



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

METALES PESADOS E ISÓTOPOS DE C EN ANILLOS DE ÁRBOL: HERRAMIENTA PARA EVALUAR EL IMPACTO ANTROPOGÉNICO EN ZONAS METALÚRGICAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C A
P R E S E N T A:
MÓNICA LUCÍA RODRÍGUEZ ESTRADA



MÉXICO, D.F., enero de 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor:	Dr. Alain Marcel Quere Thorent
VOCAL:	Profesor:	Dr. José Luz González Chávez
SECRETARIO:	Profesora:	Dra. Laura Eugenia Beramendi OroSCO
1er. SUPLENTE:	Profesor:	Dr. Marcos Flores Álamo
2° SUPLENTE:	Profesor:	Dr. Ernesto Sánchez Mendoza

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO UNIVERSITARIO DE
RADIOCARBONO (INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM); LABORATORIO ICP-MS (INSTITUTO DE
GEOFÍSICA, UNAM)**

ASESOR DEL TEMA: DRA. LAURA EUGENIA BERAMENDI OROSCO

SUPERVISOR TÉCNICO: DR. FRANCISCO MARTÍN ROMERO

SUSTENTANTE: MÓNICA LUCÍA RODRÍGUEZ ESTRADA

Dedicatoria

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Química: a todos mis maestros y mis compañeros; de todos he aprendido algo.

A “Las Chicas” - Laura, Galia, Ofe y Liz: por su paciencia, sus explicaciones, por su apoyo en mis actividades extracurriculares; por permitirme formar parte de su grupo de investigación, por confirmarme que es posible ser feliz mientras se trabaja, que se pueden hacer las cosas en equipo y que siempre es posible sonreír. Mil gracias.

A Francisco por su asesoría y orientación.

A mi abuela Elvira y a mi mamá Efigenia: mis brazos y mis piernas son de ustedes.

A mis hermanos Jorge y Carmen, también a Pablo: ustedes caminan a mi lado todos los días.

A mi papá y a Jimena: siempre los tengo presentes.

A Fabiola “Dishes”, Rodrigo “Rock”, Arturo “Patás”, Emilio “Emiliovskito”: son los hermanos que encontré en la Fac; gracias por las disertaciones filosóficas, por los disparates, por los viajes, por seguir otros caminos que no sólo están compuestos de química, sino de imaginación, de reflexión, de convicción, de idealismo, de locura.

Compartamos este día y todos los que resten a nuestra existencia.

A Luis Barbosa, Ana Lilia Jiménez, Arturo Reséndiz “Bonito”, Iván Itzaé: gracias por los días divertidos, por hacer más leves las tareas, los trabajos en equipo y las prácticas.

A todas las chicas del equipo de voleibol femenino de PUMAS y a Claudio Torres: en estas páginas también están grabados sus nombres.

A Silvia y Mel: por seguir en estos rumbos. A Paty Villa. A Michelle: por estar siempre ahí.

A Iván: echca anozo huehca, nohuan in ohtzin tinehnemi.

Formo parte de todos ustedes; somos un gran árbol con muchas ramas con una historia que contar y que ver en los anillos que se han formado a lo largo de los años y que cada segundo se sigue escribiendo; alguien sabrá esa historia y conocerá el pasado para vivir el futuro.

Agradecimientos

- A mi tutora, la Dra. Laura Beramendi Orosco del Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR) de la UNAM, por su valiosa conducción en este trabajo de tesis, por sus explicaciones sobre todo lo referente a la teoría de los isótopos de carbono y metales en anillos de árboles.
- A la M. en C. Galia Hernández González del LUR, por brindarme su apoyo y asesoría en las técnicas para la determinación de ^{14}C y metales en las muestras de este estudio.
- A la Dra. Ofelia Morton Bermea y a la M. en C. Elizabeth Hernández Álvarez del Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica; por el apoyo en lo concerniente a los metales y el uso del ICP-MS, así como por el análisis de metales en las muestras de esta tesis.
- Al Dr. Francisco Martín Romero del Instituto de Geología; por la aportación de su valiosa experiencia, conocimiento e ideas sobre la zona de estudio y la presencia de metales en ella, así como por el apoyo logístico y financiero para llevar a cabo el muestreo.
- Al M. en C. Germán Calva, del Laboratorio de Contaminación Atmosférica de la FES Zaragoza; por su tiempo y paciencia para orientarme sobre el procedimiento de toma de muestra en los árboles y por la asesoría en el conteo de anillos.
- Al personal del Laboratorio Nacional de Dendrocronología del Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP; Gómez Palacios, Dgo., México); en especial al Dr. José Villanueva Díaz, por contestar todas mis dudas sobre dendrocronología y por la invaluable asesoría en la cronología del mezquite.
- Al Ing. Teodoro Hernández Treviño del Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) del Instituto de Geofísica; por las facilidades para usar los microscopios óptico y estereoscópico.
- Al Ing. Alfredo Rodríguez Manjarrez de la sección de Mecánica del Centro de Ciencias de la Atmósfera; por el apoyo en el proceso de adecuación de las muestras para el conteo de los anillos (corte y lijado de los núcleos y las rodajas, además de la elaboración de los portamuestras).
- Al laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables del LUGIS del Instituto de Geología; por la realización de los análisis de $\delta^{13}\text{C}$.
- Al personal del Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía; por permitirme usar el microondas para las digestiones ácidas.
- Al Instituto de Geología por la beca de tesista otorgada en el periodo enero-julio 2009.
- A los miembros del jurado examinador Dr. Alain Quere y Dr. José Luz González de la Facultad de Química, por sus valiosos comentarios y observaciones, los cuales ayudaron a mejorar este trabajo de tesis.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 Planteamiento del problema.....	3
1.2 Objetivos.....	5
1.3 Hipótesis del trabajo.....	6
2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Dendrocronología.....	7
2.1.1 Estructura de los anillos de crecimiento de árbol.....	8
2.2 Isótopos de Carbono.....	10
2.2.1 Radiocarbono.....	10
2.2.2 Efecto Suess.....	12
2.3 Metales pesados.....	16
2.4 Zona de estudio.....	20
2.4.1 Planta fundidora de Cobre: ubicación, historia y procesos.....	22
Cronología.....	22
3. METODOLOGÍA.....	24
3.1 Puntos de muestreo.....	24
3.2 Selección de metales a analizar.....	25
3.3 Selección de especies.....	26
3.4 Muestreo.....	27
3.5 Primera fase de laboratorio.....	28
3.5.1 Secado y pulido de núcleos.....	28
3.5.2 Conteo de anillos.....	28
3.6 Segunda fase de laboratorio.....	29
3.6.1 Determinación del $\Delta^{14}\text{C}$	29
3.6.1.1 Separación de anillos.....	29
3.6.1.2 Limpieza y molido.....	30
3.6.1.3 Síntesis de benceno.....	30
3.6.1.4 Análisis de ^{13}C	31
3.6.1.5 Análisis de ^{14}C	31
3.6.2 Análisis de metales por ICP-MS.....	33
3.6.2.1 Preparación de muestra.....	33
3.6.2.2 Determinación analítica.....	34
3.6.2.2.1 Digestión ácida.....	34
3.6.2.2.2 Análisis por ICP-MS.....	35
3.6.2.2.3 Cálculo de concentraciones.....	36

4. RESULTADOS.....	37
4.1 Conteo de anillos.....	37
4.2 Efecto Suess y emisiones de CO ₂	38
4.3 Metales en anillos de árbol.....	40
4.3.1 Comparación entre Fresnos (Fr).....	41
4.3.2 Comparación entre Mezquites (Mz).....	44
4.3.2.1 Factor de enriquecimiento: mezquites.....	47
4.3.3 Comparación entre especies.....	48
4.3.3.1 Morales.....	48
4.3.3.2 Jacarandas.....	49
4.3.4 Comparación de tendencias con la actividad metalúrgica.....	51
5. DISCUSIÓN.....	53
6. CONCLUSIONES.....	58
7. BIBLIOGRAFÍA.....	59
ANEXO I. CONTROL DE CALIDAD EN LA DETERMINACIÓN DE $\Delta^{14}\text{C}$ Y EFECTO SUESS LOCAL.....	68
ANEXO II. ESPECTROMETRÍA DE CENTELLEO LÍQUIDO (ECL).....	74
ANEXO III. CONTROL DE CALIDAD EN LA DETERMINACIÓN DE METALES POR ICP-MS.....	79
ANEXO IV. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS).....	86

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

En este proyecto de investigación se busca ampliar el conocimiento sobre el potencial de los anillos de árbol como indicadores del impacto antropogénico en el ambiente, producido por metales pesados y por la liberación a la atmósfera de CO₂. Hasta ahora en México no se han realizado trabajos que exploren al ¹⁴C como herramienta para estimar emisiones de CO₂, y por otro lado, los trabajos reportados respecto al análisis de metales pesados en anillos de árbol se concentran en pocas especies y en los bosques que rodean al Valle de México.

El análisis de ¹⁴C en anillos de crecimiento de árbol permite cuantificar las emisiones de CO₂ derivadas de la quema de combustibles fósiles en una región con actividad urbana e industrial. El petróleo no contiene ¹⁴C, por lo que el CO₂ emitido tras su combustión disminuye la relación ¹⁴C/¹²C atmosférica, misma que se ve reflejada en la composición isotópica de la madera. Este efecto de dilución del ¹⁴C es conocido como Efecto Suess local (Suess, 1955; Levin *et al*, 1989). El potencial del ¹⁴C para estimar el Efecto Suess tanto en muestras de aire como el derivado de anillos de crecimiento de árbol, ha sido explorado en diversos lugares de Europa, Asia y Estados Unidos (Levin *et al*, 1989; Rakowski *et al*, 2001; Miyihara *et al*, 2004; Rakowski *et al*, 2004; Hsueh *et al*, 2007); sin embargo, en México no se ha realizado ningún trabajo que reporte niveles modernos (siglo XX) de ¹⁴C en zonas con actividad urbana y/o industrial y solamente existe un trabajo de una zona limpia alejada de fuentes de CO₂ antropogénico (Beramendi *et al*, 2009).

Por otro lado, el análisis de metales pesados en secuencias de anillos de crecimiento de árbol fechadas por dendrocronología permite observar la variación de la contaminación a través del tiempo (Lepp, 1975; Punshon *et al*, 2003; Balouet *et al*, 2007; Cheng *et al*, 2007; Unterbrunner *et al*, 2007). Se han realizado pocos trabajos a este respecto en México. Uno de ellos reporta concentraciones de Pb en árboles del Desierto de los Leones (Watmough y Hutchinson, 1999). La investigación de Calva y colaboradores, del Laboratorio de Contaminación Atmosférica de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza de la UNAM, comprende el análisis de metales por PIXE (Emisión de Rayos X inducida por partículas, por sus siglas en inglés) en *Pinus*

hartwegii y en *Abies religiosa* de los alrededores del Valle de México (Calva-Vázquez *et al*, 2006) y también se han desarrollado tesis de licenciatura usando este método en árboles de la misma región (Correa-Galicia, 2006; Cruz-Muñoz, 2007; Hernández-Tapia, 2007).

México es un país con importante actividad minerometalúrgica; productor mundial de plata, celestita, sulfato de sodio, bismuto, cadmio, mercurio, barita, grafito, antimonio, arsénico, fluorita, plomo, zinc, molibdeno, feldespato, azufre, manganeso, sal, yeso y cobre. Desde tiempos de la Colonia se ha desarrollado la industria necesaria para beneficio de la producción de minerales, lo cual ha ocasionado cambios e impacto ambiental en las zonas donde se han realizado tales actividades.

En el caso de la zona de estudio, la Ciudad de San Luis Potosí alberga un complejo metalúrgico para beneficio de cobre y otros metales donde existe un impacto tanto por esta actividad como por la urbana e industrial, que se refleja en las emisiones a la atmósfera por la quema de combustibles fósiles y por la liberación de partículas con metales pesados.

Por lo anterior es importante conocer el impacto antropogénico de estos contaminantes en aire, suelo, agua y en la biota, ya que pueden ser dañinos para la salud de los organismos vivos. Es relevante reconstruir la historia de la deposición de los contaminantes con el fin de estudiar sus ciclos biogeoquímicos para poder evaluar las medidas preventivas, implementarlas y disminuir el impacto al medio ambiente.

Para poder cumplir con los objetivos planteados, el ^{14}C ha sido analizado por Espectrometría de Centelleo Líquido (ECL); se trata de un método radiométrico de análisis con buena estabilidad, lo que permite obtener resultados con una alta precisión para muestras modernas (mejor que AMS) (Bronk Ramsey, 2008), y con la otra ventaja sobre la Espectrometría de Aceleración de Masas (AMS) de que es un método más barato. Además al analizar muestras más grandes, la ECL limita tanto el efecto de cualquier contaminación como los problemas de representatividad de la muestra. Por todas estas razones es el método más adecuado cuando se tiene suficiente cantidad de muestra, a pesar de los largos tiempos de análisis (Anexo II).

Los metales pesados fueron determinados por el método de Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP- MS), ya que presenta varias

ventajas respecto a otras técnicas: bajos límites de detección, así como análisis multielemental usando las mismas curvas de calibración y materiales de referencia; rápida lectura de muestras, bajo costo por muestra, robustez del instrumento y preparación simple de la muestra (Marguá *et al*, 2006).

Las determinaciones, de ^{14}C y de metales fueron realizadas en el Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR) y Laboratorio de ICP-MS, respectivamente. Ambos laboratorios están ubicados dentro de la UNAM y cuentan con las metodologías y materiales adecuados para cumplir con el control de calidad en su ámbito; el buen desempeño de ambos laboratorios ha sido corroborado en ejercicios de intercalibración a nivel nacional e internacional, en los que han participado y participan continuamente.

1.2 Objetivos

General

- Evaluar el potencial de los anillos de crecimiento de árbol de fresno (*Fraxinus udhei*) y mezquite (*Prosopis juliflora*) en estudios de impacto antropogénico en una zona con actividad metalúrgica

Particulares

- Analizar la concentración de ^{14}C en anillos de árbol de San Luis Potosí por el método de ECL.
- Evaluar el Efecto Suess local a partir de la comparación entre el ^{14}C en anillos de crecimiento de árbol de la zona de estudio y los niveles reportados de ^{14}C para zonas aisladas de fuentes antropogénicas de CO_2 .
- Estimar la concentración de CO_2 de origen antropogénico en la zona de estudio.
- Determinar el patrón de variación de contaminación por metales pesados (Cd, Cu, Pb y Zn) en anillos de árbol por el método de ICP- MS.
- Relacionar cualitativamente el patrón de variación de las concentraciones de dichos metales con la actividad metalúrgica de la zona.

1.3 Hipótesis del trabajo

El $\Delta^{14}\text{C}^1$ en los anillos de árbol será menor que el reportado para una zona limpia y se observará el Efecto Suess local.

Los anillos de árbol presentarán cambios en las concentraciones de Cd, Cu, Pb y Zn a través del tiempo de acuerdo con la actividad metalúrgica de la zona de estudio.

¹ $\Delta^{14}\text{C}$ (delta ¹⁴C) corresponde a la relación ¹⁴C/¹²C

2. MARCO TEÓRICO

Existen numerosas publicaciones donde se reporta que los anillos de crecimiento de árbol sirven como bioindicadores de las condiciones en las que se han desarrollado y por lo tanto reflejan las condiciones fisicoquímicas y ambientales en las que se formó el anillo – éste es el fundamento de la dendroquímica (Amato, 1998 en Patrick y Farmer, 2006). Esto es posible gracias a que en zonas donde las estaciones del año están bien definidas, los árboles generan anillos de crecimiento anual.

La calidad y precisión del registro contenido en este tipo de materiales depende de algunos factores, incluyendo el nivel de acumulación del analito de interés en el medio ambiente, la velocidad de formación o crecimiento del árbol, la estabilidad después de la deposición del contaminante y la exactitud del fechado. La comparación y combinación de estos datos, en conjunción con los cambios estimados de las emisiones a partir de registros de la historia urbana o industrial, provee información de cómo las actividades antropogénicas han alterado los ciclos naturales biogeoquímicos e incrementado las descargas tóxicas al ambiente (Nriagu, 1996 en Bellis *et al*, 2002).

A continuación se desarrollan los conceptos mínimos que deben conocerse para entender el fundamento de la dendroquímica

2.1 Dendrocronología

Es el conocimiento o estudio de la edad de los árboles (Fritts, 1976 en Villanueva-Díaz *et al*, 2004a); analiza el patrón de crecimiento de los anillos anuales para poder determinar la edad del árbol. Debido a que su crecimiento está afectado por las condiciones ambientales del entorno, al analizar los patrones de dicho crecimiento se pueden conocer algunas condiciones del medio ambiente en el año correspondiente a la formación de cada anillo. Se pueden realizar reconstrucciones de: variaciones de temperatura y precipitación, de eventos meteorológicos como El Niño/Oscilación del Sur (ENSO por sus siglas en inglés), plagas e incendios (Villanueva-Díaz *et al*, 2004a). La variación de isótopos de C en la madera también refleja la concentración y composición isotópica del CO₂ atmosférico, y las mismas variables ambientales que es posible reconstruir a partir del ancho de anillos, con la ventaja de que se obtienen buenas correlaciones entre los factores ambientales y la composición isotópica de C analizando menos árboles (Robertson *et al*, 1997).

También se pueden observar en los anillos de manera indirecta, eventos antropogénicos como el aumento de la concentración de CO₂ de origen antropogénico en el aire (Rakowski *et al*, 2005; Pazdur *et al*, 2007; Levin *et al*, 2008) así como la contaminación por metales pesados en suelo, aire y agua (Schaumloffel *et al*, 1998; Bellis *et al*, 2002, Cheng *et al*, 2007, Lageard *et.al.*, 2008).

Para que una especie tenga potencial dendrocronológico debe cumplir con los requisitos básicos de la dendrocronología:

- El árbol debe generar sólo un anillo anual – uno para cada estación de crecimiento.
- Sólo un factor medioambiental debe dominar y limitar el crecimiento – por ejemplo, la precipitación; los anillos anuales reflejan la variación de las lluvias en el ancho del crecimiento ya que la intensidad varía año con año.
- La variable ambiental limitante debe ser la misma sobre un área geográfica extensa.

Los árboles se distribuyen ampliamente, son fáciles de muestrear y los anillos se pueden fechar fácilmente, proporcionando la posibilidad de generar cronologías. En México se han hecho en varias regiones del país para el ahuehuete (*Taxodium mucronatum*), abeto de Douglas (*Pseudotsuga menziesii*), pino (*Pinus montezumae*) y mezquite (*Prosopis*); todas estas especies tienen un enorme potencial dendroquímico (Villanueva *et al*, 2004b).

