4725 | 4.21 | 0.9925 | 2005 | Cuautla |
| 19 | 0.205 | 0.1225 | 1.8025 | 4.0575 | 1.28 | 2005 | Tlamacas** |
| 20 | 0.2425 | 0.1575 | 1.62 | 3.96 | 1.12 | 2006 | Amecameca |

*Km 13 Amecameca – Tlamacas.

**San Pedro – Colibrí (Tlamacas)

14. 5 Determinación de metales solubles.

14.5.1 Determinación de Plomo (Pb) soluble.

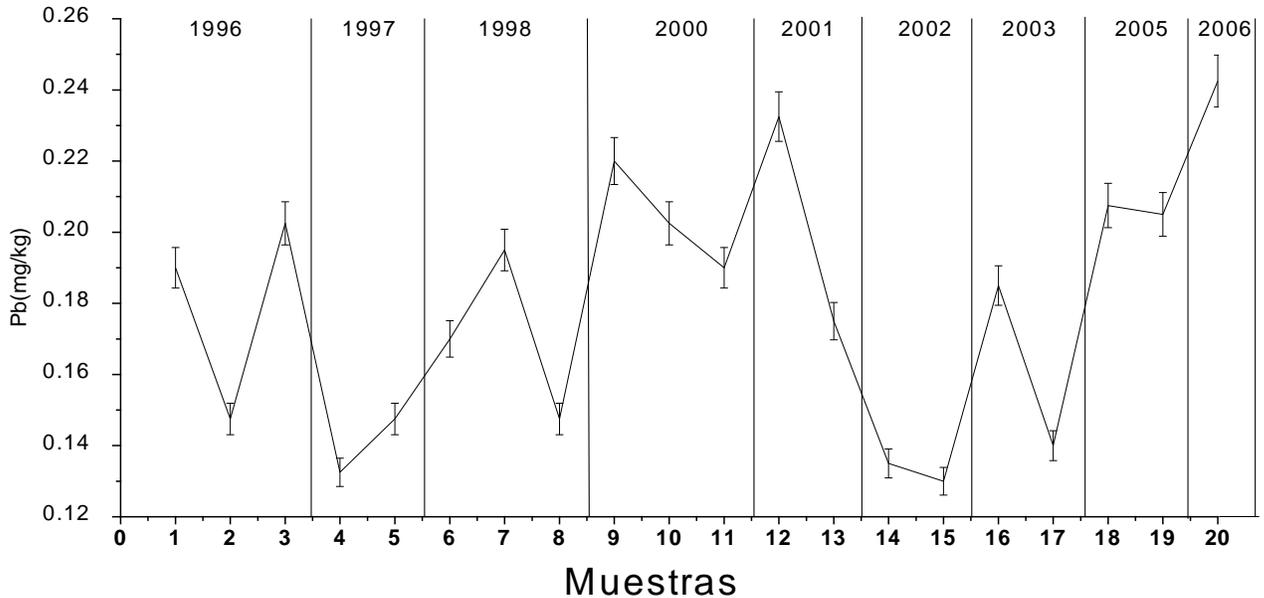


Figura 12 . Concentración de Plomo (Pb) soluble en lixiviados acuosos de cenizas volcánicas.

Como se observa en la figura 12, la concentración máxima de Plomo (Pb) en lixiviados es de 0.2425 mg/kg y pertenece a la muestra 20, colectada en Amecameca el 25 de Julio del 2006 a una distancia aproximada de 17Km. La concentración mínima es de 0.13 mg/kg y pertenece a la muestras 4, 14 y 15 , la primer muestra fue colectada en Sta. María Atexcac el 06 de Marzo de 1997 a una distancia aproximada de 17.2 Km y la segunda colectada en Tlamacas el 23-01-2002 a aproximadamnete cinco km del volcán y la muestra 15, colectada en Tetela del Volcán el 18 de Junio del 2002 a una distancia de 40 Km. Estas concentraciones son relativamente bajas poco disponibles para las especies vegetales y animales ya que al pH que tienen estas muestras van de 6.50-7.28.

14.5.2 Determinación de Cadmio (Cd) soluble.

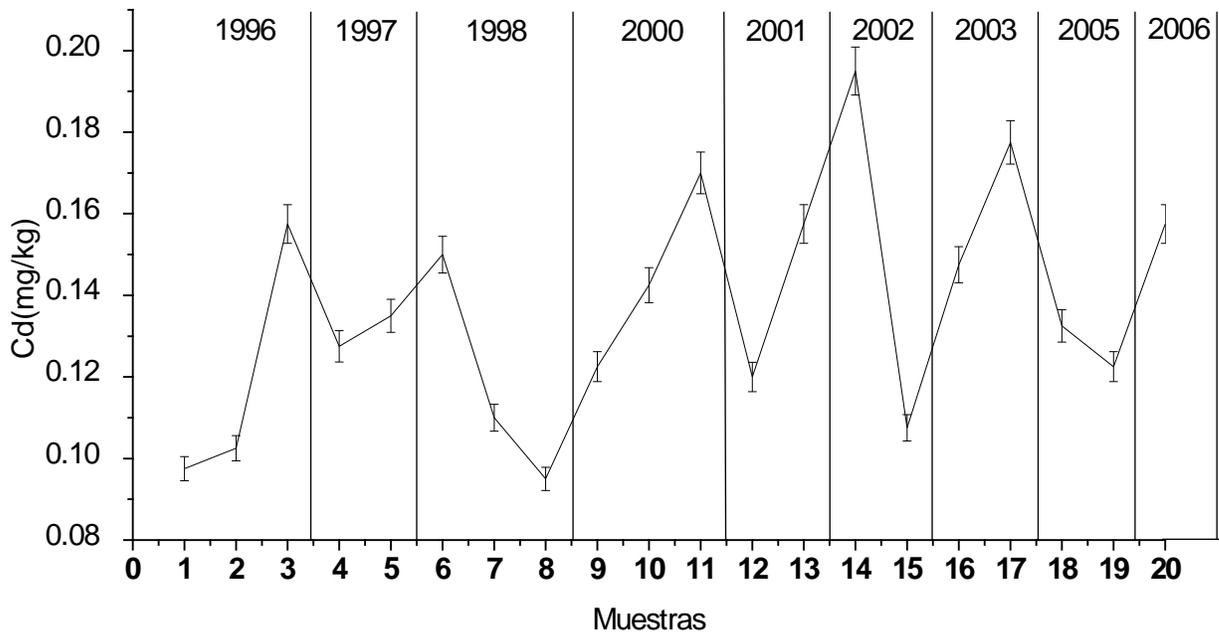


Figura 13. Concentración de Cadmio (Cd) soluble en lixiviados acuosos de cenizas volcánicas.

Como se observa en la Figura 13, la concentración máxima de Cadmio es de 0.195 mg/kg en la muestra 14 colectada en Tlamacas el día 23 de Enero del 2002 a una distancia aproximada de 5 Km. Las concentraciones mínimas son de 0.0975 y 0.095 mg/kg en las muestras 1 y 8, la primera colectada en Tochimilco (Puebla) el día 15 de Marzo de 1996 a una distancia aproximada de 31.5Km y la segunda colectada en Tetela del Volcán el día 30 de Noviembre de 1998 a una distancia aproximada de 40Km. Los valores de pH de estas muestras son : 7.49, 6.70 y 6.37 así que estos valores son de un pH neutral pero las concentraciones que se tienen son levadas por lo que si desciende el pH la concentración de este metal puede aumentar afectando principalmente el agua y suelo de los poblados de muestreo.