2.1.1 Estructura de los anillos de crecimiento de árbol

El árbol vivo incrementa el diámetro de su tronco por el desarrollo de un tejido celular llamado cambium. Este tejido se encuentra debajo de la corteza y sus células se dividen hacia la parte interna del tronco para formar el xilema o madera (Figura 1). En los árboles vivos la mayor parte del tronco está constituido por células muertas, aún cuando éstas funcionan como conductoras de soluciones (Hernández-Tapia, 2007).

En las gimnospermas (plantas que no producen flores) como las coníferas, los crecimientos están dominados por traqueidas – células orientadas verticalmente con paredes celulares relativamente lignificadas. Estas células anchas forman la

madera temprana (madera de primavera), de constitución porosa, con baja densidad y tonalidad brillante. En alguna sección de la parte media del anillo, las traqueidas se tornan planas, con paredes gruesas y dan lugar a la madera tardía (madera de verano) de tonalidad más oscura. La transición entre madera temprana y tardía puede ser gradual en algunas especies y abrupta en otras (Villanueva-Díaz *et al*, 2004a).

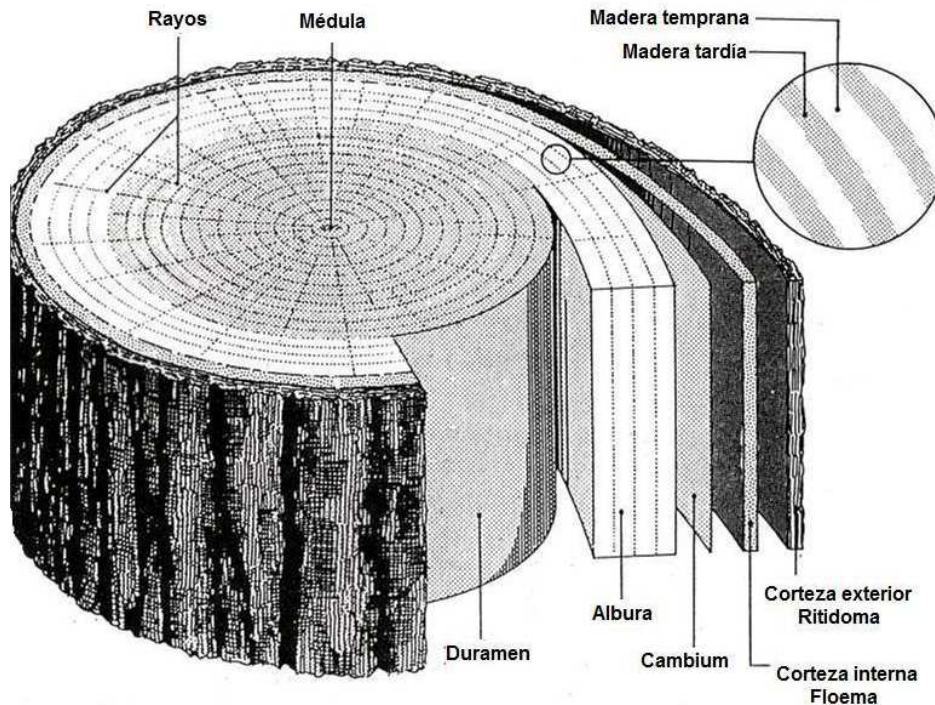


Figura 1. Estructura de la madera. Fuente: modificado de Grissino-Mayer H.D., 2009

La madera de las angiospermas (plantas que sí producen flores) puede ser de constitución porosa o difusa. En árboles de los géneros *Ulnes*, *Fraxinus* y *Quercus*, los vasos en la madera temprana son más anchos que los de la madera tardía, lo que facilita la definición del anillo anual (Villanueva *et al*, 2004a).

La albura está constituida por células vivas del árbol y se aprecia en la parte exterior de la rodaja por sus pigmentos claros; la parte interna es el duramen, que es de color más oscuro a causa de las sustancias producidas por las células del parénquima al morir; contiene hidratos de carbono, polisacáridos, alcaloides y taninos, que al oxidarse le dan su característico color oscuro; es menos permeable a líquidos y gases que la albura. En algunas especies no se distingue entre una y otra madera (Hernández-Tapia, 2007).

Es posible que el árbol produzca *anillos perdidos* pues la geometría del árbol no es simétrica, menos cuando se va haciendo más viejo – ya que debe cubrir una amplia superficie cada vez mayor año con año; también cuando las condiciones climáticas son muy secas los anillos pueden ser muy delgados, lo cual dificulta su identificación.

También existen los *anillos falsos*, que pueden generarse cuando, por ejemplo, hay una variación en el clima – que no corresponde a la estación – y que provoca que el árbol comience a generar la madera correspondiente a dichas condiciones, dejando una marca que puede confundirse con un anillo.

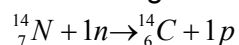
Respecto a los elementos que un árbol requiere para su crecimiento, se encuentran los *nutrientes inorgánicos* esenciales: N, P, K, Ca, Mg, Fe y S – llamados elementos mayores -; los micronutrientes: Mn, B, Cu, Mo y Zn; y los no esenciales: Al, As, Cd, Cr, Pb, Ni, Si, Sr y Ba (Vimmerstedt y McClenahen, 1995 en Cantin, 2003). Entre los contaminantes predominantes se encuentran Be, F, Cr, Ni, Zn, As, Cd, Hg y Pb (Cantin, 2003).

2.2 Isótopos de Carbono

El carbono tiene tres isótopos: ^{12}C cuya abundancia es del 98.89 % y sirve de patrón para la escala de masas atómicas; ^{13}C que por sus propiedades de spin nuclear se usa en estudios de resonancia magnética nuclear (RMN); también para estudios paleoclimáticos y para ver los efectos de altas concentraciones de CO_2 en el crecimiento de los árboles (Savard *et al*, 2004), su abundancia natural es de 1.1 %; y finalmente el ^{14}C , isótopo radiactivo que tiene una abundancia relativa al ^{12}C de $1 \cdot 10^{-12}$, conocido por su utilidad para fechar materiales de origen arqueológico y geológico. Dada la importancia del ^{14}C en esta investigación, se enfocará la atención en el fundamento de su estudio.

2.2.1 Radiocarbono (^{14}C)

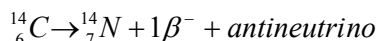
El ^{14}C es producido de manera natural en las altas capas de la atmósfera por el bombardeo de átomos de nitrógeno con neutrones generados por los rayos cósmicos, principalmente de acuerdo a la siguiente reacción:



El ^{14}C reacciona con el oxígeno para formar $^{14}\text{CO}_2$, que baja a la troposfera y se mezcla con el $^{12}\text{CO}_2$ y el $^{13}\text{CO}_2$, que luego entran a la biosfera por medio de la fotosíntesis y por absorción en los océanos.

El ^{14}C también se produce como resultado de la reacción entre los neutrones generados durante los ensayos nucleares y el nitrógeno del aire.

Al contar con 6 protones y 8 neutrones en el núcleo, el ^{14}C es inestable y decae emitiendo una partícula beta (β), así el ^{14}C se transforma en ^{14}N que es un átomo estable. Este proceso ocurre con una vida media de $5,730 \pm 40$ años (Godwin, 1962).



La concentración atmosférica del ^{14}C se mantuvo relativamente constante a lo largo de los últimos 50 000 años, con variaciones del orden de $\pm 3 \text{ ‰}$ (Suess, 1986); sin embargo, desde la expansión de la Revolución Industrial a finales del siglo XIX, los niveles naturales de ^{14}C comenzaron a reflejar la actividad humana. Por un lado disminuyó $\sim 20 \text{ ‰}$ por el aumento de emisiones de CO_2 derivado de combustibles fósiles, notorio desde 1890 (Stuiver y Quay en Pawelczyk y Pazdur, 2004). Por el otro lado, aumentó $\sim 1 \text{ 000 ‰}$ por los ensayos nucleares a cielo abierto en la década de 1950 y principios de la década de los sesenta (denominado ^{14}C post-bomba); y desde 1963, a partir de la firma de la prohibición de los ensayos nucleares, comenzó a disminuir lentamente por intercambio de carbono con otros reservorios (principalmente los océanos) y por el aumento en la quema de combustibles fósiles desde la década de 1970 (Hua y Barbetti, 2004; Figura 2).

Los cambios de ^{14}C atmosférico registrados durante la segunda mitad del siglo XX no se dieron de manera homogénea en todo el planeta - varían con la latitud y la longitud (Nydal y Lovseth, 1996). Esto se hizo evidente a raíz de programas de monitoreo de $^{14}\text{CO}_2$ atmosférico y de reconstrucciones a partir de anillos de crecimiento de árbol. La distribución heterogénea del ^{14}C es resultado por un lado, de que la mayoría de los ensayos nucleares se realizaron en el Hemisferio Norte y de que su distribución está dominada por la circulación atmosférica (Hua y Barbetti, 2004).

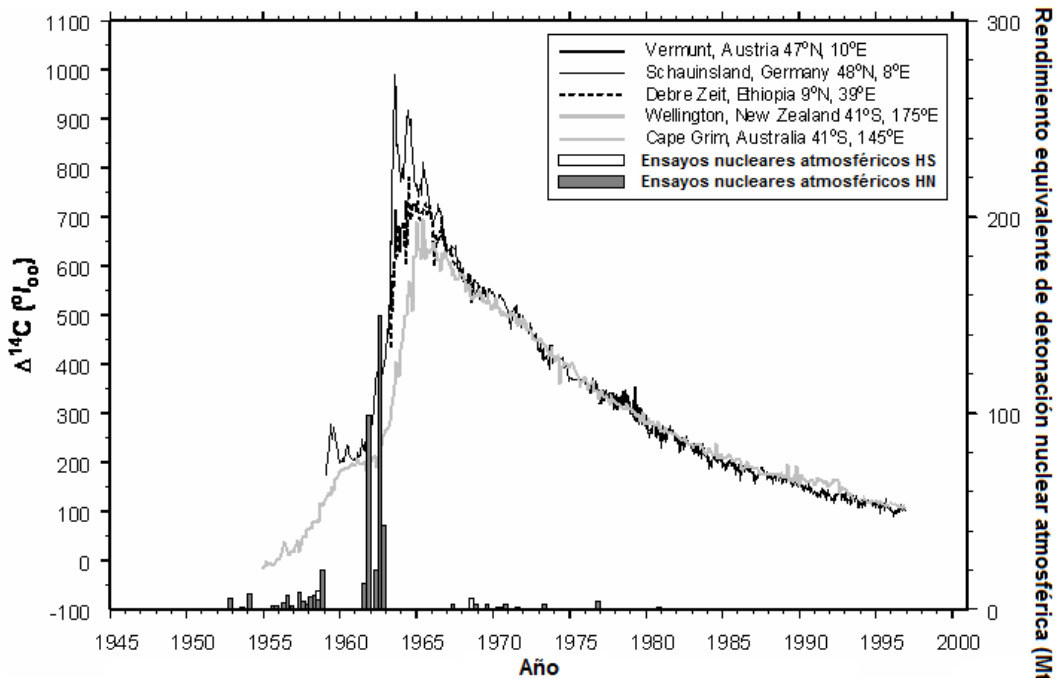


Figura 2. ^{14}C atmosférico de los últimos 50 años y la magnitud de las detonaciones nucleares. Las líneas representan los datos de ^{14}C atmosférico; las barras representan la magnitud de las detonaciones nucleares. Fuente: modificado de Hua y Barbetti, 2004.

Además, en las zonas con alta densidad de actividad urbana e industrial, se tiene menos ^{14}C que en zonas “limpias” ubicadas en la misma latitud debido al aporte de CO_2 libre de ^{14}C por la quema de combustibles fósiles; esta dilución del ^{14}C es conocida como Efecto Suess.

2.2.2 Efecto Suess

En 1955 Hans Suess reportó este Efecto, que es un decremento global de la proporción $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, en el CO_2 atmosférico encontrado en material vegetal crecido a finales del siglo XIX (Suess, 1955; Levin, 1989); la relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ se denomina como $\Delta^{14}\text{C}$ (delta ^{14}C). Como ya se mencionó, la razón de esta “dilución” de ^{14}C en la madera y en el CO_2 atmosférico, respectivamente, es la emisión de CO_2 proveniente de combustibles fósiles – libres de ^{14}C – a la atmósfera, lo cual también ha provocado un incremento considerable en la concentración de CO_2 atmosférico, incluso en un 80 % entre 1970 y 2004 (IPCC, 2007), y por ende han habido cambios en la composición isotópica del carbono en el aire y otros reservorios de este elemento (Rakowski *et al*, 2001).

Los cambios antropogénicos en la concentración de radiocarbono han sido causados por varios factores (Pawelczyk y Pazdur, 2004):

- Incremento significativo de la quema de combustibles fósiles.
- Rápido incremento en la concentración de ^{14}C a causa de ensayos nucleares a cielo abierto durante las décadas de 1950 y 1960.
- Producción de ^{14}C a causa de reactores nucleares y actividad de plantas reprocesadoras de combustible nuclear.
- Liberación y producción de ^{14}C durante una falla de sistema nuclear (por ejemplo los accidentes en las plantas de Three Mile Island en 1979 y Chernobyl en 1986).

El Efecto Suess tiene carácter global como consecuencia de la mezcla de las masas de aire en la atmósfera y del intercambio de carbono entre los hemisferios norte y sur. Es imposible estimar este Efecto a nivel global a partir de mediciones de ^{14}C en la atmósfera y en la biosfera y sólo se puede realizar con modelos matemáticos que consideren el intercambio de carbono entre reservorios (Oeschger *et al*, 1975; Siegenthaler y Oeschger, 1987 en Pawelczyk y Pazdur, 2004).

Sin embargo, es posible determinar el Efecto Suess local en áreas contaminadas donde existen muchas fuentes emisoras de CO_2 de origen fósil (petróleo, carbón, gas natural) en regiones donde, por sus condiciones climáticas y características propias del sitio, la masa de aire tiene dificultad para mezclarse e intercambiarse (Rakowski *et al*, 2001).

Entonces, dada la gran cantidad de ^{14}C antropogénico producido entre 1950 y 1963 y su disminución gradual, es posible determinar su variación con una alta resolución (Rakowski *et al*, 2001, Rakowski *et al*, 2004). Con el tratamiento matemático adecuado se puede determinar la aportación antropogénica de CO_2 derivado de la quema de combustibles fósiles, al total del CO_2 atmosférico, sobre todo en grandes urbes y en zonas industriales.

La magnitud del efecto Suess local se expresa por el parámetro ^{14}S (Awskiuk y Pazdur, 1986) definido como:

$$^{14}\text{S} = \frac{\Delta^{14}\text{C} - \Delta^{14}\text{C}_0}{1000 + \Delta^{14}\text{C}_0} 100\% \dots (1)$$

Donde $\Delta^{14}\text{C}$ es la concentración de ^{14}C medida en una muestra y $\Delta^{14}\text{C}_0$ es la concentración de ^{14}C correspondiente al “aire limpio” (ver Sección 3.6.1.5). Ya que

el término $\Delta^{14}C_0$ es mayor que $\Delta^{14}C$ en caso de existir dilución de ^{14}C , ^{14}S será negativo.

El valor de la concentración de CO_2 atmosférico es la suma de dos componentes:

$$CO_{2obs} = CO_{2fondo} + CO_{2fósil}$$

Donde CO_{2obs} es la concentración de este gas en la atmósfera del lugar en cuestión, CO_{2fondo} es la del “aire limpio” y $CO_{2fósil}$ es la aportación por la quema de combustibles fósiles. Entonces si se tienen los registros de la concentración total de CO_2 atmosférico a lo largo del tiempo, se puede estimar cuánto proviene de la quema de combustibles fósiles con la siguiente ecuación (Rakowski *et al*, 2008):

$$C_{fósil} = C_{fondo} \left[\frac{\Delta^{14}C_{fondo} - \Delta^{14}C}{\Delta^{14}C_{fondo} + 1000} \right] \dots (2)$$

El término C_{fondo} es la concentración de CO_2 en el “aire limpio” en (ppmv), $\Delta^{14}C_{fondo}$ es la concentración de radiocarbono en el “aire limpio” (‰) y $\Delta^{14}C$ es la concentración de radiocarbono en el área de estudio (‰).

Por un lado, la observación sistemática directa desde 1958 en una red de monitoreo, que incluye desde el Ártico hasta el Mauna Loa¹ y Nueva Zelanda (Keeling *et al*, 2001) y el análisis de las inclusiones de aire en las capas de hielo de la Antártida (Etheridge *et al*, 1996), muestran un continuo incremento de CO_2 en la concentración del aire a nivel global. Del periodo de 1000-1800, esta concentración estaba a un nivel constante de 280 ppm y de 1800-2000 aumentó cerca de 80 ppm (Keeling *et al*, 1989 y Levin y Hesshaimer, 2000 en Pawelczyk y Pazdur 2004).

Por otro lado, se ha captado el CO_2 atmosférico en soluciones alcalinas (Awwsiuk y Pazdur, 1986; Povinec *et al*, 1986; Levin, 1989, etc.) hasta con una resolución quincenal principalmente en países como Polonia, Eslovaquia, Noruega, Alemania, Suiza, Austria, Etiopía, Senegal, Australia y Nueva Zelanda, entre otros; así ha sido posible observar, al comparar el registro de una zona limpia con una zona urbana, que durante el invierno la contribución por combustibles fósiles puede ser hasta del 100 ‰ y es considerablemente menor durante el verano, aunado a los movimientos atmosféricos propios del lugar, variables con las que también se relaciona el $\Delta^{14}C$ (Awwsiuk y Pazdur, 1986).

¹ Uno de los volcanes de las Islas Hawaianas

Cuando no existen registros de las concentraciones de $^{14}\text{CO}_2$ atmosférico, como es el caso de México, el $\Delta^{14}\text{C}$ del material vegetal puede ser usado como proxy², pues la composición isotópica del carbono depende del CO_2 asimilado durante la fotosíntesis.

Si se usa este último proxy, se debe considerar el fraccionamiento isotópico, ya que la composición isotópica de los elementos de un compuesto es variable debido al fraccionamiento de sus isótopos en distintos procesos físicos y químicos que tienen lugar en la naturaleza; en general, este fenómeno se debe a ligeras variaciones en las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los isótopos y es proporcional a la diferencia de sus masas (Caballero, 1989; Luyo, 1995).

Entonces se calcula un factor que considera la diferencia entre la $\delta^{13}\text{C}$ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) medida y la esperada, y que el fraccionamiento de ^{14}C es 2 veces el de ^{13}C (ver Sección 3.6.1.5).

Entre las especies de árbol que se han analizado en este tipo de estudios se encuentran: el roble (*Quercus*), abeto (*Abies*), pinos (*Pinus*), álamo (*Populus*), ciprés (*Cupressus*). Se prefiere a los pinos (coníferas) ya que su periodo vegetativo es mayor que para el caso de los árboles de hoja caduca; el ciclo de asimilación de las coníferas comienza antes y esto permite registrar el descenso de la concentración de ^{14}C a causa de cambios estacionales de la emisión de CO_2 causadas por la quema de combustibles fósiles (Rakowski, 2001).

La determinación del Efecto Suess local es importante en investigaciones sobre los niveles de contaminación atmosférica, migración de masas de aire y dispersión de la contaminación (Levin y Hesshaimer, 2000 en Pawelczyk y Pazdur, 2004), además, permite estimar las emisiones de CO_2 de origen fósil en la zona de estudio, lo cual puede contribuir al desarrollo del inventario de emisiones de gases de efecto invernadero, punto importante dentro del marco del Protocolo de Kyoto. También puede ser útil para planear el manejo de recursos forestales y para fechar muestras modernas.

² Proxy es un registro ambiental natural utilizado por los paleoclimatólogos para inferir las condiciones climáticas pasadas, a falta de registros instrumentales del tiempo y del clima.

2.3 Metales pesados

Las actividades humanas han propiciado que se incremente dramáticamente la cantidad de metales en los ecosistemas (Nriagu, 1994; Ayräs y Kashulina, 2000; y Renberg *et al*, 2000 en Aznar *et al*, 2008). La minería, la metalurgia, la quema de combustibles fósiles y el desequilibrio provocado en los ecosistemas, causan contaminación que afecta a los organismos relacionados con dichos sistemas, incluyendo a los seres humanos.

Los metales no son biodegradables y se acumulan en la naturaleza. Las elevadas emisiones y su deposición pueden provocar enriquecimiento anómalo, causando contaminación por metales en la superficie terrestre. Esta prolongada presencia, especialmente en un ambiente urbano y su proximidad a la población humana puede amplificar significativamente la exposición de los habitantes a los metales vía inhalación, ingestión y contacto dérmico (Calderón *et al*, 2001; Mielke y Reagan, 1998; Boyd *et al*, 1999 y Mielke *et al*, 1999 en Wong *et al*, 2006). La exposición del hombre a los metales puede causar cáncer de pulmón, enfermedades crónicas de las vías respiratorias y del aparato digestivo. Por ello es importante identificar los mecanismos de movilización, dispersión, deposición y distribución de los metales y metaloides potencialmente tóxicos en los ecosistemas urbanos (Aznar *et al*, 2008), para poder evaluar los riesgos asociados con la presencia y liberación de estos contaminantes.

Entre estos metales están los no esenciales, como Cd y Pb que pueden ser tóxicos a niveles traza, y los elementos biológicamente esenciales como Cu y Zn, que pueden causar efectos tóxicos a elevadas concentraciones (Coby *et. al.*, 2006). Además de los anteriores, otros metales tóxicos y potencialmente tóxicos como Ni y Zn son evaluados frecuentemente, debido a que, por su elevado uso comercial, son los que más se emiten al ambiente y tienen efectos tóxicos en humanos que se exponen prolongadamente a ellos. Los metales que están regulados por organismos internacionales y nacionales (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos - EPA por sus siglas en inglés; en México, la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales - SEMARNAT - y la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente – PROFEPA) son: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, Mo, Ni, V y Zn (Coby *et al*, 2006).

En las urbes, los metales traza son emitidos a la atmósfera, principalmente por diversas fuentes antropogénicas – relacionadas con el tránsito vehicular

(quema de combustibles fósiles, desgaste de autopartes, emisión por aceites de motor), disposición de residuos municipales (incineración y rellenos sanitarios), corrosión de materiales de construcción y actividades industriales – sobre todo cuando las refinerías y fundidoras están cerca o dentro de las urbes. La dispersión y distribución de los metales depende del tamaño de las partículas y de las propiedades superficiales del sustrato donde se depositen; también depende del viento, la lluvia y del desgaste del suelo (Nriagu y Pacyna, 1988; Kubin y Lippo, 1996; Vesper y White, 2003 y Wong *et al*, 2003 en Wong *et al*, 2006).

Cuando no está disponible el monitoreo instrumental directo, es posible reconstruir la dispersión y distribución de los metales en el ambiente a partir de registros proxies como los anillos de crecimiento de árbol, que han permitido monitorear estos cambios en el ambiente, ocurridos desde la Revolución Industrial y durante el siglo XX en particular (Bukata y Kyser, 2008).

Sin embargo, el uso de los anillos anuales como monitores históricos ha probado ser controversial, ya que no es claro si los cambios en las concentraciones de elementos traza reflejan con exactitud los cambios relativos en el ambiente (Hagemeyer, 1993 y Nabais *et al*, 2001 en Bellis, 2002).

No todas las especies de árbol son adecuadas para estudios dendroquímicos debido a problemas asociados con tendencias radiales naturales en la concentración de los elementos, picos en la concentración en el límite entre albura y duramen y lo más importante en términos del monitoreo histórico, el movimiento natural de los elementos entre anillos (Cutter y Guyette, 1993 y Watmough, 1997 en Watmough y Hutchinson, 1999). La conclusión general ha sido que cada especie necesita ser evaluada individualmente (Witte *et al*, 2004).

Para que las concentraciones de los elementos en los anillos de árbol sean proxies efectivos de la biodisponibilidad elemental, los árboles deben ser monitores pasivos (Bukata y Kyser, 2008). La movilidad entre anillos de crecimiento debe ser mínima y la concentración en los anillos debe ser proporcional a la biodisponibilidad (Momoshima *et al*, 1995 y Watmough, 1997 en Bukata y Kyser 2008), lo cual no siempre es el caso (Watmough y Hutchinson, 2002). Se ha observado que los patrones de distribución radial de los elementos traza en los tallos de árbol de algunas especies está influidos por la localización de la frontera entre albura y duramen, pues el transporte radial activo de elementos se restringe a las células vivas de la albura (Nabais *et al*, 1999).

Es importante recalcar que la absorción y acumulación de los metales desde el suelo hasta los anillos depende de la especie de árbol, pH del suelo, roca parental y tipo de suelo, de la solubilidad y forma del contaminante y de la composición química de la lluvia (Watmough, 1999). Se ha propuesto que existe un retraso sustancial en el tiempo entre la deposición del metal y la toma por parte del árbol dependiendo de la velocidad de migración desde el suelo hasta donde están las raíces (Bellis *et al*, 2002; Momoshima y Bondietti, 1990; Watmough, 1999 en Patrick y Farmer, 2006). Si la ruta que domina la entrada de metales al árbol es por las raíces puede resultar cuestionable que las concentraciones encontradas en los anillos de árbol reflejen cambios rápidos en los niveles de deposición atmosférica pues el humus puede actuar como buffer y retrasar la biodisponibilidad para el árbol (Patrick y Farmer, 2006; Wang y Gaboury, 1997 en Aznar *et al*, 2008).

Las plantas también pueden tomar los metales directamente de la atmósfera. Algunos de los contaminantes que están en el aire se depositan en las superficies de las hojas y pueden absorberse a través de ellas y traslocarse a partes que no están expuestas; la acumulación dependerá del tipo de metal y de la especie de la planta (Bi *et al*, 2009).

Para comparar las concentraciones analizadas en el sitio y entre sitios, algunos estudios han mostrado que cuando existen diferencias marcadas entre zonas, el análisis de tres árboles es suficiente para identificar diferencias en las concentraciones entre lugares (Watmough y Hutchinson, 1999).

Entre los métodos utilizados para determinar las concentraciones de metales, se encuentra la ablación por láser-espectrometría de masas con fuente ICP (LA-ICPMS). Con este método aplicado en Picea de Engelmann (*Picea engelmannii*), se observó que el Fe, Zn y Cd pueden ser buenos indicadores de actividad minera en el pasado, no así el caso de Mn, Cu, Pb y Sr (Witte *et al*, 2004). Con el mismo método aplicado en Pino Corsiquiano (*Pinus nigra ssp. laricio*) Watt *et al* (2007) concluyeron que no puede usarse como biomonitor de la actividad volcánica del Monte Etna en Sicilia ya que no se encontró correlación entre los patrones dendroquímicos de los cationes volcanogénicos (As, Cd, Cu y Pb) y la actividad volcánica.

Calva *et al*, (2006) analizaron mediante PIXE-RBS núcleos de árbol de *Pinus montezumae* y de *Abies Religiosa* del Parque Nacional del Chico y del Desierto de los Leones, en México. Concluyeron que algunas tendencias (Fe y Zn) se pueden

asociar con la actividad volcánica y la variación en las concentraciones de los elementos metálicos se puede relacionar con la actividad minera.

Otro método utilizado es la espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS por sus siglas en inglés); Orlandi *et al*, (2002) estudiaron a *Larix decidua*, que resultó ser un potencial trazador biogeoquímico de metales pesados.

En otros trabajos, por ejemplo Watmough (1999) reporta para árboles de maple un incremento en las concentraciones de Cd, Pb, Cu, y Zn desde los anillos más viejos hacia los más recientes. El Pb y el Cu correlacionan bien con los patrones de contaminación históricos, pero la distribución radial de Cd y Zn muestran evidencia de traslocación lateral.

Bukata y Kyser (2008) encontraron que los anillos de árbol que están en suelos con bajo pH tienen mayor concentración de Pb que los árboles que crecen en suelos con pH más alto, independientemente de la concentración del lixiviado. Se sabe que el Pb es difícilmente tomado del suelo hacia las plantas, incluso si se encuentra en altas concentraciones, dada su baja solubilidad y las fuertes interacciones con las partículas del suelo (Clemens, 2006 en Bi *et al*, 2009).

Los oyameles del Desierto de los Leones registran incrementos en las concentraciones tanto de Pb como de Cd (Watmough y Hutchinson) que reflejan el aumento del parque vehicular de la Ciudad de México. En otra zona en Inglaterra (Watmough y Hutchinson, 1996) observaron que los picos en la concentración de los metales pueden deberse a la movilización rápida a larga escala provocada por la disminución en el pH de la lluvia. Las concentraciones de Ni y Cu tienden a incrementar hacia los anillos recién formados, sugiriendo que estas tendencias son naturales.

En otras investigaciones se han modelado algunas variables relacionadas con la actividad antropogénica, por ejemplo Aznar *et al* (2008) combinaron dendroquímica, con análisis de suelo y realizaron un modelo de dispersión para calcular la expansión y regresión de la contaminación a través del tiempo por las emisiones de una fundidora. Observaron que la concentración de Pb disminuía conforme se alejaba de la fuente emisora y un retraso de 15 años entre el registro en los anillos y la actividad metalúrgica.

Ahora bien, si las concentraciones en el suelo de un metal no varían mucho con el tiempo (por ejemplo, los suelos de serpentina, ricos en Ni, Cr y Co), y el ancho de los anillos no cambia, se espera que las concentraciones sean más o

menos las mismas; sin embargo hay árboles que no conservan esta relación, por lo que el efecto de dilución de los metales por producción de madera (si un anillo es ancho o delgado) no explica los patrones radiales en esta especie (Nabais *et al*, 1999); es decir que la variación en la concentración de los metales es independiente de la cantidad de madera formada. Por esta razón, en casi toda la literatura consultada para esta investigación, la concentración del metal se reporta directamente en función del año o del periodo analizado (masa de metal/masa de madera).

Una de las aplicaciones de este tipo de investigaciones es identificar especies acumuladoras de metales para usarlas como fitoextractoras en zonas contaminadas, como es el caso de géneros como *Salix* y *Populus* que acumulan grandes cantidades de Cd y de Zn en las hojas (Unterbrunner *et al*, 2007); otra, como ya se ha mencionado, es la de estudiar los ciclos biogeoquímicos de los metales y reconstruir los eventos por contaminación antropogénica.

Para poder analizar los metales en los anillos, se extraen núcleos de los árboles; este método tiene la desventaja de que la muestra que se obtiene es muy pequeña, y se tienen que agrupar los anillos en segmentos de 5 ó 10 años (Schaumloffel *et al*, 1998; Patrick y Farmer, 2006) lo cual reduce la resolución del análisis y no permite detectar cambios en el corto plazo (Watmough, 1996). Cuando se cuenta con suficiente muestra se han podido analizar anillos anuales, a pesar del tiempo que lleva preparar las muestras (Pearson *et al*, 2006). En el mejor de los casos se analizan los anillos anuales de rodajas de árboles caídos o recientemente talados.

Entre los géneros de árboles en los que se han analizado metales pesados están tanto gimnospermas como angiospermas: sauce (*Salix*), pino (*Picea*), álamo (*Populus*), roble (*Quercus*), enebro (*Juniperus*), abeto (*Abies*), alerce (*Larix*), almez (*Celtis*), sicomoro, maple (*Acer*), etc.

2.4 Zona de estudio

Se localiza dentro de la Ciudad de San Luis Potosí (SLP) y corresponde al área de influencia de la planta fundidora de cobre (Figura 3; Sección 3.1), ubicada en la Colonia Morales (22°10' Norte 101°00' Oeste; 1,860 m.s.n.m.).

El clima de la zona es seco templado, con una precipitación anual de 372.9 mm y una temperatura media anual de 16.8 °C. La vegetación característica del

municipio es: matorral desértico micrófilo, matorral espinoso, craci, rosulifolios espinosos, nopaleras, izotal, cardonal y pastizal.

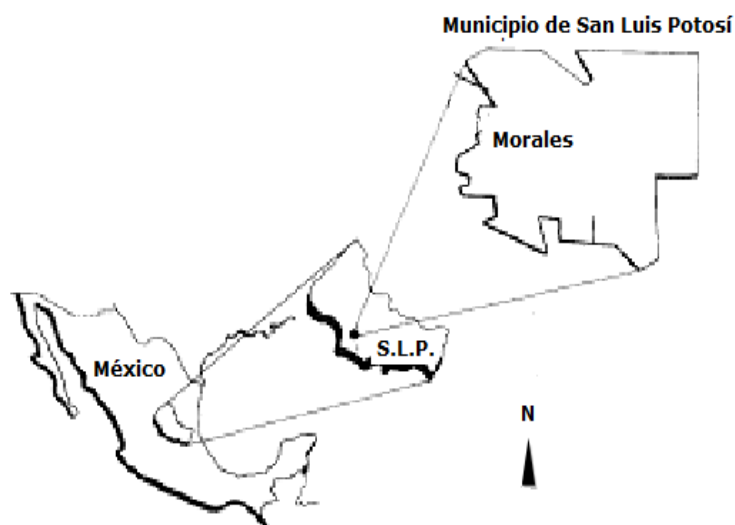


Figura 3. Zona de estudio. Fuente: Modificado de Díaz-Barriga *et al*, 1993

La contaminación del área de influencia está en función de varios factores relacionados con las actividades de la ciudad. Las estimaciones de CO₂ de origen fósil corresponden no sólo a las emisiones por quema de combustibles de la planta fundidora, sino que reflejan el crecimiento poblacional, del parque vehicular y de la actividad industrial de la Ciudad de SLP; en el caso de los metales, se sabe que la contaminación de la región aledaña está estrechamente relacionada con la actividad metalúrgica (Gutiérrez *et al*, 2005; Romero *et al*, 2008).

Por lo anterior, es importante mencionar algunos datos sobre la ciudad. La población de la Zona Metropolitana de San Luis Potosí (ZMSLP) creció de casi 98 mil habitantes en 1940 a cerca de 780 mil en el año 2000, con más del 30 % de la población económicamente activa total del municipio dedicada al sector secundario - minería, petróleo, industria manufacturera, construcción y electricidad (INEGI, 2000). Como consecuencia del crecimiento de la población, el parque vehicular de la ciudad ha aumentado de manera significativa en los últimos 27 años, de más de 46 mil vehículos en circulación en 1980 a cerca de 350 mil en 2007 (INEGI, 2008).

La actividad industrial se concentra principalmente en dos áreas, la primera es la Zona Industrial San Luis Potosí localizada a 6.5 km hacia el SE del centro de la ciudad, fundada en 1963; la segunda es la Zona Industrial “Del Potosí”, ubicada

en la misma dirección. Además hay varias industrias operando fuera de estas zonas industriales, como es el caso del complejo metalúrgico.

2.4.1 Planta fundidora de Cobre: ubicación, historia y procesos

Se localiza al noroeste de la ciudad (ver Sección 3.1, Figura 1) y consiste en una fundidora de cobre, una planta de ácido sulfúrico y una refinería electrolítica de zinc. Además, este complejo contó con una planta de plomo y una de arsénico, que dejaron de operar en 1959 y en el año 2000, respectivamente.

Se tienen registros de las concentraciones de metales pesados en agua, suelos y filtros de las chimeneas (Aragón *et al*, 2000; Romero *et al*, 2008); también existen estudios en sangre y orina de la población que vive cerca de la planta (Díaz-Barriga *et al*, 1993).

Los combustibles que se utilizan para llevar a cabo los diferentes procesos metalúrgicos son carbón, combustóleo y diesel.

A continuación se presenta una breve cronología del desarrollo de la planta en la Ciudad de San Luis Potosí (Aguirre-Rodríguez, 2007; Grupo México, 2009; Ramírez-Amaya, 2009; Southern Copper Corporation, 2009).