14.5.3 Determinación de Zinc (Zn) soluble.

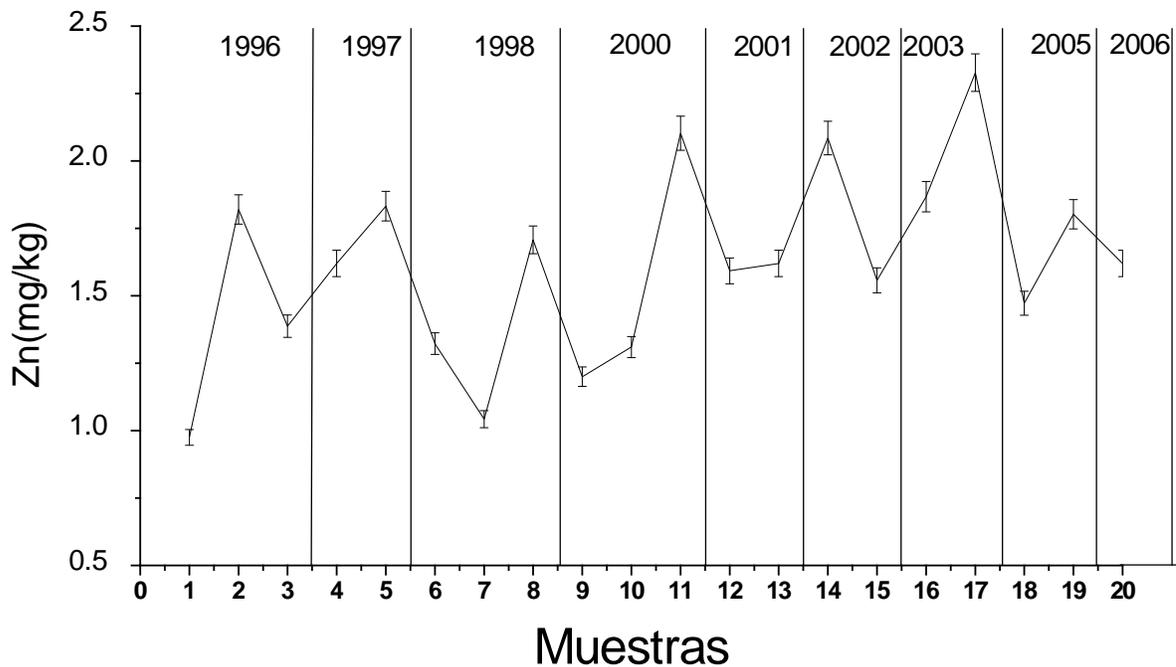


Figura 14. Determinación de Zinc (Zn) soluble en lixiviados acuosos de cenizas volcánicas.

En la figura 14, se observa la concentración máxima de Zinc que es de 2.3275 mg/kg, en la muestra 17 colectada en Amecameca el día 19 de Julio del 2003 a una distancia de 17 Km. La concentración mínima es de 0.975 mg/kg en la muestra 1, colectada en Tochimilco (Puebla) el día 15 de Marzo de 1996 a una distancia de 31.5 Km. Los valores de pH de estas muestras son 7.49 y 6.70 así que van de neutro a medianamente básico, en la figura se observa una concentración muy similar en todas las muestras.

14.5.4 Determinación de Manganeso (Mn) soluble.

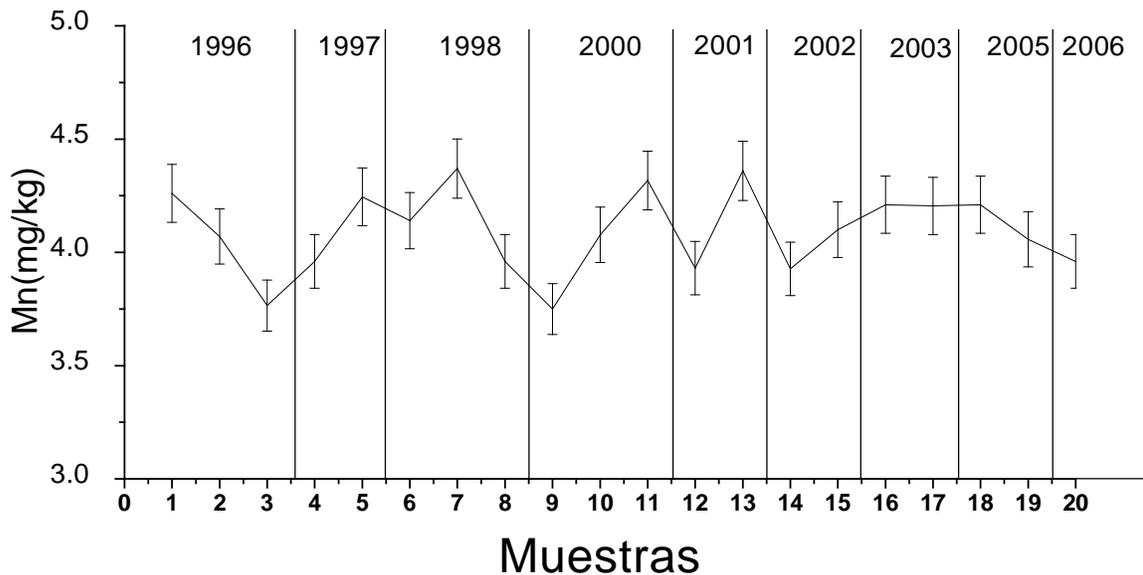


Figura 15 . Concentración de Manganeso (Mn) soluble en muestras de lixiviados acuosos de cenizas volcánicas.

Como se observa en la Figura 15, se tiene una concentración máxima de Mn de 4.37 mg/kg en la muestra 7 colectada en el Municipio de Ecatzingo el 24 de Noviembre de 1998 a una distancia de 26.4 Km. La concentración mínima es de 3.75 mg/kg en la muestra 9 colectada en el municipio de Amecameca el día 04 de Septiembre del 2000 a una distancia de 17 Km. Los valores de pH de estas dos muestras van de 6.30-6.69 así que están en un intervalo de ligeramente ácido a un pH neutro, en la muestra más ácida la solubilidad del Manganeso aumenta así que si se llega a dar un descenso en el pH debido a la presencia de materia orgánica en le suelo, cambios en el potencial redox o cambio en la temperatura; la concentración aumentaría volviéndose biodisponible en el ecosistema.

14.5.5 Determinación de Cobre(Cu) soluble.

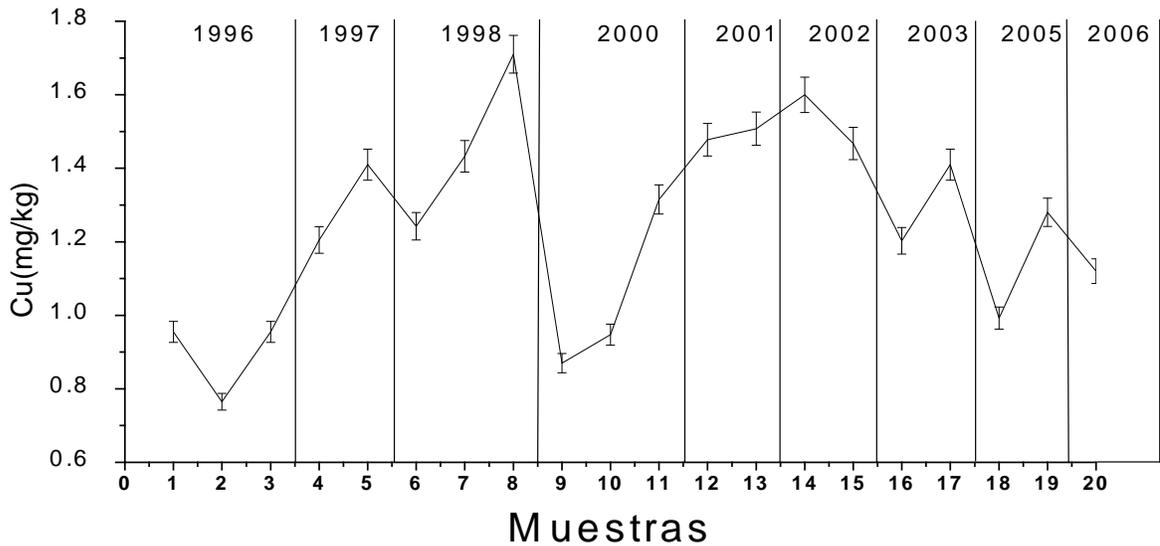


Figura 16. Concentración de Cobre (Cu) soluble en muestras de lixiviados acuosos de cenizas volcánicas.

En la figura 16, se observa la variación en la concentración de Cu, teniendo una concentración máxima de 1.71 mg/kg en la muestra 8, colectada en el municipio de Tetela del Volcán el día 30 de Noviembre de 1998 a una distancia de 40 km. La concentración mínima es de 0.765 mg/kg en la muestra 2, colectada en el Municipio de Tlamacas el día 11 de Abril de 1996 a una distancia de 5 km. Los valores de pH en estas muestras son: 6.37 y 4.45 podemos observar que el Cobre se encuentra en mayor concentración a un pH ligeramente ácido, que en un valor de pH extremadamente ácido. El Cobre es un elemento esencial en las plantas y animales pero arriba de cierta concentración también puede causar problemas de toxicidad.

14. 6 Comparación en las concentraciones de los lixiviados volcánicos.

Cuadro13. Promedio en la concentración de Pb, Cd, Zn, Mn y Cu en lixiviados volcánicos en los sitios de muestreo.

| Sitios | Pb (mg/kg) | Cd (mg/kg) | Zn(mg/kg) | Mn(mg/kg) | Cu(mg/kg) |
|---------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| Tlamanca | 0.173 | 0.145 | 1.7266 | 4.045 | 1.2195 |
| Xalitlitzitla | 0.17 | 0.15 | 1.3225 | 4.14 | 1.2425 |
| Amecameca | 0.207 | 0.1453 | 1.3809 | 4.0156 | 1.1971 |
| Sta.M. | | | | | |
| Atexcac | 0.1325 | 0.1275 | 1.62 | 3.96 | 1.205 |
| Ecatzingo | 0.195 | 0.11 | 1.0425 | 4.37 | 1.4325 |
| Tochimilco | 0.19 | 0.1337 | 1.5387 | 4.2887 | 1.135 |
| T del volcán | 0.1387 | 0.1012 | 1.6325 | 4.03 | 1.5887 |
| Cuautla | 0.2075 | 0.1325 | 1.4725 | 4.21 | 0.9925 |

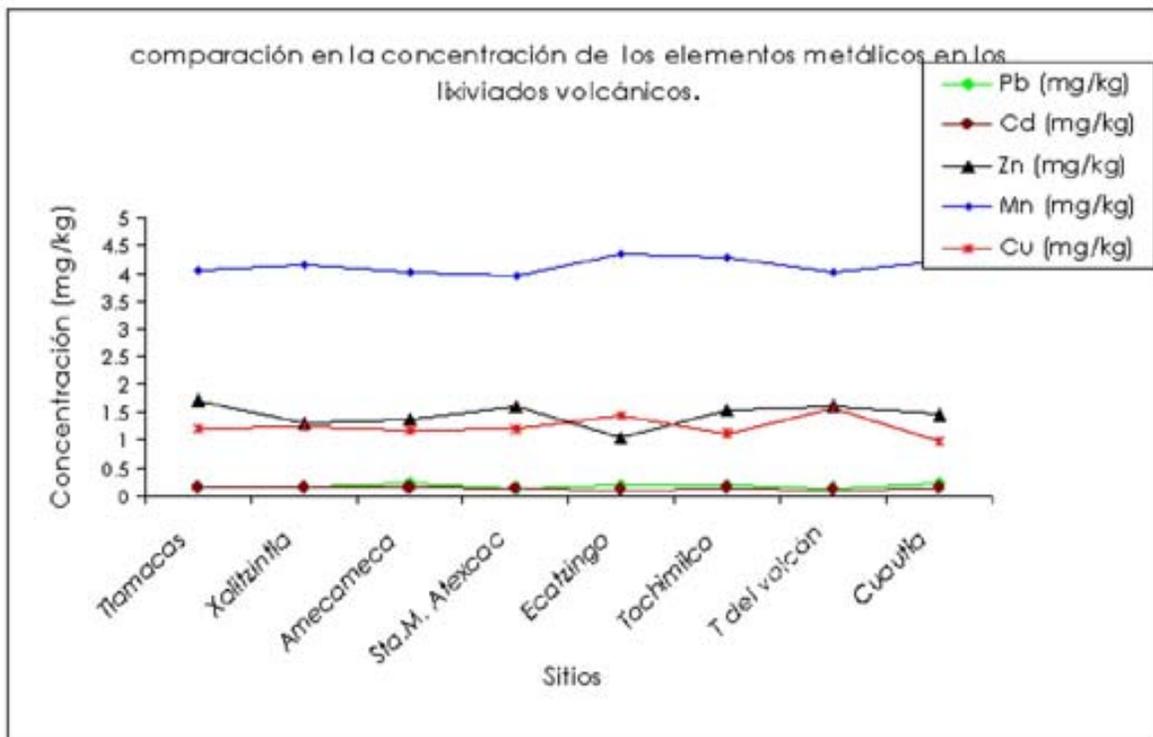


Figura 17. Concentración de cinco metales pesados (Plomo, Cadmio, Zinc, Manganeso y Cobre) en cenizas volcánicas emitidas en el periodo de 1996-2006, por el Volcán Popocatépetl. Los datos abarcan diferentes distancias.