Cronología

- 1890 Se adquieren los terrenos para la construcción de la fundidora; planta de Pb
- 1892 Entra en operación con el nombre de Compañía Metalúrgica Mexicana; se utiliza coque y carbón como combustible
- 1904 Se funden 167 823 kg de Ag; 1 352 kg de Au; 16 167 kg de Pb y 3 558 kg de Cu
- 1918 Suspende actividades por las condiciones sociales y económicas derivadas de la Revolución Mexicana
- 1923 Fue adquirida por la American Smelting and Refining Company (ASARCO S.A.); inicia la construcción de planta de Cu y As (para recuperación a partir de subproductos)
- 1926 Nueva planta de Pb y de H₂SO₄.
- 1948 Se pone en operación la planta termoeléctrica para producir su propia energía eléctrica (2500 KW)

- 1959 Cierran la planta de Pb por sus altos costos de operación. Se amplía la capacidad de la planta de ácido sulfúrico de 80 a 120 toneladas por día de H_2SO_4 98 %
- 1965 Nacionalización de la minería, ASARCO MEXICANA
- 1970 Se instala un nuevo convertidor y se efectúa remodelación de hornos
- 1974 Cambia de razón social a Industrial Minera México S.A. de C.V. (IMMSA)
- 1976 Se aumenta el tamaño y capacidad de los hornos de cobre
- 1978 Empresa de capital mexicano, pasó a formar parte del Grupo México y Subsidiarias
- 1980 Se construye la nueva Refinería de Zinc en SLP, México; con capacidad de producción de 106 000 ton métricas por año, con 200 millones de dólares de inversión. Inició operaciones en 1982.
- 1982 Cierra operaciones la antigua planta de H_2SO_4 , se inaugura la nueva Planta Electrolítica de Zinc
- 1989 Se administra la operación de la planta con base en monitoreo atmosférico
- 1990 Termina remodelación de planta de As; cierra la planta termoeléctrica (utilizaban $33 m^3$ de combustóleo al día)
- 1991 Aumenta la producción de cobre blister de 34 000 a 40 000 ton por año
- 1992 Se realizan estudios de As y Pb en sangre y orina; estudios de As, Cd, Pb, Cu y Zn, en suelos
- 1993 Cifra récord de producción de Cu: 48 717 ton por año
- 1995 Inician los paros automáticos en la producción, de acuerdo con el nuevo plan de control ambiental
- 1996 Se clausura un horno de Cu y dos convertidores
- 1997 Reduce en 50 % las operaciones en la planta de Cobre por las desfavorables condiciones climatológicas en los meses de diciembre a abril
- 2000 Cerró planta de As
- 2006 Producción de 45 279 ton de Zn refinado
- 2007 Producción de 90 766 ton de Zn refinado

3. METODOLOGÍA

3.1 Puntos de muestreo

Como ya se mencionó, el área de influencia ha sido determinada por estudios anteriores de acuerdo con la dirección preferencial de los vientos (Romero *et al*, 2008); que en promedio tienen una velocidad entre 2 y 3.5 m/s en todas direcciones. En la Figura 1, la rosa de los vientos muestra que aproximadamente un 18 % de los vientos soplan hacia el Este, donde se localiza la zona que se ha denominado de “Los Metalúrgicos” – nombre del jardín de niños ubicado frente al árbol muestreado, en la calle de Arsénico a 0.8 km de la planta; esta zona representa el área afectada con plomo antes de que se realizaran trabajos de remediación en el 2006 (Romero *et al*, 2007).

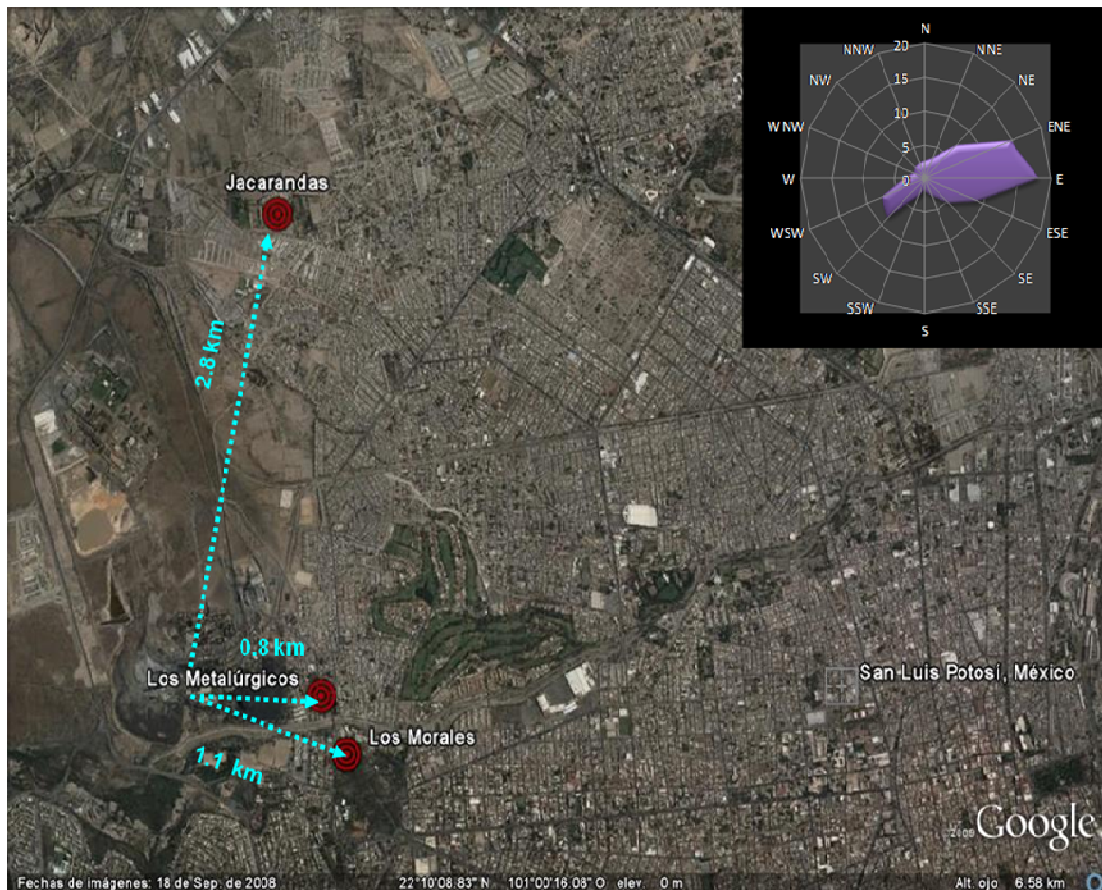


Figura 1. Ubicación de complejo metalúrgico en San Luis Potosí y zonas de muestreo. Fuente: Romero, 2008.

También se observa que cerca del 18 % de los vientos se dirigen hacia el ESE, SE y SSE, que corresponde al Parque de Morales (1.1 km de la planta) – zona denominada “Morales” en esta investigación; y en menor proporción ($\approx 12\%$) hacia

el N, NNE y NE, que corresponde al fraccionamiento nombrado Arboledas de Jacarandas (se le ha denominado “Jacarandas”) que se encuentra a 2.8 km del complejo metalúrgico (Av. Xochimilco) y corresponde al área afectada por Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT) según estudios de suelos anteriores (Gutiérrez *et al*, 2005). La zona control está localizada fuera del área de influencia de la planta metalúrgica, en la localidad de El Charquillo.

3.2 Selección de metales a analizar

Los metales analizados en esta investigación fueron Cd, Cu, Pb y Zn, seleccionados con base en su presencia tanto en la fuente contaminante como en partículas de los suelos de la zona de influencia provenientes del proceso metalúrgico, depositadas a lo largo de los años (Aragón-Piña *et al*, 2000).

Tabla 1. Constantes de producto de solubilidad para algunos de los compuestos encontrados en las partículas emitidas por el complejo metalúrgico. Fuente: *Davis *et al*. 1993; Magalhaes y Silva 2003 en Romero *et al*, 2008

Compuesto	pKs
BaSO ₄ (barita)	9.96
CuS (covelita)	35.2
PbS (galena)*	27.5
PbSO ₄ (anglesita)*	7.7
[Pb ₃ K ₂ (AsO ₄) ₂ (SO ₄)]*	35.4
ZnS	(α):23.8; (β):21.6

En estudios previos realizados en los residuos generados por la planta, en la composición de las partículas en los filtros de alto volumen, y en los suelos (Aragón-Piña *et al*, 2000; Romero *et al*, 2008,) se ha determinado que las partículas están compuestas principalmente de fases complejas de plomo, óxidos de Fe, PbSO₄ (anglesita), PbS (galena), SiO₂ (cuarzo), ZnS (esfalerita y smithsonita), ZnCO₃, Cu metálico, CuFeS₂ (calcopirita), Cu₅FeS₄ (bornita), Cu₂S (calcocita), CuS (covelita), As₂O₃ (arsenolita), [Pb₃K₂(AsO₄)₂(SO₄)] (arseniato de plomo y potasio), Fe_{1-x}S (pirrotita, donde x = 0 a 0.2), FeS₂ (pirita), SnO₂ (cassiterita), BaSO₄ (barita), FeTiO₃ (ilmenita), TiO₂ (rutilo); además de partículas porosas resultado de la combustión de aceite fósil y otras de Ag, monacita, Bi metálico, Au y Sb, zirconio y óxidos de Mn (Tabla 1). Nótese que se trata de especies estables, con bajas constantes de solubilidad. Los pH's determinados en los suelos del área de influencia oscilaron entre 7 y 7.7.

Durante el proceso pirometalúrgico, se generan residuos con altos contenidos de metales, como la calcina de plomo, los polvillos mezclados, los jales de jarosita, entre otros, que contienen en diferentes proporciones Cd, Cu, Pb y Zn.

En los suelos de Morales, se han encontrado entre 870 y 3 700 $\mu\text{g/g}$ de Cu; entre 1 400 y 5 400 $\mu\text{g/g}$ de Pb; y de 750 a 12 500 $\mu\text{g/g}$ de Zn; los valores de fondo¹ en suelos para estos metales son: 62 $\mu\text{g/g}$ de Cu, 110 $\mu\text{g/g}$ de Pb y de Zn hasta 220 $\mu\text{g/g}$, no se detectó Cd.

3.3 Selección de especies



Figura 2. Mezquite de Los Metalúrgicos posible para analizar un mayor intervalo de años. Con esto en consideración, se seleccionaron el mezquite (*Prosopis juliflora*, Figura 2) y el fresno (*Fraxinus uhdei*, Figura 3).

El mezquite (*Prosopis juliflora*) es una especie originaria de México que se encuentra en casi todo el país, principalmente en lugares áridos. Es un árbol espinoso, caducifolio de 3-15 m de altura que se desarrolla en altitudes de 0 a hasta 2 500 m. Sus raíces pueden ser muy profundas (hasta 50 m de profundidad) y sus raíces laterales se extienden hasta 15 m a los lados del árbol. Se desarrolla en zonas de precipitación escasa y se encuentra



Figura 3. Fresno de Jacarandas

¹ La concentración de fondo total está definida en la Norma NOM-147-SEMARNAT/SSAI-2004 como la masa del elemento químico regulado, expresada en mg, por unidad de masa del suelo en estudio, expresada en kg, base seca, que se encuentra en un suelo de manera natural.

fácilmente en toda la ciudad de SLP.

El fresno (*Fraxinus uhdei*), por el contrario, es una especie que no se localiza con la misma frecuencia en la zona de estudio. Se trata de un árbol caducifolio, de 15 a 20 m (hasta 30 m) de altura, originario de México. Tiene tendencia a desarrollar raíces profundas y se distribuye en altitudes de 1 100 a 2 600 m. Le favorecen los climas templados pero puede adaptarse a condiciones como las de la Ciudad de SLP.

3.4 Muestreo

Se efectuó los días 24 y 25 de abril de 2008. Se muestrearon 3 fresnos, uno en Jacarandas y dos en el Parque de Morales - uno de ellos, corresponde a la sección transversal, que se cortó de un tronco caído en el Parque de Morales, durante un ventarrón en la ciudad (marzo de 2008) y 3 mezquites – uno en Jacarandas, otro en los Metalúrgicos y en Morales; se pudo muestrear un mezquite en la zona control (Tabla 3, Figura 1).

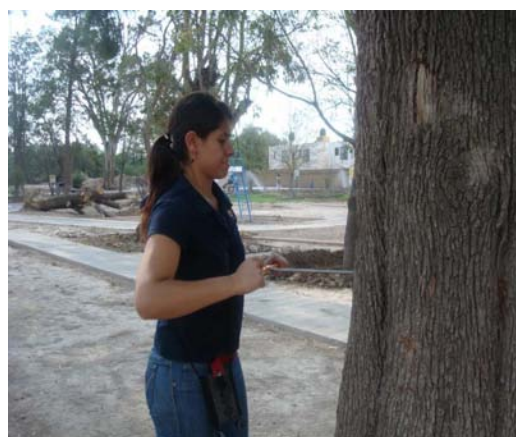


Figura 4. Extracción de núcleo con taladro Pressler

Tabla 2. Relación de muestras donde se muestra la clave utilizada para cada árbol; el **Fresno de Morales (M-VII) corresponde a la rodaja.**

Zona	Muestra	Especie
Jacarandas	II	Mezquite
	III	Fresno
Los Metalúrgicos	IV	Mezquite
Los Morales	VII	Fresno (rodaja)
	VIII	Fresno
	IX	Mezquite
Control	XII	Mezquite

De cada árbol se extrajeron cuatro núcleos de cuatro puntos opuestos del árbol barrenando con un taladro Pressler Sunset de 18 pulgadas de longitud y 5 mm de diámetro en sentido de las manecillas del reloj (Figura 4). Los núcleos fueron colocados dentro de tubos de vidrio para ser transportados al laboratorio. En el

orificio que queda en el tronco después de extraer el núcleo, se introdujeron palitos de madera bañados en etanol –para evitar la invasión por hongos e insectos - y se cubrió el orificio con cera de abeja. El taladro se limpió entre árbol y árbol, con una gasa bañada en etanol y luego con agua destilada.

Se midió la circunferencia del tronco con un flexómetro a la altura que se tomó la muestra (aprox. 1.30 m de altura). También se registraron las coordenadas, la especie y algunas observaciones.

3.5 Primera fase de laboratorio

3.5.1 Secado y pulido de núcleos

En todo momento las muestras fueron manipuladas utilizando guantes de nitrilo. Los núcleos fueron trasladados al Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR) y se secaron a 60 °C durante 2 días para eliminar la humedad y con ello evitar la proliferación de hongos en la madera.

Posteriormente las muestras se colocaron en bastidores de madera de 48 cm de longitud, con un canal de 0.3 mm de ancho y 0.3 mm de profundidad; los núcleos se orientaron de tal forma que quedara expuesta la cara transversal que refleja la luz (Hernández-Tapia, 2007) y fueron adheridos con pegamento blanco. Se etiquetaron de acuerdo a las claves asignadas para cada árbol.

Los núcleos fueron pulidos consecutivamente con lijas de grano del 60 hasta de 1500 para poder observar los anillos en la superficie del núcleo; el primer lijado (hasta grano 150) se realizó con una lijadora de banda, después con una lija plana en torno rápido (hasta grano 400) y posteriormente a mano (hasta lija 1500).

3.5.2 Conteo de anillos

Se adhirió papel milimétrico en la orilla del bastidor para poder marcar los anillos. Los núcleos fueron observados con un microscopio estereoscópico Olympus modelo SZC-ILLD (en el Laboratorio de Contaminación Atmosférica de la FES Zaragoza), también se utilizó un microscopio marca Zeigen y uno NACHET (LUR) para realizar el conteo de los anillos (Figura 5). Se tomaron fotos con un microscopio estereoscópico Olympus SZ-



Figura 5. Conteo de anillos al microscopio

STF (ver Figuras 1 y 2, Sección 4.1).

3.6 Segunda fase de laboratorio

3.6.1 Determinación de $\Delta^{14}\text{C}$

En esta parte de la investigación se utilizó la rodaja de fresno del Parque de Morales (M-VII, Tabla 2), ya que de ella se obtuvo suficiente cantidad de muestra para la síntesis de benceno.

3.6.1.1 Separación de anillos

La rodaja fue segmentada primero en trozos grandes; posteriormente fue cortada en pedazos más pequeños con el objetivo de facilitar la separación de los anillos (Figuras 6 y 7).



Figura 6. Pedazo de rodaja (M-VII)



Figura 7. Pedazo cortado en segmentos

Los anillos de interés se segmentaron bajo una lámpara con lupa LUXO con aumento de 10x, utilizando un formón marca Truper de 3/8" (9.5 mm) y un martillo. La superficie de los segmentos se limpió minuciosamente con un pincel y con aire a presión y al vacío para eliminar el polvo producido durante el pulido de la madera.

Tabla 3. Clave de la muestra (LUR) para el análisis de ^{14}C ; año e información relacionada.

Año	Clave de la muestra	Información cronológica
1946	UNAM-0942	Año anterior al cierre de la planta termoeléctrica del complejo metalúrgico
1950	UNAM-0943	Corresponde al tercer año tras el cierre de la planta termoeléctrica
1964	UNAM-0944	Pico de ^{14}C moderno en México
1993	UNAM-0946	Antes de paros automáticos en la producción (1995)
2007	UNAM-0947	Para planta de As

Los años elegidos para análisis de $\Delta^{14}\text{C}$ fueron seleccionados de acuerdo con la información cronológica de la planta (Tabla 3, ver también Sección 2.4.1).

3.6.1.2 Limpieza y molido

Para eliminar las resinas de la madera y cualquier posible contaminación de tipo orgánica durante el conteo y separación de anillos, los pedazos de madera se limpiaron a reflujo en un equipo Soxhlet con una mezcla etanol: tolueno (2:1) por 18 horas aproximadamente.

Se evaporó el exceso de disolvente de las muestras en la campana y después en el horno a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por una noche. Posteriormente fueron segmentados en hojuelas utilizando una cuchilla de acero inoxidable y se molió en un micromolino de vibración con mortero y bola de ágata modelo Pulverisette 0 marca Fritsch – con la máxima amplitud por periodos de 15 minutos hasta obtener polvo, del cual se tomó una parte representativa de cada muestra para el análisis isotópico de ^{13}C (δC^{13}).

3.6.1.3 Síntesis de benceno

Aproximadamente 5 g de cada muestra fueron transformados a benceno en el Sintetizador de Benceno del LUR (Figura 8).



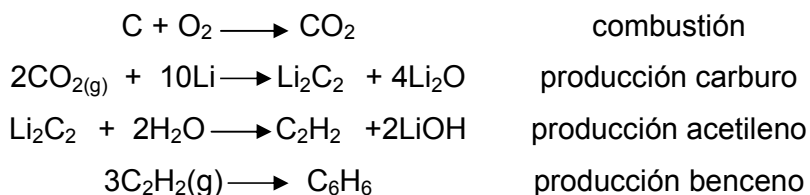
Figura 8. Sintetizador de benceno del LUR

La muestra se convierte a CO_2 mediante combustión con oxígeno de alta pureza, el CO_2 se purifica mediante trampas criogénicas con hielo seco y nitrógeno líquido; se hace reaccionar con Li fundido a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ para formar Li_2C_2 , que posteriormente se hidroliza con agua destilada para formar acetileno (C_2H_2). Finalmente el acetileno

se trimeriza con un catalizador de Cr_2O_3 al 0.15 % para formar benceno, que es desorbido del catalizador a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y atrapado en una trampa criogénica con hielo seco. Todo el proceso de síntesis de benceno se realiza al vacío para evitar contaminación con CO_2 atmosférico.

Aproximadamente 1 mL de benceno sintetizado se mezcló con 0.5 mL de centellador en viales de teflón. El centellador se preparó disolviendo 0.5 g de PPO (2,5-difeniloxazol) + 0.02 g de POPOP (1,4-bis(5-feniloxazol-2-il)benceno) en 100 g de benceno grado espectrofotométrico libre de ^{14}C (Anexo II).

Las reacciones de la síntesis de benceno son:



3.6.1.4 Análisis de ^{13}C

Las muestras fueron enviadas al Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables del Instituto de Geología. Fueron analizadas conforme al método de combustión tipo Dumas con Analizador Elemental e interfase acoplados a un Espectrómetro de Masas Delta Plus XL que tiene una precisión de 0.2 ‰. La muestra es sometida a combustión y el CO_2 es purificado criogénicamente y analizado en el Espectrómetro. Los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ reportados están medidos y expresados relativos a la escala VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite²).