En la figura 17, se observa que el elemento metálico con mayor concentración en los lixiviados de las cenizas volcánicas en los sitios de muestreo es el Manganeso (Mn), luego Zinc (Zn), Cobre (Cu), Plomo (Pb) y Cadmio(Cd). Estas concentraciones naturales son relativamente pequeñas comparadas con los límites permisibles en suelos por la NOM-004-SEMARNAT-2002 útiles para su aprovechamiento y disposición final.

15. Comparación de las concentraciones obtenidas con normas ambientales.

Cuadro 14. Límites de metales permitidos por normas ambientales.

| Elemento | Concentración máx. encontrada en lixiviados de cenizas (Mg/L) 1g ceniza + 25 mL de agua desionizada | Límites permisibles por la NOM-127-SSA1 - 2000 (Mg/L) en agua para consumo humano. | Concentración máx. encontrada en los lixiviados de cenizas en (mg/kg). 1g muestra + 25 mL de agua desionizada | Límites permisibles máx. de metales en suelos por la NOM-004-SEMARNAT-2002 (mg/kg). |
|-----------|--|--|--|---|
| Plomo | 0.0097-*M20 | 0.01 | 0.2425 | 300-840 |
| Cadmio | 0.0071-*M17 | 0.005 | 0.1775 | 39-85 |
| Zinc | 0.0931-*M17 | 5.00 | 2.3275 | 2800-7500 |
| Manganeso | 0.174-*M7 | 0.15 | 4.37 | - |
| Cobre | 0.0684-*M8 | 2.00 | 1.71 | 1500 - 4300 |

*M= Número de muestra.

Con respecto a los resultados obtenidos en el análisis podemos observar en el cuadro 14, que la extracción acuosa del Plomo (Pb) en la muestra 20 colectada en Amecameca en el 2006 no rebasa el límite de concentración permisible por la NOM-127-SSA1- 2000 aplicada en agua potable para consumo humano ya que esta norma ambiental permite un límite máximo de 0.01 mg/L y la muestra 20 tiene una concentración de 0.0097mg/L que es la concentración máxima encontrada de este elemento. Se tiene una concentración máxima de Cadmio (Cd) de 0.0071 mg/L en la muestra 17 colectada en Amecameca en el 2003 este elemento excede el límite de concentración que permite la NOM-127-SSA1 2000 en agua para consumo humano ya que esta norma permite un límite de 0.005 mg/L de Cadmio (Cd). El Manganeso (Mn) es un elemento que si excede el límite de concentración de dicha norma ambiental con una concentración máxima de 0.174 mg/L en la muestra 7 colectada en el Municipio de Ecatzingo en 1998. El Plomo(Pb), Zinc (Zn) y el Cobre (Cu) son elementos que no exceden el límite de concentración de dicha Norma Ambiental.

Por lo que el Cadmio y el Manganeso pueden ser un problema de contaminación natural para el ser humano, las plantas y los animales de los poblados anteriormente mencionados ya que son acumulativos y pueden llegar a ser tóxicos causando diferentes enfermedades en los organismos cuando están expuestos constantemente. También se realizó una comparación con la NOM-004-SEMARNAT-2002 que especifica los límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final en suelos y las concentraciones obtenidas en los lixiviados de cenizas volcánicas son muy pequeñas comparadas con los valores de esta norma ambiental.

16. Movilidad de metales pesados en el medio ambiente.

Cuadro 15. Concentración de Pb, Cd y Zn en cada fracción geoquímica.

| Muestra | Frac ción | [Pb]mg/L | [Pb]mg/kg | [Cd] mg/L | [Cd]mg/kg | [Zn]mg/L | [Zn]mg/kg |
|---------|--------------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 1 | FX1 | 0.007 | 0.35 | 0.1 | 5 | 0.1 | 5 |
| | FX2 | 0.0324 | 1.62 | 0.1 | 5 | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.0263 | 1.315 | 0.1 | 5 | 0.2 | 10 |
| | FX4 | 0.0078 | 0.39 | 0.1 | 5 | 0.1 | 5 |
| 3 | FX1 | 0.003 | 0.15 | 0.1 | 5 | 0.1 | 5 |
| | FX2 | 0.027 | 1.35 | 0.1 | 5 | ND | ND |
| | FX3 | 0.0136 | 0.68 | 0.1 | 5 | ND | ND |
| | FX4 | 0.0113 | 0.565 | 0.1 | 5 | 0.1 | 5 |
| 5 | FX1 | 0.058 | 2.9 | ND | ND | 0.6 | 30 |
| | FX2 | 0.069 | 3.45 | 0.1 | 5 | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.0299 | 1.495 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX4 | ND | ND | ND | ND | 0.1 | 5 |
| 6 | FX1 | 0.011 | 0.55 | ND | ND | 0.2 | 10 |
| | FX2 | 0.044 | 2.2 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX3 | NL | NL | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX4 | NL | NL | ND | ND | 0.1 | 5 |
| 9 | FX1 | 0.003016 | 0.1508 | ND | ND | 0.3 | 15 |
| | FX2 | 0.029 | 1.45 | ND | ND | 0.2 | 10 |
| | FX3 | 0.018 | 0.9 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX4 | 0.007824 | 0.3912 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| 13 | FX1 | 0.0058 | 0.29 | 0.1 | 5 | 0.3 | 15 |
| | FX2 | 0.064 | 3.2 | 0.1 | 5 | 0.4 | 20 |
| | FX3 | 0.077 | 3.85 | 0.1 | 5 | 0.3 | 15 |
| | FX4 | 0.066 | 3.3 | 0.1 | 5 | 0.1 | 5 |
| 14 | FX1 | NL | NL | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX2 | NL | NL | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.0193 | 0.965 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX4 | 0.0107 | 0.535 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| 15 | FX1 | ND | ND | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX2 | 0.025 | 1.25 | ND | ND | ND | ND |
| | FX3 | 0.0125 | 0.625 | ND | ND | ND | ND |
| | FX4 | ND | ND | ND | ND | 0.1 | 5 |

Continuación de la tabla anterior.

| | | | | | | | |
|----|------------|-----------|---------|-----|----|-----|----|
| 17 | FX1 | 0.04752 | 2.376 | ND | ND | 0.6 | 30 |
| | FX2 | 0.07364 | 3.682 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.0443 | 2.215 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX4 | 0.0000244 | 0.00122 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| 19 | FX1 | 0.0121 | 0.605 | ND | ND | 0.2 | 10 |
| | FX2 | 0.0333 | 1.665 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX3 | NL | NL | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX4 | 0.006 | 0.3 | 0.1 | 5 | 0.1 | 5 |
| 20 | FX1 | 0.022 | 1.1 | ND | ND | 0.5 | 25 |
| | FX2 | 0.064 | 3.2 | 0.1 | 5 | 0.5 | 25 |
| | FX3 | 0.0266 | 1.33 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX4 | 0.0104 | 0.52 | 0.1 | 5 | 0.1 | 5 |

ND = No detectable.

NL = No leído.

FX1 = Fracción intercambiable.

Fx2 = Fracción unida a carbonatos.

FX3 = Fracción unida a óxidos de hierro y manganeso.

FX4 = Fracción unida a materia orgánica y sulfuros.

Cuadro 16. Concentración de Mn y Cu en cada fracción geoquímica.

| Muestra | Fracción | [Mn]mg/L | [Mn]mg/kg | [Cu]mg/L | [Cu]mg/kg |
|---------|----------|----------|-----------|----------|-----------|
| 1 | FX1 | 0.03 | 1.5 | 0.1 | 5 |
| | FX2 | 0.03 | 1.5 | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.06 | 3 | 0.1 | 5 |
| | FX4 | 0.11 | 5.5 | 0.2 | 10 |
| 3 | FX1 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX2 | 0.02 | 1 | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.04 | 2 | 0.1 | 5 |
| | FX4 | 0.18 | 9 | 0.1 | 5 |
| 5 | FX1 | 0.02 | 1 | ND | ND |
| | FX2 | 0.03 | 1.5 | ND | ND |
| | FX3 | 0.28 | 14 | ND | ND |
| | FX4 | 0.18 | 9 | 0.1 | 5 |
| 6 | FX1 | 0.1 | 5 | ND | ND |
| | FX2 | 0.1 | 5 | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.08 | 4 | ND | ND |
| | FX4 | 0.14 | 7 | 0.1 | 5 |
| 9 | FX1 | 0.08 | 4 | ND | ND |
| | FX2 | 0.08 | 4 | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.13 | 6.5 | 0.1 | 5 |
| | FX4 | 0.2 | 10 | 0.1 | 5 |
| 13 | FX1 | 0.05 | 2.5 | ND | ND |
| | FX2 | 0.08 | 4 | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.07 | 3.5 | ND | ND |
| | FX4 | 0.08 | 4 | 0.1 | 5 |
| 14 | FX1 | ND | ND | ND | ND |
| | FX2 | 0.02 | 1 | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.03 | 1.5 | ND | ND |
| | FX4 | 0.03 | 1.5 | 0.1 | 5 |
| 15 | FX1 | ND | ND | ND | ND |
| | FX2 | 0.03 | 1.5 | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.07 | 3.5 | ND | ND |
| | FX4 | 0.1 | 5 | 0.1 | 5 |
| 17 | FX1 | 0.05 | 2.5 | 0.1 | 5 |
| | FX2 | 0.05 | 2.5 | 0.2 | 10 |
| | FX3 | 0.12 | 6 | 0.3 | 15 |
| | FX4 | 0.09 | 4.5 | 0.1 | 5 |
| 19 | FX1 | 0.02 | 1 | ND | ND |
| | FX2 | ND | ND | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.05 | 2.5 | 0.1 | 5 |
| | FX4 | 0.12 | 6 | 0.1 | 5 |
| 20 | FX1 | 0.05 | 2.5 | 0.1 | 5 |
| | FX2 | 0.07 | 3.5 | 0.1 | 5 |
| | FX3 | 0.08 | 4 | ND | ND |
| | FX4 | 0.09 | 4.5 | 0.1 | 5 |

Como se observa en el cuadro 15, el Plomo es un metal que se encuentra unido principalmente a la fracción de carbonatos (FX2), ya que constituyen importantes superficies de adsorción para el metal. Un descenso en el pH en el suelo aumentaría la concentración del plomo por lo que la vegetación que tiene raíces poco profundas es la más afectada, ya que la acumulación máxima del metal se concentra en la superficie (5 primeros centímetros) Seoáñez *et al* (1999) lo que puede dar origen a graves perturbaciones, tanto en los vegetales como en los animales que los consuman. La concentración máxima de Plomo (Pb) es de 0.077mg/L y está asociada a los óxidos de Hierro y Manganeso (FX3) en la muestra 13 colectada en Amecameca el 15 de Agosto del 2001 esta concentración rebasa los límites permitidos en agua por La NOM-127-SSA1-2000 ya que la concentración máxima que permite es de 0.01 mg/L.

Como se observa en el cuadro 15, se encontró una concentración máxima de 0.1mg/L de Cd, aunque es una concentración que excede los límites permitidos en agua por la NOM-127-SSA1-2000 ya que esta norma ambiental permite un límite de 0.005 mg/L, por lo que algunos poblados como Tochimilco, Tlamacas y Amecameca podrían ser afectados por el Cadmio y desde el punto de vista ambiental las fracciones más peligrosas son la intercambiable (FX1) y la fracción unida a carbonatos (FX2) ya que son las más disponibles en el ecosistema. Este metal está presente en todas las fracciones en las erupciones de 1996 y del 2000.

El zinc es un metal de fácil lixiviación, por lo que el agua es el recurso natural más afectado así también se vuelve disponible para las plantas y los animales. Los metales liberados en la fracción intercambiable (FX1), son los que se encuentran adsorbidos o retenidos en

la superficie de las partículas del sólido por interacciones electrostáticas débiles por lo que este metal es liberado por un proceso de intercambio iónico.

La concentración máxima de zinc encontrada en la muestra 17 colectada en Amecameca el 19 de Julio del 2003 es de 0.6 mg/L perteneciente a la fracción uno (metal intercambiable y soluble), esta concentración no rebasa los límites de permitidos por la NOM-127-SSA1-2000, ya que esta norma ambiental permite una concentración máxima de 5.00 mg/L.

El Manganeso es un elemento que se encuentra en elevadas concentraciones en el material parental y es indispensable para las plantas como componente de la clorofila que es un pigmento de los vegetales. Como se observa en el cuadro 16, este elemento se encontró asociado principalmente a los óxidos de Fe y Mn (FX3) con una concentración máxima de 0.28 mg/L, en la muestra 5 colectada en Tlamacas el 26 de Junio de 1997 es un elemento que rebasa el límite de concentración que permite la NOM-127-SSA1-2000 ya que esta norma ambiental permite una concentración máxima de 0.15mg/L en agua para consumo humano.

El cobre es un elemento que se encuentra muy repartido entre las distintas fracciones del suelo(Seoáñez 1999).

El cobre como componente de los minerales de la corteza terrestre se encuentra fundamentalmente en forma de sulfuros de naturaleza simple, o junto a otros metales, formando sulfuros complejos. Aparece también como parte de determinados carbonatos y silicatos hidratados.

Como se observa en el cuadro 16, el Cobre (Cu) está presente en todas las fracciones geoquímicas y se tiene una concentración máxima de 0.3 mg/L asociado a los óxidos de Fe y Mn (FX3) en la muestra 17, colectada en Amecameca el 19 de Julio del 2003 esta concentración esta dentro del intervalo que permite la NOM-127-SSA1-2000 ya que esta

norma ambiental permite una concentración máxima de 2mg/L. La movilidad del cobre es muy reducida ya que este elemento casi siempre es retenido enérgicamente.

Los valores obtenidos en el fraccionamiento geoquímico no rebasan los valores permitidos por la NOM-004-SEMARNAT-2002 que especifica los valores máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.