3.6.1.5 Análisis de ^{14}C

El ^{14}C se analizó en un Espectrómetro de Centelleo Líquido (ECL) de ultra bajo nivel Quantulus 1220 ubicado en el LUR. De manera simultánea con la muestra se analizaron el estándar SRM4990C (ácido oxálico; ver Certificado en Anexo I) y un blanco (benceno grado espectrofotométrico libre de ^{14}C). Cada muestra se analizó por 2,500 minutos distribuidos en 50 ciclos de 50 minutos cada uno, alternando estándar, blanco y muestra. Con el objetivo de disminuir la señal de fondo se

² Estándar de Carbonato Marino de $\delta^{13}\text{C}$, obtenido de un fósil marino *Belemnitella americana*, de la formación cretácica PeeDee en Carolina del Sur. La muestra original ya ha sido utilizada, pero un laboratorio de Viena calibró un nuevo material de referencia con respecto al fósil original. El término utilizado es estándar Vienna-PeeDee Belemnite que se abrevia como VPDB (Morales y Cienfuegos; disponible en <http://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/descarga/memorias%20simposio/documentos/ta-or023.pdf>; consultado el 02/01/10).

utilizaron viales de teflón. En el Anexo I se explica cuál fue la eficiencia y la precisión del análisis, así como las tablas de datos obtenidos y los valores calculados a partir de las ecuaciones descritas a continuación; en el Anexo II se describe el fundamento del método de ECL.



Figura 9. Espectrómetro de Centelleo Líquido (ECL) de ultra bajo nivel Quantulus 1220 ubicado en el LUR

El desarrollo y la explicación completa de las ecuaciones para calcular $\Delta^{14}\text{C}$ se encuentra en Stuiver y Polach (1977). Aquí sólo se presentan las ecuaciones básicas.

Los resultados arrojados por el espectrómetro corresponden a la media de los 50 ciclos de los conteos por minuto (CPM) – cada ciclo de 50 minutos - detectados para la muestra, el estándar y el blanco, respectivamente. El primer paso es referir los CPM a la masa de benceno en el vial correspondiente para corregir por el blanco:

$$A_s = \left[\frac{CPM_s}{gbenceno_s} - \frac{CPM_{blanco}}{gbenceno_{blanco}} \right] \dots (1)$$

Donde A_s es la actividad de la muestra; CPM_s son los conteos por minuto obtenidos para la muestra y CPM_{blanco} los obtenidos para el blanco. La misma resta se aplica para el estándar.

Luego las actividades deben ser corregidas por el fraccionamiento isotópico del ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) ya que el fraccionamiento del ^{14}C es el doble del ^{13}C (Stuiver y Polach, 1977):

$$A_{ON} = A_o \left[1 - \frac{2(25 + \delta^{13}C)}{1000} \right] [0.7459] \dots (2) \quad A_{SN} = A_s \left[1 - \frac{2(25 + \delta^{13}C)}{1000} \right] \dots (3)$$

A_{ON} es la actividad normalizada del estándar y su $\delta^{13}C = -17.8$; el factor 0.7459 se deriva de referir la cantidad de ^{14}C del estándar a la cantidad de ^{14}C atmosférico en 1950. A_{SN} es la actividad normalizada de la muestra, con su $\delta^{13}C$ respectivo. Con estos parámetros se calcula:

$$F^{14}C = \frac{A_s}{A_{ON}} \dots (4)$$

$F^{14}C$ es la fracción de carbono moderno de la muestra respecto a la actividad del estándar. Sin embargo, A_{ON} debe ser corregida por el año en que es leída la muestra, usando la ecuación de decaimiento de ^{14}C :

$$A_{ABS} = A_{ON} e^{\lambda(t-1950)} \dots (5)$$

A_{ABS} es la actividad absoluta del estándar; λ corresponde a la constante de decaimiento del ^{14}C ($8267^{-1}y^{-1}$) y t es el año en el que se analizó la muestra.

Con estos parámetros es posible calcular la desviación por mil $\Delta^{14}C$ (‰) de la muestra respecto al ácido oxálico, que servirá para calcular el Efecto Suess local según las ecuaciones 1 y 2 de la Sección 2.2.2:

$$\Delta^{14}C = \left(\frac{A_{SN}}{A_{ABS}} - 1 \right) 1000 \dots (6)$$

3.6.2 Análisis de metales por ICP-MS

El laboratorio de preparación de muestras del ICP-MS del Instituto de Geofísica es de clase 100 000 partículas/m³. Está equipado con una cubierta total de PVC y una campana de extracción.

3.6.2.1 Preparación de muestra

El manejo de las muestras se hizo utilizando guantes de nitrilo. Los núcleos fueron limpiados con un pincel y con flujo de aire al vacío para retirar el polvo proveniente del pulido de la muestra. Después de contar los anillos de todos los núcleos, se usaron dos de ellos por árbol para tener suficiente cantidad de muestra.

Se separaron en fragmentos de 3 años (M-IV, Tabla 2) y de 5 años para el resto de las muestras, utilizando un formón marca Truper de 3/8" (9.5 mm) y un martillo.

Luego se dividieron en fragmentos pequeños utilizando una cuchilla de acero inoxidable, la cual se enjuagó con agua desionizada entre muestra y muestra. Cada anillo se cortó en pequeños pedazos y se molió en un micro molino de vibración con mortero y bola de ágata modelo Pulverisette 0 marca Fritsch.

3.6.2.2 Determinación analítica

3.6.2.2.1 Digestión ácida

La digestión de la madera se realizó en el Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (Instituto de Geografía, UNAM) en el Microondas CEM-Mars Xpress.

Todo el material de plástico y de vidrio utilizado se lavó previamente con detergente Extran® y agua desionizada (conductividad de 18.2 MΩ.cm); posteriormente con HNO₃ al 30 % por 24 horas y agua desionizada. Los vasos de Teflón del microondas además de la limpieza mencionada, fueron sumergidos en HCl al 50 % a 70 °C por 24 horas.

Se pesaron aproximadamente 0.200 g de cada muestra y se colocaron en los vasos de Teflón; se añadieron 10 mL de HNO₃ ULTREX II marca J.T. Baker. Lamble y Hill (1998) y Hseu (2004) reportan una fase de predigestión para lograr mejores resultados; tomando en cuenta esta recomendación, las muestras se dejaron una noche en el ácido; también se consideraron los resultados obtenidos en el ejercicio de intercalibración del Laboratorio ICP-MS (Hernández-Álvarez *et al*, 2009). En cada lote de muestras (40 muestras), se incluyeron blancos y material de referencia certificado SRM NIST Peach Leaves 1547. La digestión de todas las muestras se realizó en 3 lotes.

El programa de digestión utilizado en el microondas fue: rampa de 15 min para alcanzar 180 ± 5 °C y conservar esa temperatura por 10 min; 15 min de enfriamiento. Posteriormente se dejó que los vasos alcanzaran la temperatura ambiente, se liberó la presión y se trasvasó el contenido a matraces aforados, a los cuales se añadió In para tener una concentración final de 10 ng/mL (ppb) de In, tomados de una disolución patrón de In de 100 mg/L (ppm) en HNO₃ al 2 %, de la marca High Purity Standards (Lote#0807414; caducidad 06/marzo/2010); este elemento es utilizado como estándar interno en la determinación analítica, con el fin de corregir fluctuaciones instrumentales, como cantidad de muestra analizada, introducción de la muestra, temperatura de la emisión de la fuente, etc.

(Vandecasteele y Block, 1993; Hernández *et al*, 1998). Los matraces se aforaron con agua desionizada a 50 mL y la disolución final se almacenó en frascos de polietileno de 60 mL en refrigeración.

3.6.2.2.2 Análisis por ICP-MS



Figura 10. ICP-MS, Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica de la UNAM

Las muestras fueron analizadas en el ICP-MS PQ3 VGEElemental®, en el Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica de la UNAM. Los parámetros con los que trabajó el equipo son:

Tabla 4. Parámetros de operación de ICP-MS y detalle de registro de datos

Poder de radiofrecuencia	1440 W
Generador de radiofrecuencia	<5 W
Flujo del nebulizador	0.81 L/min
Flujo auxiliar	1.2 L/min
Flujo refrigerante	12 L/min
Cono muestreador	Ni, orificio de 1.14 mm
Cono espumador	Ni, orificio de 2 mm
Cuadrupolo	Hiperbólico
Tiempo muerto del detector	35 ns
Flujo de ingreso de la muestra	0.8 mL/min
Tiempo de adquisición	60 s
Número de repeticiones	2

Con el fin de evaluar la calidad del procedimiento de preparación y la determinación analítica, se prepararon duplicados y un triplicado de las muestras por analizar; con ello se determinó la precisión. La exactitud se evaluó usando el material estándar de referencia antes mencionado (ver Anexo III).

La calibración del ICP-MS se realizó con una curva multielemental de 0, 1, 10 y 100 ppb, preparada a partir de una disolución patrón certificada QCS-19 de 100 ppm en HNO₃ al 4 % (Lote #0836402; caducidad 12/abril/2010) que incluye entre varios, los elementos por analizar. La disolución que corresponde al punto de 10 ppb de la curva de calibración fue leída en el ICP-MS cada 6 muestras con el fin de registrar la atenuación de la señal del detector del equipo durante el tiempo de análisis (Vandecasteele y Block, 1993; Hernández *et al*, 1998; Lageard *et al*, 2008).

3.6.2.2.3 Cálculo de concentraciones

Como se mencionó anteriormente, se calcula un factor de corrección usando la disolución de 10 ppb de la curva de calibración; ésta se mide como si fuera una muestra cada determinado número de muestras (Anexo IV). Por ejemplo, si el equipo mide 10.99 ppb de un metal, el factor es:

$$F = \frac{10.99 \text{ ppb}}{10 \text{ ppb}} = 1.10$$

Entonces:

$$\frac{[muestra] - [blanco]}{F} \times \frac{\text{volumen final}}{\text{masa muestra}} = \left[\frac{\text{masa metal}}{\text{masa muestra}} \right]$$

Analizando las unidades:

$$\frac{\left[\frac{\text{ng}}{\text{mL}} \right] - \left[\frac{\text{ng}}{\text{mL}} \right]}{F} \times \frac{[\text{mL}]}{[\text{g}]} \times \left[\frac{1 \mu\text{g}}{1000 \text{ ng}} \right] = \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \right]$$

En la Sección 4.3 se presentan las Gráficas de las concentraciones de los metales referidas a la masa de muestra; en el Anexo III se incluyen Tablas con las concentraciones que proporciona el software del ICP, así como sus correspondientes promedios, desviaciones estándar (σ) y desviación estándar relativa (% RSD).

4. RESULTADOS

4.1 Conteo de anillos

En la Tabla 1 se enlista el periodo de tiempo que abarca cada árbol de acuerdo al número de anillos anuales, también se muestra que sólo en el caso del mezquite de Los Metalúrgicos (M-IV), el núcleo fue dividido en segmentos de tres años para obtener mayor resolución en los resultados. El resto de las muestras se dividió en periodos de 5 anillos. En la Figura 1 se ejemplifica cómo se observan los anillos de fresno al microscopio; en la Figura 2 se muestran los de mezquite.

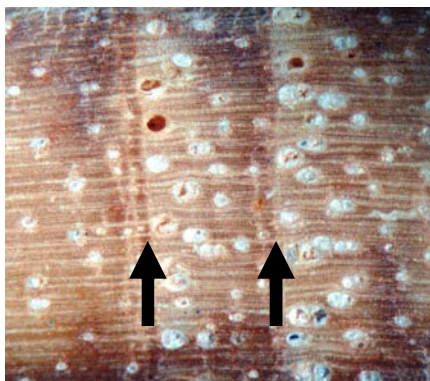


Figura 1. Fotos de anillos de fresno vistos al microscopio; las flechas señalan el límite entre anillos

Figura 2. Fotos de anillos de mezquite vistos al microscopio; las flechas señalan el límite entre anillos

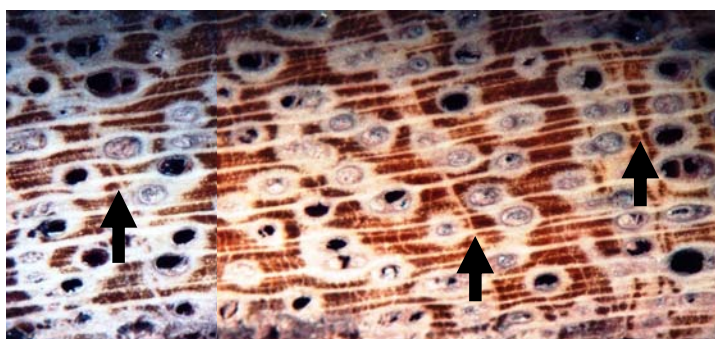


Tabla 1. Zona, clave de muestra, especie, número de anillos por segmento dividido y periodo que abarca la muestra.

Zona	Muestra	Especie	Segmento (anillos)	Periodo (años)
Jacarandas	II	Mezquite	5	1948-2007
	III	Fresno	5	1943-2007
Los Metalúrgicos	IV	Mezquite	3	1903-2007
Morales	VII	Fresno	5	1933-1997
	IX	Mezquite	5	1943-2007

4.2 Efecto Suess y emisiones de CO₂

En la Tabla 2 se presentan los resultados de $\Delta^{14}\text{C}$ para los años elegidos de acuerdo con eventos importantes del complejo metalúrgico (1946, 1950, 1964, 1993 y 2007). Los cálculos se realizaron a partir de los datos obtenidos por ECL (ver Anexo I, Tabla 1) y las ecuaciones 1-6 de la Sección 3.6.1.5. Los valores obtenidos no corresponden con los esperados de acuerdo a la curva de $\Delta^{14}\text{C}$ para la zona 2 del Hemisferio Norte (HN) (Hua and Barbetti, 2004). En principio se esperaba que la diferencia de $\Delta^{14}\text{C}$ con respecto a esta curva fuera de sólo un poco por mil hasta 15 ‰, de acuerdo al Efecto Suess encontrado en zonas urbanas por otros autores (Rakowski *et al*, 2001; Pawelczyk y Pazdur, 2004; Rakowski *et al*, 2005; Pazdur *et al*, 2007). Por ejemplo, para 1964 se esperaba una concentración del orden de $\Delta^{14}\text{C}=792.53 \pm 47.33$ ‰ y para 1993 de $\Delta^{14}\text{C}=123.58 \pm 6.93$ ‰ (Tabla 2; ver Gráfica 1).

Tabla 2. $\Delta^{14}\text{C}$ esperado para los años analizados, el obtenido y el correspondiente para los años ajustados según la curva para el HN.

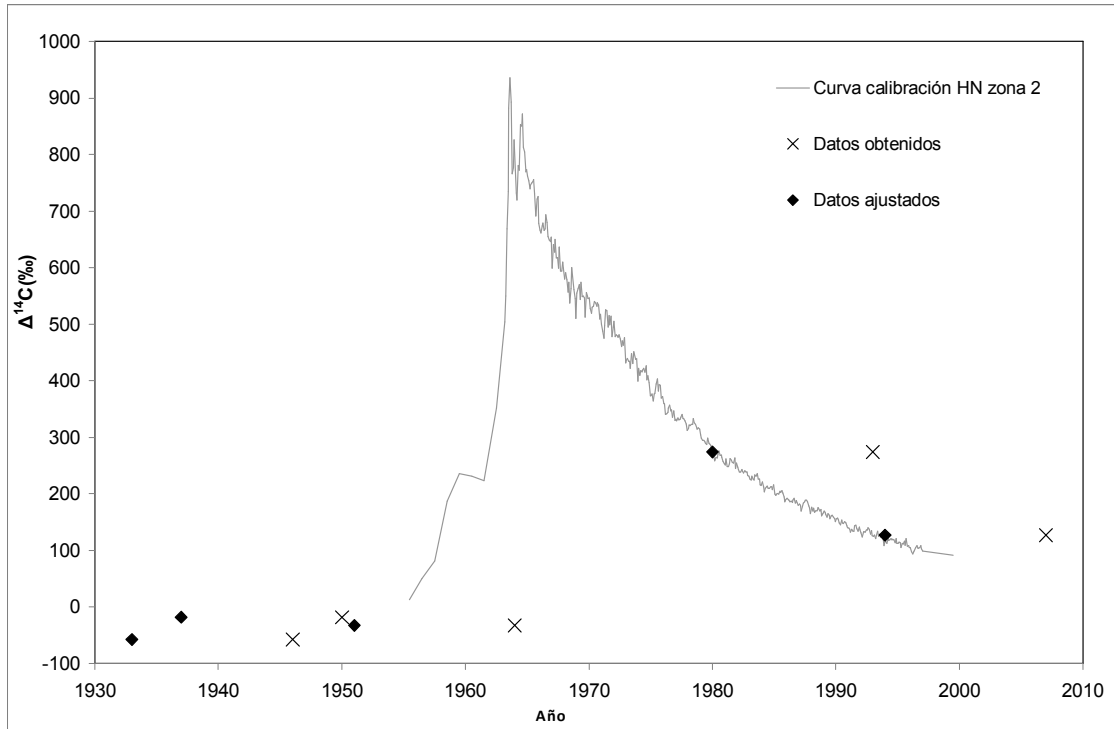
Año original	$\Delta^{14}\text{C}$ esperado (‰)	Año ajustado	$\Delta^{14}\text{C}$ obtenido(‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ curva HN (‰)
1946	-22.5 ± 1.00 ¹	1933	-57.90 ± 2.25	
1950	-24.5 ± 1.10 ¹	1937	-17.77 ± 2.12	
1964	793.53 ± 47.33 ²	1951	-32.33 ± 2.20	
1993	123.58 ± 6.93 ²	1980	273.76 ± 2.27	265.20 ± 6.45
2007	57 ± 2.00 ³	1994	127.23 ± 2.20	117.38 ± 3.22

¹ Reimer *et al*, 2004, ² Hua y Barbetti, 2004, ³ Vay *et al*, 2009

Al comparar los resultados gráficamente con la curva de la zona 2, se encontró que estaban desfasados por al menos 10 años (Gráfica 1); por lo que el siguiente paso consistió en buscar los años de la curva internacional, con los que los años analizados fueran más parecidos. El mejor ajuste corresponde a 13 años (Tabla 2; Tabla 3 del Anexo I). La explicación de dicho desfase, es que el árbol del que se obtuvo la rodaja, estuvo muerto de pie por al menos una década, antes de que fuera derribado por el viento; se revisaron las anotaciones de la fase de campo y se encontró que la madera del tronco tenía un aspecto seco y quebradizo. Aun cuando los años analizados no corresponden con los elegidos inicialmente, fue posible determinar el Efecto Suess para los años corregidos.