17. Movilidad de Pb, Cd, Zn, Mn y Cu.

17.1 Fraccionación de Plomo (Pb).

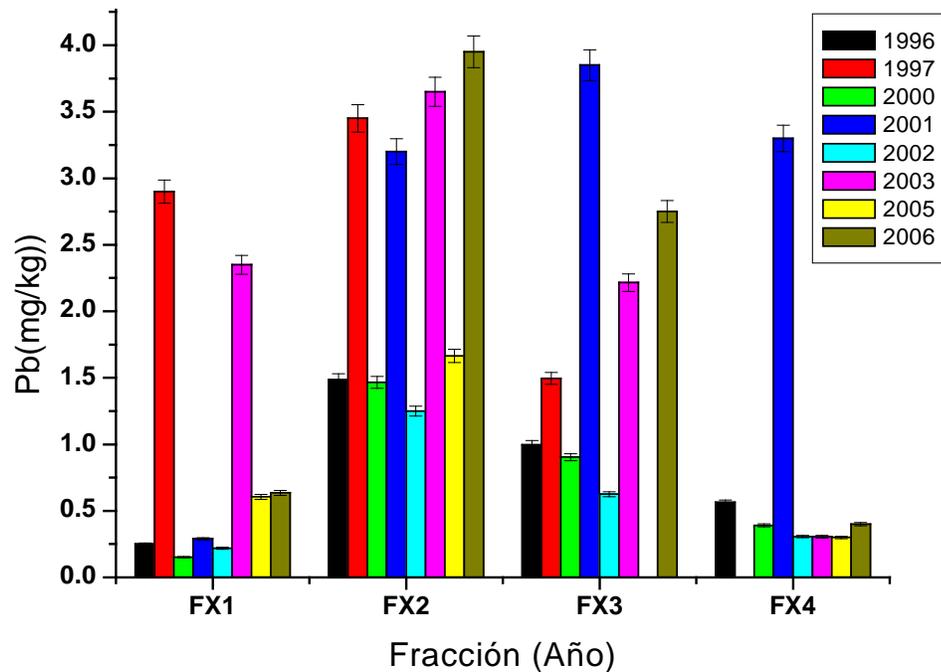


Figura 18. Comparación entre cada una de las fracciones geoquímicas con respecto al tiempo en la cual se observa la principal asociación de Plomo hacia FX2 (Carbonatos).

Como se observa en la figura 18, el Plomo (Pb) se encuentra asociado principalmente a la fracción de Carbonatos (FX2) esta fracción es la segunda más móvil, ya que es la que sigue después de la fracción intercambiable (FX1). El plomo puede ser liberado si las condiciones de pH cambian en el ecosistema debido a cambios en el potencial redox o por la presencia de materia orgánica y por los microorganismos que están en el suelo; es un metal muy tóxico ya que a concentraciones pequeñas puede ser tóxico para la flora y fauna y para la gente que utiliza agua

para fines domésticos y agrícolas. La concentración máxima asociada a carbonatos es de 3.68mg/kg en la muestra 17 colectada en Amecameca en el 2003. La segunda asociación del Pb relevante es hacia los óxidos de hierro y manganeso(FX3) relacionado a procesos de oxidación en medio acuoso para posteriormente liberar el Pb y asociarse a los oxihidróxidos de Fe/Mn. La concentración máxima de Plomo asociada a óxidos de Fe/Mn es de 3.85 mg/kg en la muestra 13 colectada en Amecameca.

17.2 Fraccionación de Cadmio (Cd).

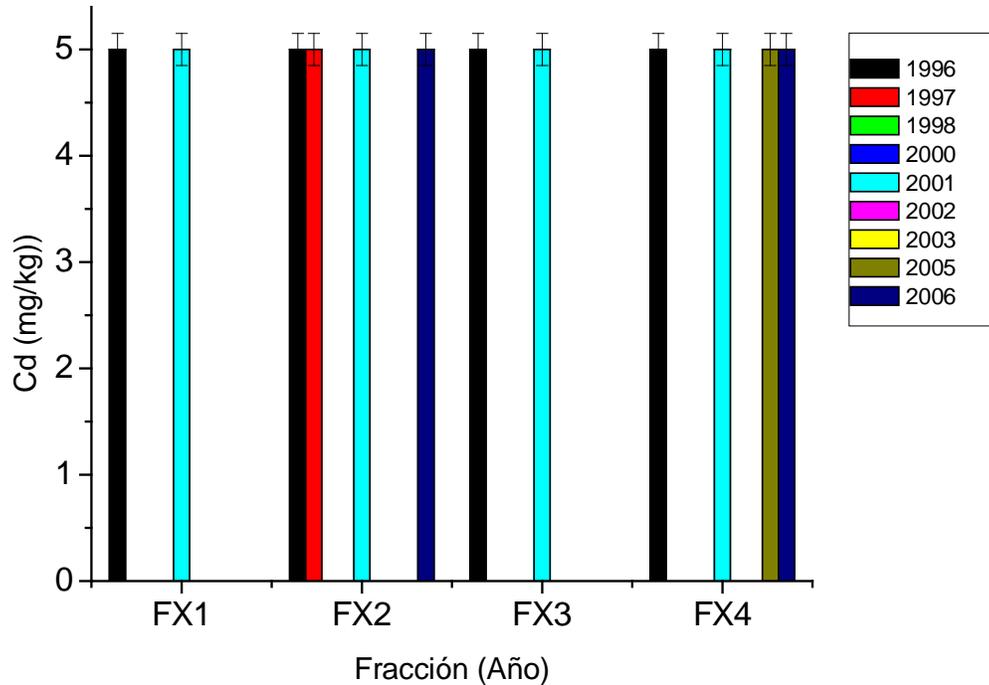


Figura 19. Concentración de cadmio (Cd) en cada fracción geoquímica.

En la figura 19 se observa que el cadmio (Cd) es un metal que se encuentra muy distribuido en las fracciones geoquímicas; se encontró en todas las fracciones geoquímicas en 1996 y en el 2001, ligeramente arriba de la concentración mínima detectable que es de 0.05mg/L en el equipo Perkin Elmer 2380. La concentración de este metal no fue detectable en los siguientes años: 1998, 2000, 2002 y 2003 .