Éstos últimos corresponderían a los años 1933, 1937, 1951, 1980 y 1994, donde la concentración de ^{14}C para 1933, 1937 y 1951 sería de -57.9 ‰, -17.77 ‰

y de -32.33 ‰ respectivamente, los cuales concuerdan con la actividad de radiocarbono antes de los ensayos nucleares. El $\Delta^{14}\text{C}$ para 1980 de acuerdo a la curva para el HN, es de 265.20 ± 6.45 ‰, donde ajusta bien el valor de 273.76 ± 2.27 ‰, obtenido para la muestra respectiva.



Gráfica 1. Concentración de radiocarbono en anillos de árbol de fresno (M-VII) de la zona de Morales, en la Ciudad de San Luis Potosí. Los datos obtenidos fueron recorridos 13 años para ajustarlos a la curva de calibración para la zona 2 del HN. No se muestran las barras de error ya que $\pm \Delta^{14}\text{C}=2.21$ ‰ y no se distingue en los marcadores.

En la Tabla 3 se presenta el Efecto Suess (^{14}S) para los años cercanos a 1950 y la concentración de CO_2 (ppmv) proveniente de la quema de combustibles fósiles; estos cálculos se realizaron con las ecuaciones 1 y 2 de la Sección 2.2.2.

Tabla 3. ^{14}S y $\text{CO}_{2\text{fósil}}$ calculados para los años ajustados

Año	^{14}S (%)	$\text{CO}_{2\text{fósil}}$ (ppmv)
1933	-3.86 ± 0.41	11.99
1937	0.24 ± 0.40	-0.75
1951	-1.25 ± 0.41	3.87

El Efecto Suess hipotético para la zona de estudio sólo se pudo determinar para 1933 y 1951; $^{14}\text{S}=-3.86 \pm 0.41$ % y $^{14}\text{S}=-1.25 \pm 0.41$ %, respectivamente. La concentración de CO_2 de origen fósil sería entonces de 11.99 ppm para 1933 y de

3.87 ppm para 1951 (ver Tabla 3). Para 1937, $^{14}\text{S}=0.24 \pm 0.40 \%$ lo cual significa que hay 0.24 % más ^{14}C que en una zona limpia, equivalente a 2.4 ‰, que está dentro del intervalo de variación anual de radiocarbono para antes de 1950.

El valor de $\Delta^{14}\text{C}_0$ utilizado (Sección 2.2.2), se calculó con los datos de la curva internacional de ^{14}C (IntCal04) para años anteriores a 1950 (Reimer *et al*, 2004), pues como se mencionó en la Sección 2.2.1, la concentración atmosférica del ^{14}C previo a los ensayos nucleares se mantuvo relativamente constante con variaciones del orden de $\pm 3 \%$. En este caso se tomó el promedio de los valores reportados de algunos años entre 1930 y 1950, de tal forma que el valor de fondo es $\Delta^{14}\text{C}_0 = -20.12 \pm 3.44 \%$ (ver Anexo I, Tabla 2).

Para calcular la concentración de $\text{CO}_{2\text{fondo}}$, se consideró el CO_2 promedio encontrado en núcleos de hielo de la Antártida (Etheridge *et al*, 1996), de 1936 a 1953 (ver Anexo I, Tabla 4), equivalente a la concentración global de este gas en la atmósfera terrestre para ese periodo ($\text{CO}_{2\text{fondo}} = 310.9 \pm 2.1 \text{ ppm}$).

4.3 Metales en anillos de árbol

El mezquite tiene concentraciones más altas de Zn; el fresno registró mayores cantidades de Cd, Cu y Pb. Estos intervalos coinciden con los órdenes de magnitud reportados en la bibliografía, donde los de menor orden son Cd seguido de Pb, y los de mayor orden son Zn y Cu (Watmough y Hutchinson, 1999; Bellis *et al*, 2002; Witte *et al*, 2004 y Lageard *et al*, 2008, entre otros).

En la Tabla 4 se muestran algunos datos reportados en la literatura, la especie de árbol analizada y el método utilizado; también se muestran los valores de fondo obtenidos para mezquite, y los intervalos de concentración entre los que oscilaron estos metales, para todas las muestras.

En el Anexo III se incluyen las tablas con los datos usados para evaluar la calidad del análisis de metales por ICP-MS.

Tabla 4. Intervalos de concentración de Cd, Pb, Cu y Zn en anillos de árbol de diferentes especies, reportados en la literatura; valores de fondo (mezquite) e intervalos de concentración (µg/g) determinados en este trabajo, para fresno y mezquite.

Método utilizado	Intervalo de concentraciones (µg/g)				Especie	Autor
	Cd	Cu	Pb	Zn		
ICP-MS ¹	0.05-0.32	2-8	0.02-2.2	150-750	<i>Abies religiosa</i>	Watmough y Hutchinson, 1999
LAICP-MS ¹	0.03-2	0.05-4	0.03-1.3	10.4-60	<i>Picea engelmannii</i>	Witte <i>et al</i> , 2004
ICP-MS ¹	-	-	<0.1	-	<i>Quercus crispula</i>	Bellis <i>et al</i> , 2002
ICP-OES	-	-	0.4-38	-	<i>Pinus sylvestris</i>	Lageard <i>et al</i> , 2008
	0.04 ²	1.12 ²	0.46 ²	4.56 ²	<i>Prosopis juliflora</i> (Mezquite)	
ICP-MS	0.01-0.14	0.02-9.6	0.02-1.4	3.4-119.5	<i>Prosopis juliflora</i> (Mezquite)	
	0.06-1.8	1.0-296	0.16-6.8	0.8-13.1	<i>Fraxinus uhdei</i> (Fresno)	

¹ Los intervalos que se presentan fueron estimados a partir de las gráficas publicadas; ²valores de fondo.

Se han asignado abreviaturas a las zonas y a las especies (Tabla 5), para fines prácticos de esta investigación.

Para poder determinar una posible relación entre la variación de la concentración de los metales en una zona y otra, así como entre las especies de árbol y entre los metales en el

Nombre	Abreviatura
Fresno	Fr
Mezquite	Mz
Jacarandas	Jac
Los Metalúrgicos	LMet
Morales	Mor

mismo árbol, se usó el Coeficiente de correlación de Pearson¹; de esta manera se comparan las variaciones de los metales entre los árboles de la misma especie, por zonas; y entre Mz y Fr en la misma zona (Jac y Mor). Para poder graficar los datos de concentraciones que no se detectaron, se asignó el valor de la mitad del LD para el metal en cuestión (Zhang *et al*, 2005).

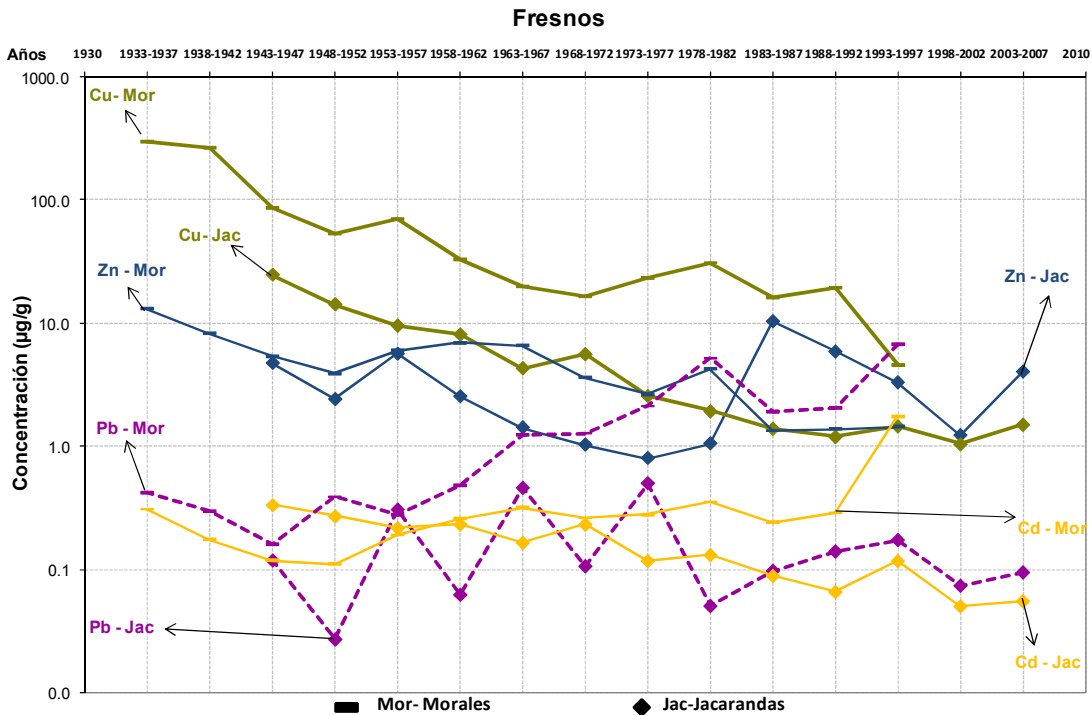
4.3.1 Comparación entre Fresnos (Fr)

El fresno de Morales corresponde al mismo que se analizó en la sección de ¹⁴C y que aparentemente llevaba muerto al menos 10 años. Debido a que los metales se analizaron en segmentos de 5 anillos, la cronología para este árbol se recorrió dos

¹ El Coeficiente de Correlación Lineal de Pearson es un índice estadístico que permite medir la intensidad de la relación lineal entre dos variables.

puntos, que corresponden a 10 años, de tal forma que el tercer punto incluye de 11 a 15 años de desfase, que podría tener el árbol muerto.

En la Gráfica 2 se muestran las tendencias de Cu, Zn, Pb y Cd de Morales y Jacarandas.



Gráfica 2. Concentraciones de Cd, Cu, Pb y Zn en los fresnos de Jacarandas y Morales

Cd: de 1943-1962 la concentración es mayor en Jac; desde entonces la concentración es mayor en Mor y de 1988-1992 sube de 0.24 a 1.5 ppm. En Jac la concentración disminuye paulatinamente de 0.34 a 0.06 ppm; la concentración de Cd del fresno de Mor tiende a aumentar en tanto que la de Jac disminuye.

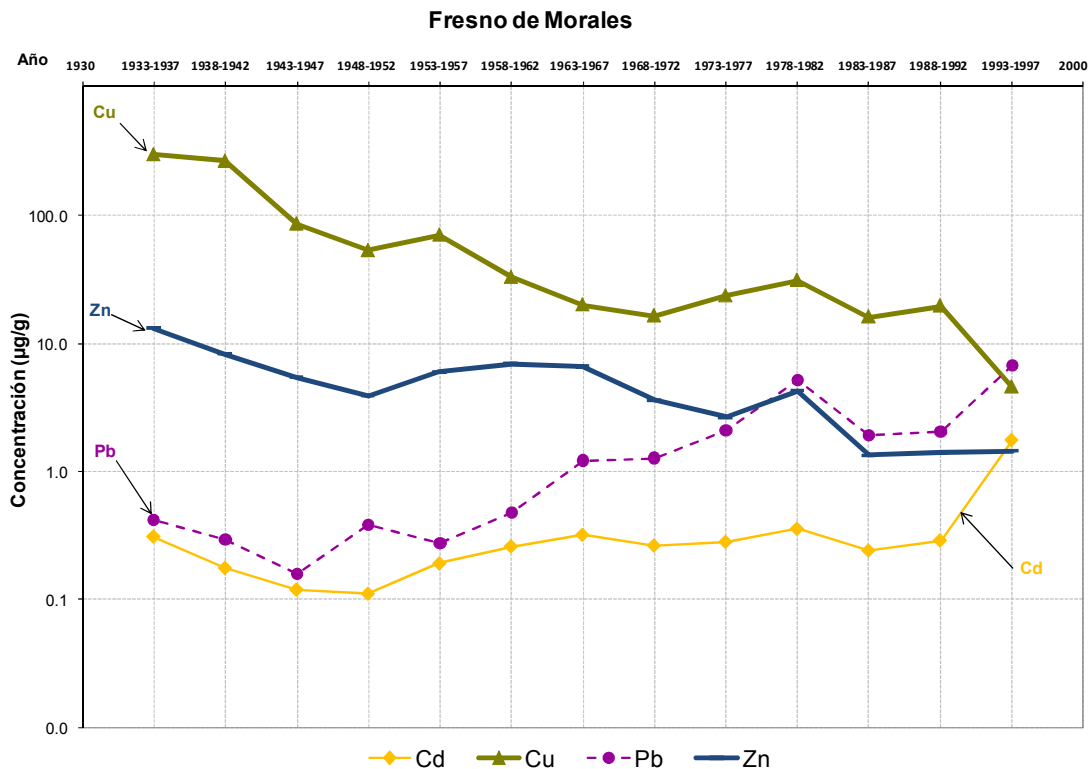
Cu: disminuye en ambas zonas de la misma manera, tal como lo muestra el alto coeficiente de correlación de Pearson ($r=0.885$, $p<0.001$; $n-2=9$); en Mor las concentraciones oscilan en un intervalo mayor (4.6-296 ppm) que en Jac (1.5-25 ppm). Las mayores concentraciones son en los primeros años de crecimiento del árbol y disminuyen a través del tiempo.

Pb: la concentración en Mor oscila de 0.4 a 6.8 ppm, mayor a Jac (0.03-0.5 ppm); las concentraciones de Pb del árbol de Mor son mucho mayores que las de Jac - que suben y bajan de 1943-1982 y luego se mantienen dentro del mismo intervalo

(0.09-0.17 ppm) los últimos 25 años; en la curva de Mor se observa un pico en el periodo de 1978-1982, y la mayor concentración de 1993-1997.

Zn: en Mor las concentraciones se encuentran entre 1.3 y 13 ppm; para Jac de 0.8-10.4 ppm; en Jac hay un pico de 1983-1987 pero luego vuelve a bajar la concentración hasta 1.2 ppm.

En general para Cu y Pb, Mor muestra mayores concentraciones que Jac; Cd y Zn también son mayores excepto por un periodo. En el caso del Cu en las dos zonas disminuye la concentración de la misma manera a pesar de que Mor está 10 veces más concentrado que Jac.



Gráfica 3. Concentraciones de Cd, Cu, Pb y Zn en el fresno de Morales

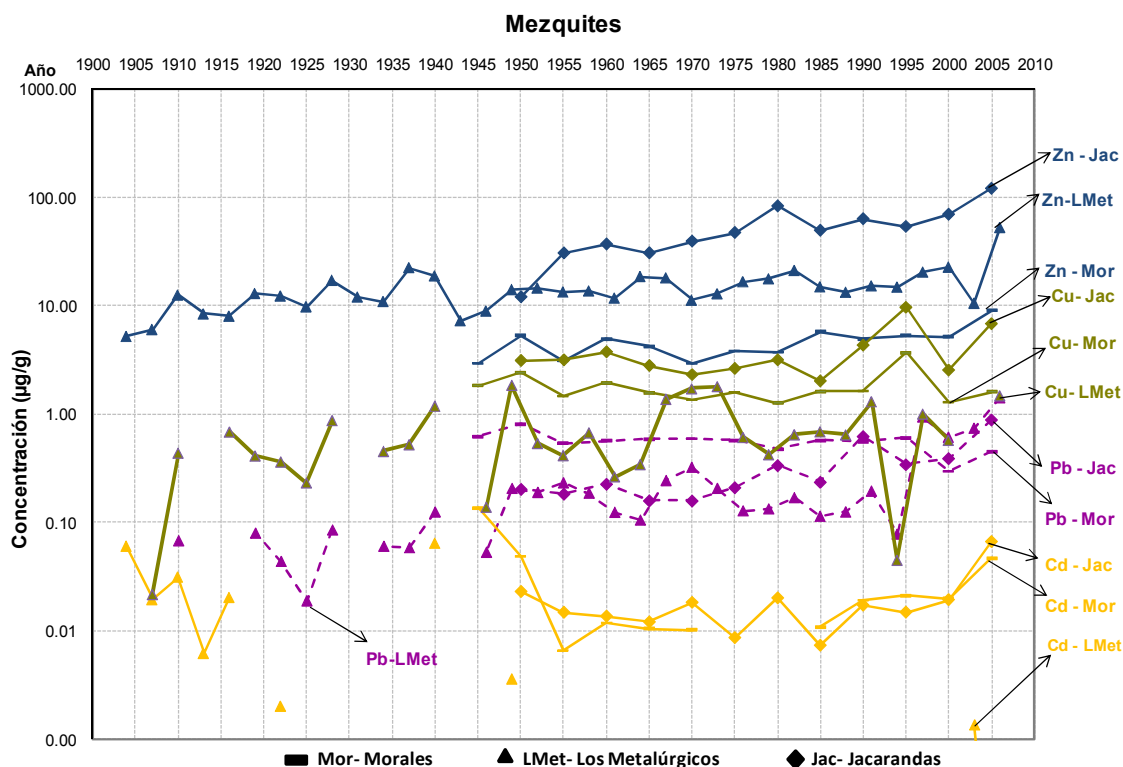
En la Tabla 6 se presentan las correlaciones entre los metales del mismo árbol de ambas zonas. En Jac hay una alta correlación entre Cd-Cu ($r=0.898$; $p<0.001$) y en Mor, correlacionan Pb-Cd y Cu-Zn ($r=0.807$ y $r=0.832$ respectivamente; $p<0.001$). En la Gráfica 3, se pueden ver las tendencias tanto de Cu-Zn a disminuir, como de Pb-Cd a aumentar en esta última zona.

Tabla 6. Coeficiente de correlación de Pearson entre los metales del mismo fresno (n=2=11).

Jacarandas			Morales		
Metales	r	p	Metales	r	p
Cu-Cd	0.898	<0.001	Pb-Cd	0.807	<0.001
			Cu-Zn	0.832	<0.001

4.3.2 Comparación entre Mezquites (Mz)

En la Gráfica 4 se muestran las tendencias de Cd, Cu, Pb y Zn de los mezquites de Morales, Jacarandas y Los Metalúrgicos.



Gráfica 4. Concentraciones de Cd, Cu, Pb y Zn en los mezquites de Jacarandas, Los Metalúrgicos y Morales. No existe continuidad en las líneas cuando no se detectó el metal.

Cd: existe una correlación significativa ($r=0.698$, $p<0.01$) entre cómo se comportan las concentraciones en Jac y Mor; en el árbol de LMet se detectó Cd de 1903-1917, y en otros tres periodos – 1921-1923; 1939-1941; 1948-1950 y de 2002-2004.

Cu: Jac está por encima de las demás zonas (2-9.6 ppm), se incrementa la concentración de 1993-1997, luego disminuye en el periodo de 1998-2002 y aumenta nuevamente de 2003-2007; Mor oscila entre 1.3 y 3.7 ppm, también presenta un pico de 1993-1997; el comportamiento del Cu en Mor y Jac tiene una

correlación de $r=0.768$, $p<0.001$; el árbol de LMet tiene concentraciones de hasta 1.9 ppm con periodos donde no se detectó.

Pb: la máxima concentración en todos los casos es el del árbol de LMet (1.4 ppm) que aumenta de 1993 a 2007; el árbol de Mor mantiene por un largo periodo mayores concentraciones que los otros (1945-1988); las concentraciones de Jac van de 0.35 a 0.66 ppm y hay un pico en el periodo 1987-1989. En Jac y Mor el comportamiento es muy parecido, sin embargo no fue posible obtener el coeficiente de correlación, ya que los puntos de Jac son cada 5 años y los de LMet cada 3.

Zn: las concentraciones en Jac (12-121 ppm) tienden a aumentar a lo largo de los años al igual que el árbol de Mor (3-9 ppm) y de LMet (6-52 ppm); el coeficiente de Pearson ($r=0.629$, $p<0.025$) entre Jac y Mor muestra correlación entre los comportamientos de las concentraciones a través del tiempo a pesar de que Mor está 10 veces menos concentrado que Jac.

El mezquite de Jac en general tiene mayores concentraciones de Cu y Zn que el de Mor; para Cd, en Mor y Jac los rangos son similares y para Pb en los últimos 15 años aumenta la concentración en LMet, pero Mor es el más concentrado durante un mayor periodo.

Tabla 7. Coeficiente de correlación de Pearson entre los mezquites de Jacarandas y Morales (n-2=10).

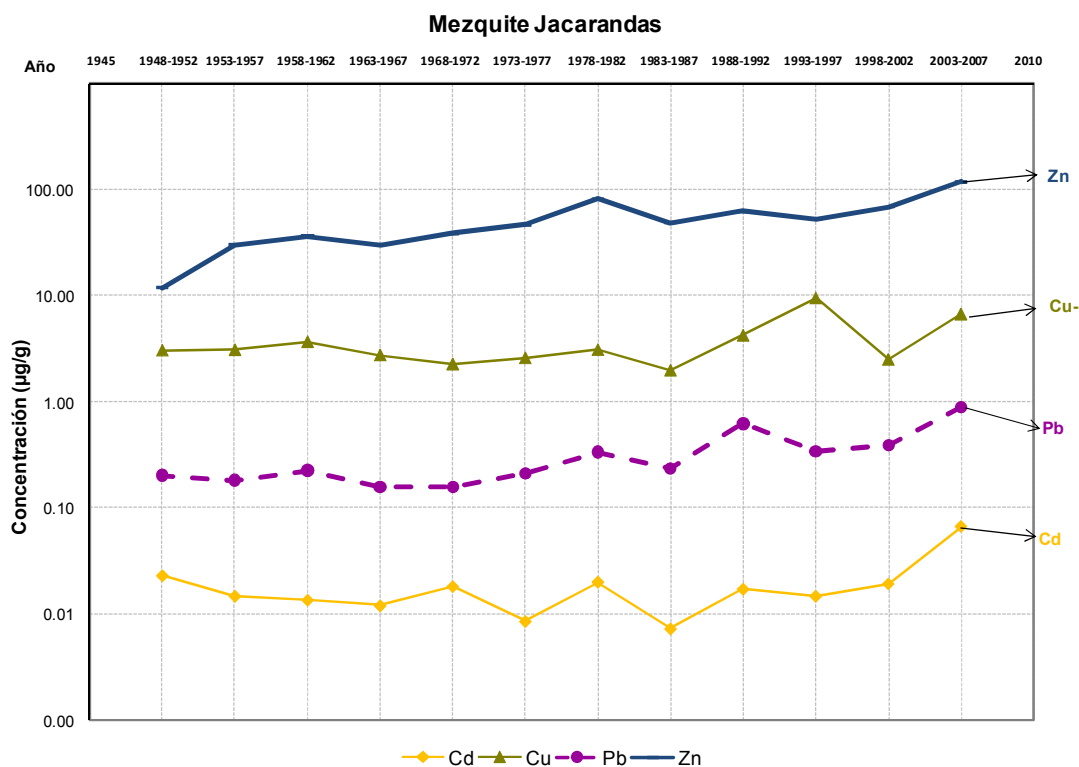
Metal	r	p
Cd	0.698	<0.01
Cu	0.768	<0.001
Zn	0.629	<0.025

Respecto al comportamiento de los metales en el mismo árbol, en Jac hay alta correlación Pb-Cd-Zn; en LMet Pb-Cu-Zn y en Mor, Pb-Cu (ver Tabla 8). Como se explica en la Sección 5, la relación entre metales del mismo árbol podría deberse a la presencia de éstos en cierta proporción en los residuos depositados en la zona de influencia.

Tabla 8. Coeficiente de correlación de Pearson entre los metales del mismo mezquite, en Jacarandas (n-2=10), Los Metalúrgicos (n-2=33) y Morales (n-2=11).

Jacarandas			Los Metalúrgicos			Morales		
Metales	r	p	Metales	r	p	Metales	r	p
Pb-Cd	0.809	<0.001	Pb-Cu	0.383	<0.025	Pb-Cu	0.476	<0.1
Zn-Cd	0.721	<0.001	Cu-Zn	0.431	<0.025			
Pb-Zn	0.856	<0.001	Pb-Zn	0.753	<0.001			

La Gráfica 5 muestra el comportamiento de Pb y Zn en Jacarandas, que son los metales con mayor correlación ($r=0.856$, $p<0.001$). La correlación entre Cu y los demás metales no fue significativa.



Gráfica 5. Concentraciones de Cd, Cu, Pb y Zn en el mezquite de Jacarandas.

4.3.2.1 Factor de enriquecimiento: mezquites

El factor de enriquecimiento es la relación entre la concentración obtenida del analito y el valor de fondo; a partir de este factor se dice si el metal está más o menos enriquecido que el valor de referencia y así sugerir si existe o no contaminación con dicho metal en la muestra.

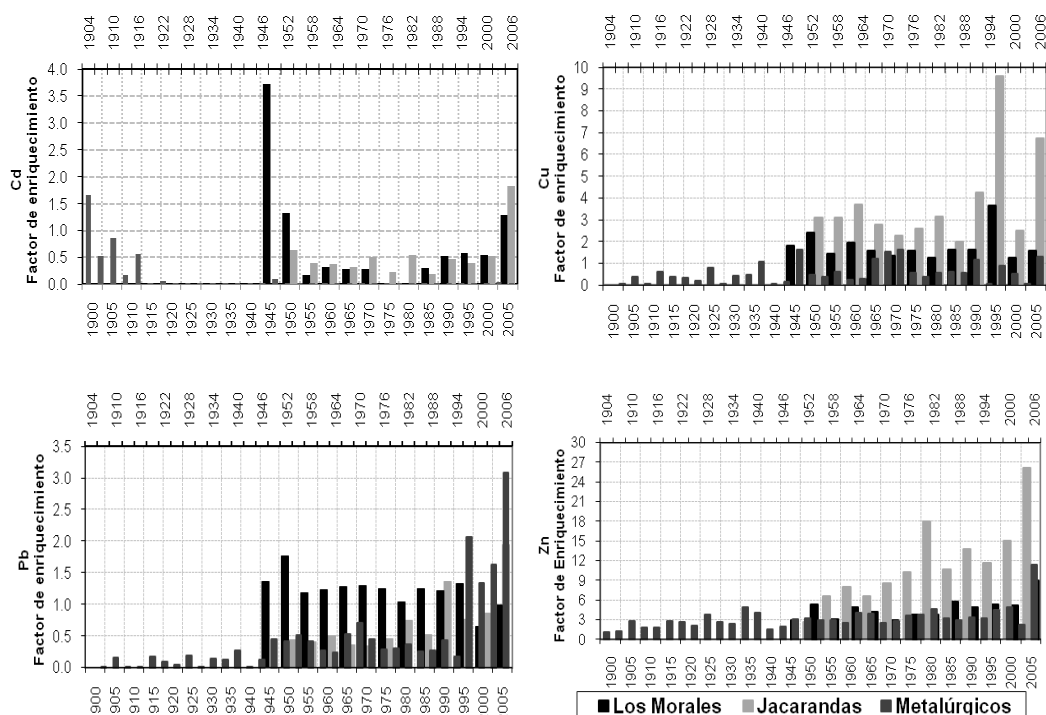


Figura 3. Gráficas de los factores de enriquecimiento de los mezquites

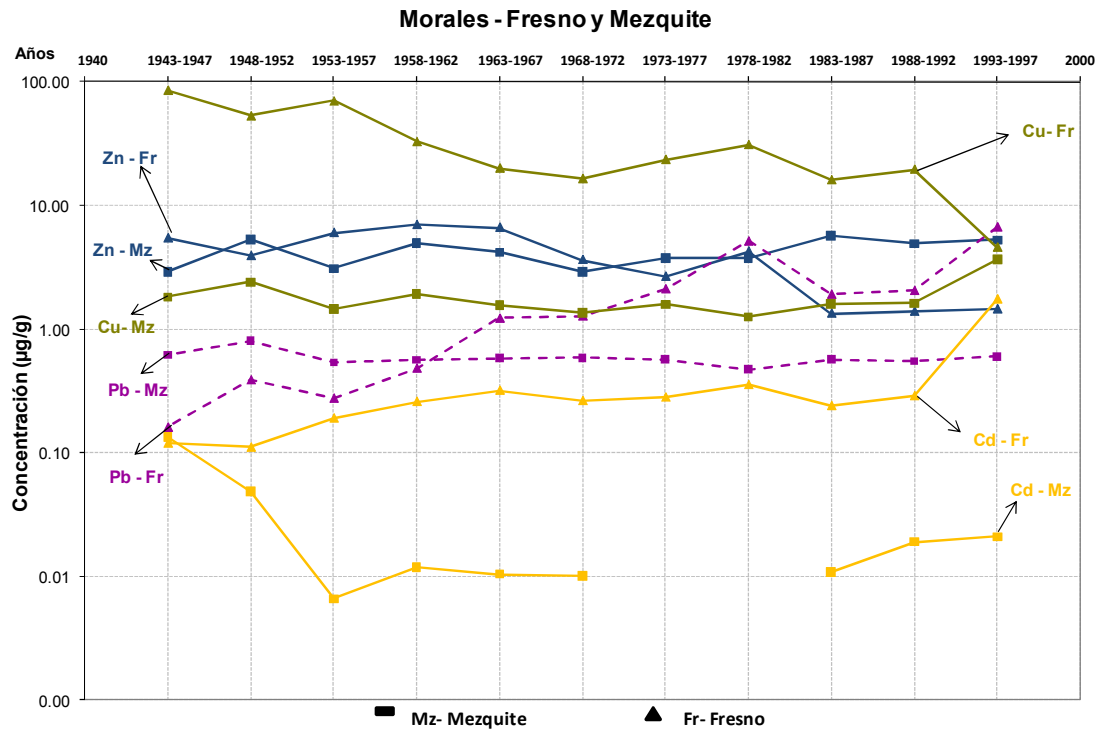
Sólo se calculó este factor para los metales encontrados en los mezquites, pues como ya se mencionó, no se encontró algún espécimen de fresno en la zona control. En las gráficas de la Figura 3 se observa que el Cd sólo está enriquecido en algunos periodos para las tres zonas. El Cu está muy enriquecido en todos los periodos tanto en Jac (hasta 3.7 veces) como en Mor (hasta 9.6 veces), por el contrario, la mayor parte de los valores de Cu en el mezquite de LMet están por debajo del valor de fondo. El Pb está enriquecido hasta 3.1 veces en LMet sólo en los últimos doce años; el árbol de Mor está ligeramente enriquecido (1.9 veces) y el de Jac sólo en dos periodos (1988-1992 y 2003-2007)). El metal más enriquecido es el Zn, en todos los casos las concentraciones estuvieron por encima del valor de fondo, en orden creciente Mor, LMet y Jac (enriquecido hasta 26 veces, su concentración aumenta claramente a través del tiempo).

4.3.3 Comparación entre especies

Con el objetivo de comparar al fresno con el mezquite, se cotejaron sus comportamientos en Morales y en Jacarandas.

4.3.3.1 Morales

En la Gráfica 6 se muestran las tendencias de Cu, Zn, Pb y Cd en el fresno y en el mezquite de Morales.



Gráfica 6. Comparación del comportamiento de Cd, Cu, Pb y Zn entre el fresno y el mezquite de Morales. Se muestra únicamente hasta 1997, que corresponde al último periodo para el que se tienen datos del fresno de Morales.

Cd: el Fr tiene mayores concentraciones (0.11-1.75 ppm) que el Mz (0.01-0.14 ppm); en el Mz disminuye y en el Fr aumenta con respecto a su concentración inicial, en este último se observa un pico muy importante en los últimos cinco años (2003-2007). En el Fr, el Cd no se detectó en los periodos que corresponden de 1973-1982.

Cu: el Fr tiene concentraciones (4.6-85.4 ppm) que van disminuyendo; el Mz (1.3-3.7 ppm) aumenta bruscamente en el periodo de 1.6 a 3.7 ppm de 1993-1997. Nótese que el Fr está un orden de magnitud más concentrado que el Mz.

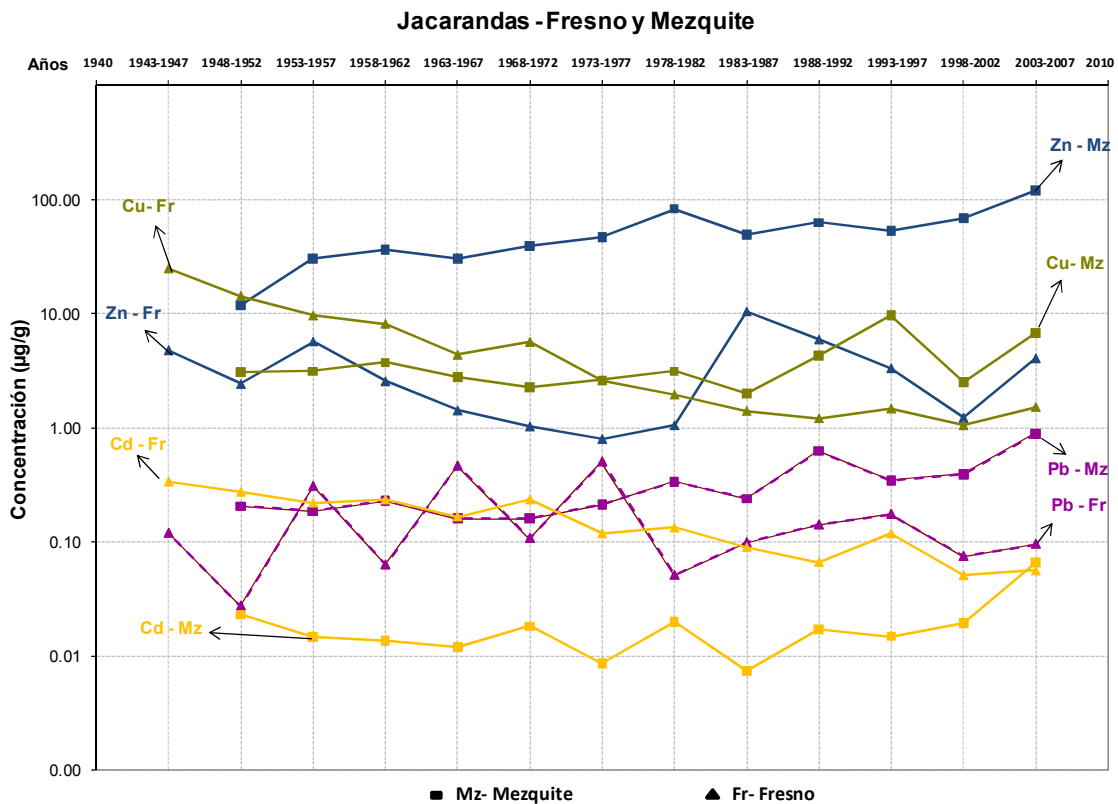
Pb: de 1943-1962 el Fr tiene mayor concentración que el Fr, posteriormente este último llega hasta 6.8 ppm.

Zn: ambas series oscilan en los mismos intervalos de concentración – Fr (1.3 a 7 ppm), Mz (2.9-5.8 ppm); el Fr tiene concentraciones más altas los últimos 15 años.

En resumen el Fr de Mor acumula más Cd, Cu y Pb que el mezquite; en el caso del Zn no hay una tendencia clara. No hay correlaciones significativas en la variación de los metales en ambas especies.

4.3.3.2 Jacarandas

En la Gráfica 7 se muestran las tendencias de Cu, Zn, Pb y Cd en el fresno y el mezquite de Jacarandas.



Gráfica 7. Comparación del comportamiento de Cd, Cu, Pb y Zn entre el fresno y el mezquite de Jacarandas

Cd: el Fr tiene mayores concentraciones que el Mz a excepción del último periodo (2003-2007) donde tienen concentraciones similares (≈ 0.07 ppm); el Cd en el fresno tiende a disminuir.

Cu: el Fr tiene más Cu que el Mz hasta el periodo de 1973-1977, luego el Mz sigue aumentando su concentración los siguientes 30 años.

Pb: el Mz tiende a aumentar hasta 0.88 ppm en los últimos 5 años, en tanto que el Fr aumenta y disminuye periódicamente hasta 1982 y luego se mantiene por debajo de 0.17 ppm.

Zn: en el Mz aumenta de 12 a 120 ppm, concentraciones un orden de magnitud por encima de las del Fr (0.8-10.4 ppm).