17.3 Fraccionación de Zinc (Zn).

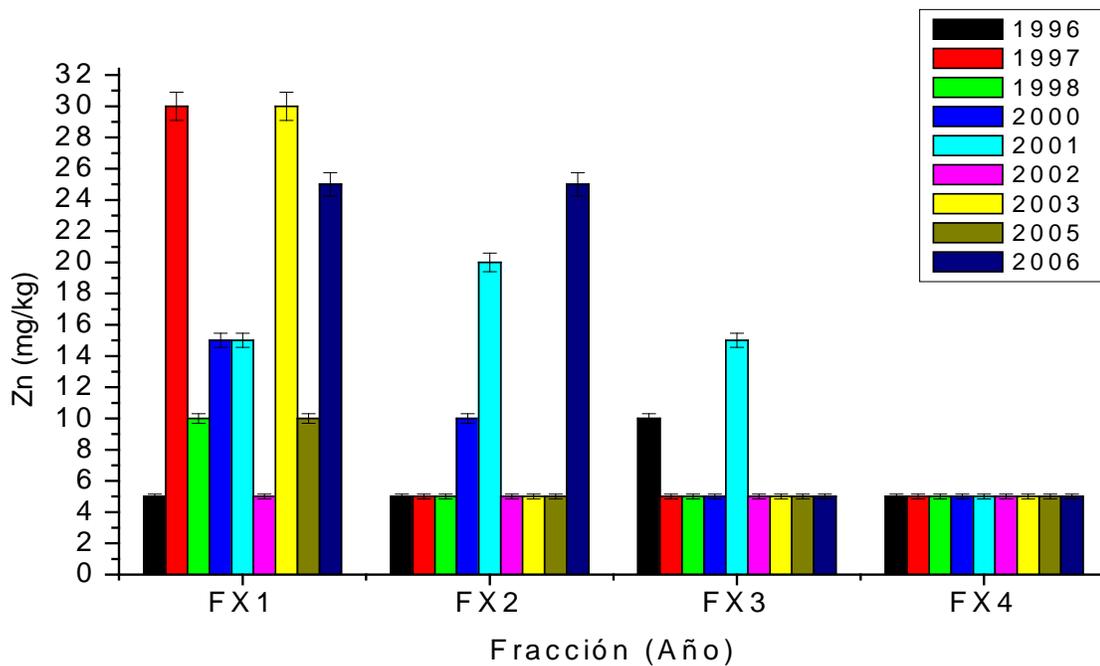


Figura 20 . Asociación principal de Zinc hacia FX1(Fracción intercambiable), seguida por FX2 (carbonatos) con una concentración máxima de 30 mg/kg en 1997 y 2003.

En la figura 20, se observa la asociación principal de zinc hacia cada una de las fracciones geoquímicas, se observa que el Zn se asocia principalmente hacia la fracción intercambiable(FX1)con una concentración de 30 mg/kg en la muestra 5 del año 1996 del 2003 es la fracción más móvil en el ecosistema; así que es un metal que al ponerse en contacto con el agua en la proporción que se realizaron las extracciones estaría disponible en el agua para consumo humano así como también para las plantas que absorben nutrientes del suelo. La segunda asociación importante del Zn es hacia los Carbonatos (FX2) es la segunda fracción más disponible en el agua y en suelo con una concentración máxima de 25 mg/kg en la muestra 20 del año 2006.

17.4 Fraccionación de Manganeso (Mn).

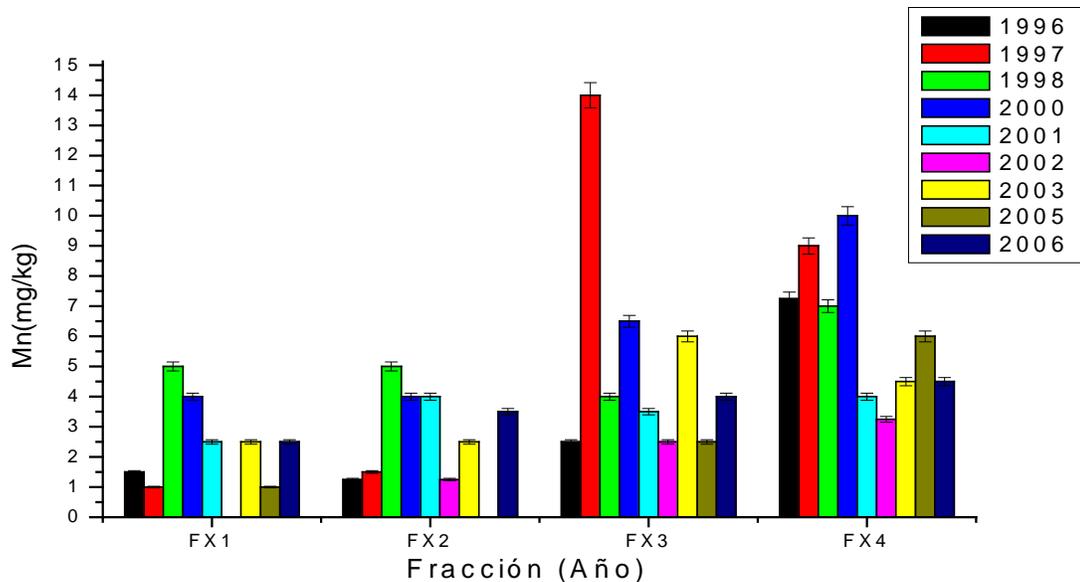


Figura 21. Asociación de Manganeso (Mn) hacia FX3 seguida de FX4 (materia orgánica) la mayor concentración fue de 14 mg/kg en 1997.

En la figura 21, se observa la principal asociación de Manganeso (Mn) hacia los óxidos de Fe/Mn y hacia la materia orgánica (FX4), así que esta poco disponible en el ecosistema ya que se encuentra adsorbido y formando complejos con los óxidos de Fe/Mn y con la materia orgánica, pero ya que en el suelo y el agua se pueden dar cambio en el pH y al tener un medio ácido este metal se vuelve disponible hacia el medio ambiente y afectaría la flora y fauna presente en el ecosistema. La concentración máxima en la muestra 5, asociada a los óxidos de Fe/Mn es de 14 mg/kg colectada en Tlamacas en 1997. La concentración máxima asociada a la materia orgánica es en la muestra 9, con una concentración máxima de 10 mg/kg muestra colectada en Amecameca en el año 2000.

17.5 Fraccionación de Cobre (Cu).

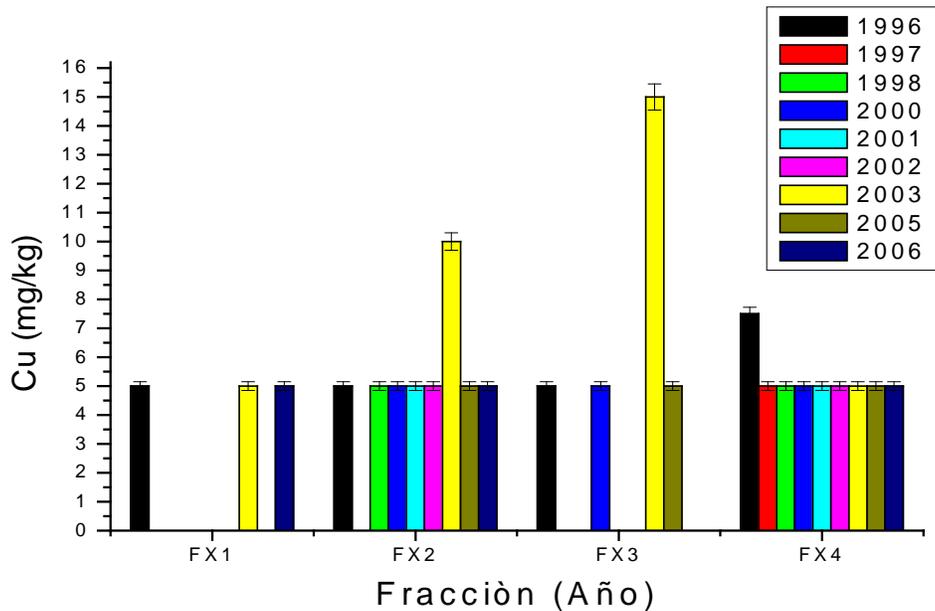


Figura 22. Asociación de Cobre (Cu) hacia cada una de las fracciones geoquímicas. El Cobre se encontró en mayor concentración en el año 2003 asociado a FX3 (Óxidos de Hierro y Manganeso).

En la figura 22, se observa la asociación de Cobre (Cu) hacia cada una de las fracciones geoquímicas. El cobre está presente en todos los años unido a la materia orgánica(FX4) formando complejos orgánicos en la última fracción geoquímica. Es una de las fracciones menos lábiles aunque existe la posibilidad de que pueda ser liberado hacia el agua por cambios en el pH del suelo. La segunda asociación importante de Cu es hacia los Carbonatos(FX2) en la cual se observa que está presente en todos los años es una fracción que puede ser disponible si desciende el pH volviéndose disponible para la flora y fauna del ecosistema,. La concentración máxima es de 15 mg/kg y está asociada a los óxidos de Fe/Mn en la muestra 17 colectada en Amecameca en el 2003.

18. CONCLUSIONES

-Las concentraciones de Pb, Cd, Zn, Mn y Cu dependen de las características de la erupción no de la distancia .

_Considerando La NOM-127-SSA1-2000, aplicada para evaluar el agua para uso y consumo humano, se observa que el Cadmio(Cd) y Manganeseo(Mn) rebasan los límites de concentración permitida por esta norma ambiental, si se mezclaran en la proporción utilizada para la extracción de metales solubles.

-Considerando la NOM-004-SEMARNAT-2002, aplicada a contaminación de suelos se observa que los valores de metales leídos para Pb, Cd, Zn, Mn y Cu son muy bajos así que al parecer no existe riesgo de contaminación del suelo por estos metales.

Con respecto a los resultados del fraccionamiento geoquímico se concluye lo siguiente:

-El Pb se asocia principalmente a los Carbonatos lo que lo convierte en un metal de riesgo ya que debido a su movilidad puede introducirse al agua y suelo a través de una disminución en el pH.

-El Zn, se asocia principalmente a la fracción intercambiable (FX1) así que es un metal disponible por lo que desde el punto de vista ambiental lo convierte en un metal peligroso en altas concentraciones, porque está soluble así que esta disponible para los organismos.

CONCLUSIONES

-Las concentraciones de Cd se encuentran ligeramente arriba de las mínimas detectables en todas las fracciones en los años 1996 y 1998 por lo que tiene una alta movilidad ambiental.

-El cobre está presente en todas las fracciones por lo que esta disponible para la flora y fauna del ecosistema en la fracción intercambiable (FX1) y en la fracción unida a carbonatos (FX2).

-El Mn se encontró asociado principalmente a los Óxidos de Fe y Mn y a la Materia orgánica formando complejos por lo que este elemento es menos móvil en el agua y suelo.

19.BIBLIOGRAFÍA.

Alloway. B.J. (1995). Heavy Metals in soils. Second edition. Blackie Academic and professional. Great Britain Pp.368.

Araña O y Ortiz R.(1984). Volcanología. Editorial Rueda. España. 510 Pág.

Armienta. M. A. y Segovia. N. (1993). Bases Geofísicas y Geoquímicas de la Vigilancia de Volcanes Activos: II Gases y Volátiles. Ciencia.44 (53-68).

CENAPRED, SEGOB y UNAM (2001). Las cenizas volcánicas del Popocatepetl y sus efectos para la aeronavegación e infraestructura aeroportuaria México 163 Pág.

Cervantes. C. y Moreno R. (1999) Contaminación ambiental por metales pesados: impacto en los seres vivos. México. AGT editor, S.A. 1999 . 420 Pág.

Fergusson E.J.(1989).The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects.Pergamon Press.Great Britain. 613 Pág.

Hawley (1993). Diccionario de química y de productos químicos. Ediciones Omega, S.A. España.1146 Pág.

Harris. C.(2001).Análisis químico cuantitativo. 2da edición. Editorial Reverté S.A. España. 981 Pág.

Kabata A. y Pendias H. (1992). Trace Elements in Soils and Plants. 2nd Edition . CRC Press.United States of America. 365 Pág.

Hernández E.,Lounejeva E., Morton O., y Armienta M.A.(1998). Manual de análisis de elementos traza por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Instituto de Geofísica e Instituto de Geología UNAM.

Iskandar I. K.(2001). Environmental restoration of metals- contaminated soils. CRC Press LLC. United States of America.303 Pag.

García A.(2002). Caracterización de suelos contaminados por metales pesados y arsénico aledaños al ría Guadamar.(Aznalcóllar-Sevilla, España).Tesis de Doctorado en Ciencias biológicas. 227 Pág.

Larcher (1977).Ecofisiología Vegetal. Ediciones Omega. España.305 Pág.

Macías V. y Capra Pedol (2005).Los volcanes y sus amenazas. Colección. La ciencia para todos; núm.210 del Fondo de Cultura Económica. México.157 Pág.

Merian,E.(1991).Metals and Their Compounds in the Environment: Occurrence,Análisis,and Biological Relevance.VCH Verlagsgesellschaft. Germany.1438 Pag.

Navarro, B y Navarro G. (2000). Química agrícola. El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal. Ediciones Mundi- Prensa. España.488 Pág.

BIBLIOGRAFIA

Pérez González (2005). Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados: Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación de gradientes de polución. Tesis de Doctorado en química. 378 Pág.

Reimann y Caritot (1998). Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer. Alemania. 385 Pág.

Sánchez. B.M.I. (2003). Determinación de metales pesados en suelos de medina del campo (Valladolid). Contenidos extraíbles, niveles fondo y de referencia. Tesis de doctorado en química. España. 298 Pág.

Seoanez Calvo M. (1999). Ingeniería del Medio Ambiente Aplica al medio natural continental. 2da edición. Ediciones Mundi- Prensa. España. 702 Pág.

Sistema Nacional de Protección Civil, Centro Nacional de Prevención de Desastres y la Universidad Nacional Autónoma de México. (1995). Volcán Popocatepetl Estudios Realizados Durante la Crisis de 1994-1995. México .339 Pág.

Skoog A, Holler J y Nieman A, (2001). Principios de Análisis Instrumental. 5ta edición. Editorial Mc.Graw.Hill. España. 1028 Pág.

Smichowski. P, Gómez. D, Rosa. S and Polla. G. (2003). Trace elements content in size- classified volcanic ashes as determined by inductively couple plasma-mass spectrometry. Elsevier 75(109-117).

Tessier, A., Campbell, P.G.C., y Binsson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry. 51(7), 844-851.

BIBLIOGRAFIA

Valek Valdés G(1999).Los volcanes. Edita el Consejo Nacional para la Cultura y las Artes. México. 63 pág.

Volke T, Velasco A y de la Rosa (2005). Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales y el Instituto Nacional de Ecología. México.141 Pág.

Zapata. C.A. y Galvan V.M.A. (2004). Manual Básico de Absorción Atómica para el manejo del equipo Spectraa 200 Marca Varian. Editado por la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza y la Universidad Nacional Autónoma de México.52 Pág.

(www.cenapred.unam.mx/cgi-bin/popo/album/ult.cgi. 03-October del 2007).

NOM-004-SEMARNAT-2002. Protección ambiental. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.

NOM-127-SSA1-2000, salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.