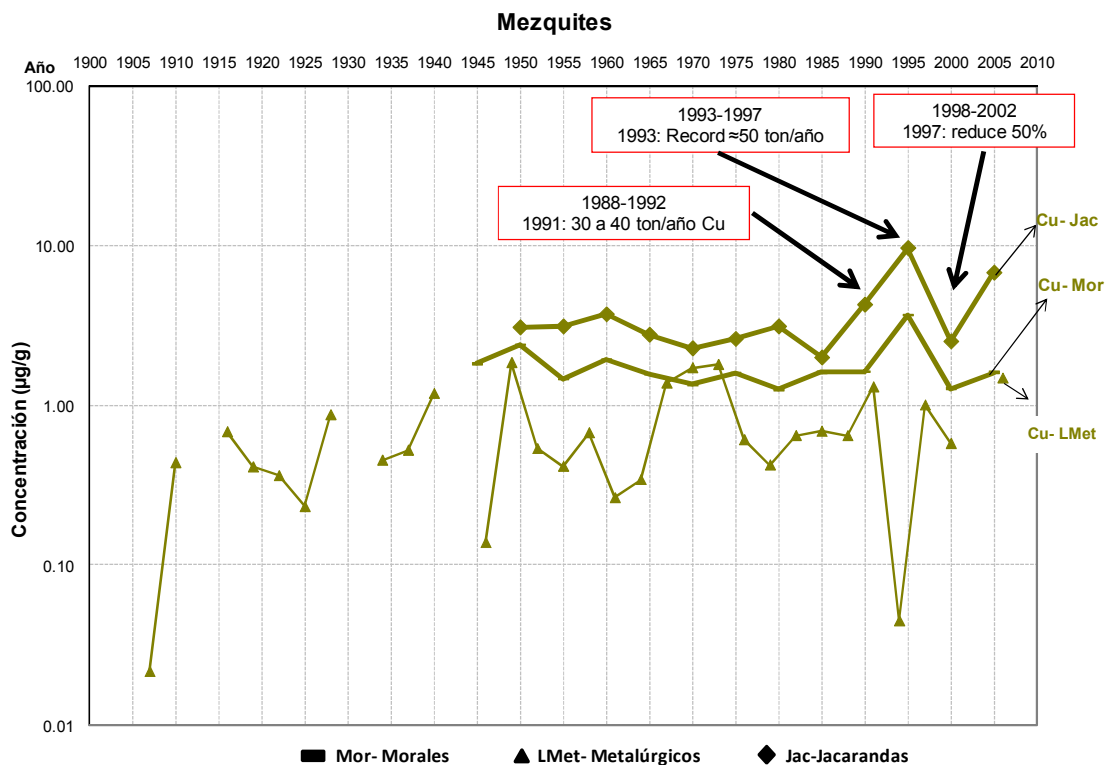
El Fr acumula más Cd y Cu que el Mz; en el caso de Pb el Mz acumula más Zn, sin embargo no se observa ninguna tendencia definida; el Mz acumula Zn un orden de magnitud mayor que el Fr. No hubo correlación en la variación de los metales entre ambas especies.

En resumen, si se comparan los resultados de ambos sitios, se puede decir que el fresno acumula más Cd y Cu que el mezquite. Para el caso del Zn, los resultados de Jac sugieren que el mezquite acumula más que el fresno. Finalmente, para el Pb no se tiene una tendencia clara sobre la especie que acumula más dicho metal.

4.3.4 Comparación de tendencias con la actividad metalúrgica

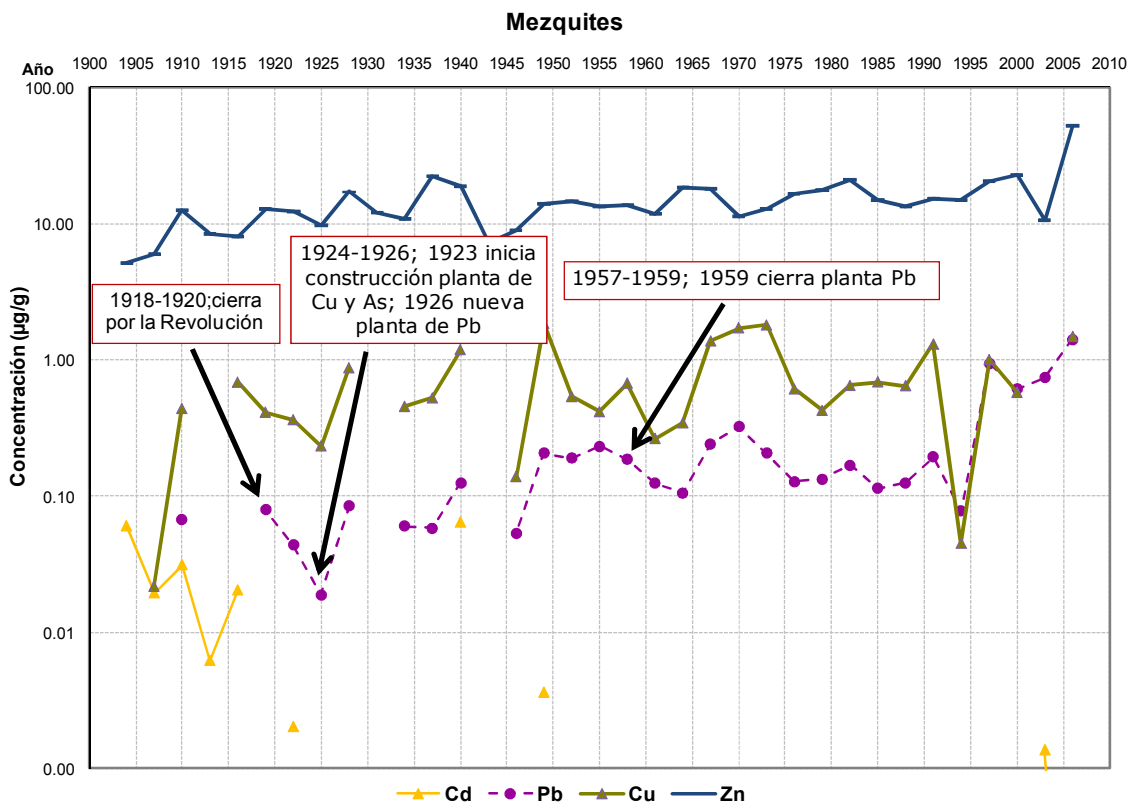
Se comparó el comportamiento de las concentraciones de los metales con los datos conocidos de la planta, para tratar de encontrar alguna relación entre la actividad metalúrgica y las variaciones de los metales.

Nótese que el Cu en Jac y Mor, se comporta de la misma manera (Tabla 7) - esta correlación sugiere la misma fuente de contaminación (ver Sección 5). En la Gráfica 8 se señalan tres puntos que concuerdan con los datos históricos de la fundidora de cobre. El primero de ellos corresponde al periodo de 1988-1992; ya que en 1991 se incrementó la producción de 30 a 40 ton/año de Cu y en el segundo periodo (1993-1997), el pico máximo corresponde a la cifra récord de producción de dicho metal en 1993 (≈ 50 ton/año). El tercer punto corresponde al periodo de 1998-2002, cuando en 1997, la producción de Cu se redujo al 50 % por problemas de contaminación asociados con las desfavorables condiciones climatológicas en la Ciudad.



Gráfica 8. Comparación de la variación de Cu en Jacarandas, Morales y Los Metalúrgicos

En Los Metalúrgicos, también se observó relación entre los acontecimientos conocidos de la historia del complejo metalúrgico y las concentraciones obtenidas (ver Gráfica 9).



Gráfica 9. Concentraciones de Cd, Cu, Pb y Zn en el mezquite de Los Metalúrgicos.

Para Pb, en el periodo correspondiente a 1918-1920 hay una disminución en la concentración, lo cual coincide con el cierre de la planta por el movimiento revolucionario de México; luego, de 1924-1926, corresponde con la nueva construcción de la planta de Cu y As (1923) y posteriormente de la puesta en marcha de una nueva planta de Pb (1926); a partir de este punto se observa un incremento en ambas concentraciones – de Cu y Pb. Nótese que la correlación es significativa (Tabla 8) y a simple vista el comportamiento entre ambas líneas es parecido. Hay dos periodos donde ambas concentraciones estuvieron por debajo del LD y no corresponde con ningún suceso conocido – en estos puntos no se descarta un posible error experimental. Luego de 1957-1959 se nota una disminución en la concentración de Pb por el cierre de la planta que lo beneficiaba (1959), sin embargo las concentraciones continúan aumentando paulatinamente con respecto a los valores de la edad temprana del árbol.

5. DISCUSIÓN

Primero que nada, hay que resaltar que cuando se analizaron los valores de $\Delta^{14}\text{C}$ obtenidos para los anillos elegidos (ver Sección 3.6.1.1 y Sección 4.2), no correspondían con los esperados de acuerdo a la curva de $\Delta^{14}\text{C}$ para la zona 2 del HN. En principio se esperaba que la diferencia de $\Delta^{14}\text{C}$ con respecto a la curva fuera de sólo un poco por mil hasta 15 ‰, de acuerdo al Efecto Suess reportado para otros sitios. Para los fines de esta investigación, se decidió trabajar con la mejor aproximación de $\Delta^{14}\text{C}$, entonces se buscaron los años que mejor ajustaran a la curva para zona limpia y se calculó el Efecto Suess local de la Ciudad de SLP para los años muy cercanos o anteriores a 1950, cuando no había grandes variaciones de radiocarbono por los ensayos nucleares a cielo abierto. Se encontró que estaban desfasados por al menos 10 años y que el mejor ajuste se logra al recorrer la cronología 13 años hacia atrás.

El error en el fechado por dendrocronología del fresno de Morales (M-VII) surgió de la suposición de que el árbol murió en el momento en que fue derribado por el viento. El mismo análisis de ^{14}C permitió descubrir que el último anillo que formó el árbol no corresponde a 2007. Una forma de saber el número exacto de anillos desfasados es hacer la cronología maestra para la zona – lo cual requiere del conteo de muchas series de los árboles del lugar (Villanueva *et al*, 2004). Otra forma sería analizar el ^{14}C de los anillos cercanos a 1964 para observar el pico de la curva y así, decir con exactitud a qué año corresponde cada anillo.

Ahora bien, la explicación de dicho desfase, es que el árbol del que se obtuvo la rodaja, estuvo muerto de pie por al menos una década – según el ajuste con los datos de radiocarbono - antes de que fuera derribado por el viento en marzo de 2008; es normal que los árboles mueran y pasen muchos años de pie (Dr. José Villanueva, comunicación personal).

De los años ajustados (1933, 1937, 1951, 1980, 1994) sólo se puede calcular el Efecto Suess para los primeros tres, ya que aun si no corresponden exactamente a ese año, el ^{14}C en esos años no tiene influencia de los ensayos nucleares, y en consecuencia su variación no es tan amplia. Recapitulando un poco de historia de la planta y del aumento en la actividad urbana, recuérdese que en 1933 el complejo tenía ya más de 40 años desde su fundación y para 1937 ya operaba la planta de Pb y la de H_2SO_4 ; específicamente en 1948 se abrió una planta termoeléctrica dentro del complejo metalúrgico para producir su propia energía; de igual manera

en 1940 había más de 98 mil habitantes en la Ciudad de SLP, y para 1960 más de 200 mil (INEGI, 1940, 1950). Analizando el Efecto Suess, en 1937, $^{14}\text{S}=0.24 \pm 0.40$ % lo cual significa que hay 0.24 % más ^{14}C que en una zona limpia, equivalente a 2.4 ‰, que está dentro del intervalo de variación anual para antes de 1950. Para los años hipotéticos 1933 y 1951, el Efecto Suess es $^{14}\text{S}=-3.86 \pm 0.41$ % y -1.25 ± 0.41 % respectivamente; estos datos sí reflejan una dilución del radiocarbono para esos años y una aportación de 12 y casi 4 ppm de CO_2 de origen fósil en cada año.

Para 1980 y 1994 también se esperaría obtener dilución del ^{14}C , no sólo por la actividad del complejo metalúrgico, sino por el incremento de la población y en consecuencia del número de coches; en 1970 la población en la ZMSLP era de casi 290 mil habitantes, para 1990 eran casi 650 mil; el parque vehicular aumentó de 46 mil vehículos en circulación, a 120 mil en 1994 (INEGI, 2008), y por lo tanto la quema de combustibles fósiles debió también aumentar sustancialmente. La estimación de la concentración de CO_2 fósil podrá realizarse hasta que los anillos sean fechados con exactitud por alguno de los métodos descritos anteriormente.

De esta manera, con el cálculo del Efecto Suess local a través del análisis de los anillos de árbol como biomonitores, se pudo determinar la aportación de CO_2 de origen fósil al CO_2 atmosférico en una zona con actividad industrial y urbana. También quedó demostrada la capacidad del ^{14}C para fechar eventos del siglo XX, dada la marcada variación del radiocarbono moderno.

Gracias al análisis de ^{14}C del árbol de Morales, fue posible hacer el ajuste de los datos de metales de los anillos correspondientes. Éstos se analizaron en segmentos de 5 anillos, y los datos obtenidos para esta muestra se recorrieron dos puntos, que corresponden a 10 años, de tal forma que el tercer punto incluye de 11 a 15 años de desfase, que podría tener el árbol muerto.

Los anillos de árbol fueron analizados en segmentos de 3 años para el caso del mezquite de Los Metalúrgicos – debido a que es el árbol que abarca el mayor periodo de tiempo (1903-2007) y no se encontró otro espécimen igual de longevo en la zona de influencia, con ello se pretendía obtener una mejor resolución de las variaciones de los metales a través del tiempo en esta especie. Por esta razón no fue posible obtener la correlación con respecto a las otras zonas, ya que las muestras fueron divididas en periodos de 5 años. En estudios posteriores, si se tuviera un ejemplar igual de longevo que el mezquite de Los Metalúrgicos, podría compararse el comportamiento de los metales en la primera parte del siglo XX.

En general, los órdenes de magnitud de las concentraciones de los metales van de menor a mayor: $Cd < Pb < Zn < Cu$ en Fr y $Cd < Pb < Cu < Zn$ en Mz; se sabe que el Cu y el Zn son micronutrientes, por lo que en principio se esperaba encontrarlos en los anillos, a diferencia del Cd y el Pb que están dentro de los metales no esenciales. Ahora, qué tanto más sean absorbidos de lo que en verdad se requiere, tiene que ver con el microambiente de las raíces si es que los metales son tomados por esa vía, pues influyen varios factores en su biodisponibilidad - lluvia, pH, especie del metal, actividad microbiana, etc., y si también se absorben vía hojas y corteza.

En resumen, las tendencias claras son que el fresno de Mor tuvo mayores concentraciones de Cu y Pb que Jac; Cd y Zn también son mayores excepto por un periodo. El mezquite de Jac tiene mayores concentraciones de Cu y Zn que el de Mor. Entre especies entre sitios, el fresno acumula más Cd y Cu que el mezquite. Para el caso del Zn, el mezquite acumula más que el fresno; en Pb no hay tendencia definida.

Entonces el Fr acumula más de todos los metales (excepto Zn) y ésta parece ser una característica de la especie, sin embargo es sumamente importante recalcar que para el fresno no se puede hablar de contaminación con certeza a falta de valores de fondo. En el futuro, se debe analizar un espécimen fuera de la zona de influencia para poder evaluar los resultados presentados en este trabajo en términos del factor de enriquecimiento.

También en esta especie, el Cu en las dos zonas disminuye de la misma manera a pesar de que Mor está 10 veces más concentrado que Jac. El hecho de que haya correlación en las variaciones del Cu, sugiere que en ambas zonas, la fuente de contaminación podría ser la misma; se propone que la diferencia en el orden de magnitud de concentración se debe a la distancia de las zonas de muestreo con respecto al complejo metalúrgico y a la dirección preferencial de los vientos. Nótese que Morales está a 1.1 km de distancia de una de las chimeneas de la planta, mientras que Jacarandas se encuentra a 2.8 km; las concentraciones en Morales son diez veces mayores que en Jacarandas (ver Figura 1, sección 3.1). Sin embargo, esta sugerencia no aplica para el Mz, que tiene mayores concentraciones de Zn y Cu en Jac; en LMet son menores las concentraciones de Cd, Cu y Pb que en las otras dos. En LMet, se sugiere que la principal fuente de contaminación no proviene de las chimeneas, sino de las escorias vitrificadas

localizadas a menos de 1 km de distancia y que por lo tanto, son muy estables e insolubles.

A pesar de que no se pudo obtener la correlación entre LMet y las otras dos zonas, las curvas de LMet y Jac se comportan de manera similar – lo que sugiere la misma fuente de contaminación. Para Zn, hay una diferencia de un orden de magnitud (Jac>Mor); también hay correlación significativa para Cd y Cu.

En los fresnos no fue posible relacionar ninguna de las tendencias con algún suceso de la historia de la planta. Si sólo se hubiera analizado esta especie, podría haberse concluido erróneamente que la contaminación por metales ha disminuido a través del tiempo en la zona de influencia (excepto Pb), lo cual no corresponde con los datos conocidos sobre la producción de metales. En el caso del Pb se observa que su concentración en Mor aumenta a pesar de que la planta cerró en 1959; se sugiere que dicho resultado tiene qué ver con el uso de aditivos de Pb de la gasolina utilizados por muchos años; esta tendencia no se observa en Jac y se propone que es debido a su lejanía con el paso constante de automóviles – actualmente se ha convertido en una zona residencial. Para poder distinguir la fuente de contaminación podría hacerse un estudio de Pb isotópico.

Respecto a las correlaciones existentes entre los metales en el mismo árbol, concuerda con que los polvos que se depositan en los suelos contienen a todos los metales que se estudiaron, como se explica en el apartado 2.4.3. Para el Fr de Jac se observa una alta correlación entre Cd-Cu; y en Mor, correlacionan Pb-Cd y Cu-Zn. En los mezquites correlacionan Pb-Zn-Cd en Jac; Pb-Zn-Cu en LMet; y Pb-Cu en Mor.

El comportamiento del Cu en el mezquite, en Ja y Mor, cuadra bien con algunos sucesos de la planta de Cu – como la producción máxima en 1993 y su reducción al 50 % en 1997; se esperaría que esto ocurriera en LMet también, sin embargo la comparación sólo puede ser cualitativa como se mencionó antes.

En esta última zona las tendencias que se pueden explicar con la historia de la planta, con la correspondiente reserva de que hay periodos que no siguen el comportamiento esperado y que podría haber error experimental en el tratamiento de la muestra. Llama la atención el hecho de que a pesar de haber cerrado la planta de Pb, éste sigue variando igual que el Zn y el Cu, lo que sugiere que los residuos generados tienen la misma proporción de los metales y no cambia a pesar de que se dejó de beneficiar el Pb.

Respecto a los factores de enriquecimiento del mezquite, el Cd sólo está enriquecido en algunos periodos para las tres zonas; el Cu está enriquecido en Jac y en Mor (Mor>Jac), en LMet hay poco enriquecimiento – lo que concuerda con la contaminación proveniente de las escorias vitrificadas. En cuanto a Pb se refiere, éste está enriquecido en LMet sólo en los últimos doce años; en Mor está ligeramente enriquecido y el de Ja sólo en dos periodos. El metal más enriquecido es el Zn, en orden creciente Mor<LMet<Ja. Para decir con mayor certeza si las diferencias en los enriquecimientos dependen del compuesto en que se encuentra el metal, del suelo donde crece específicamente el árbol, del grado de contaminación en cada sitio o la mezcla de estos factores, sería interesante analizar la mineralogía del suelo de cada árbol y a diferentes niveles de la superficie, para ver cómo varía la concentración total y la fracción biodisponible de cada metal respecto a la profundidad, y si existe alguna relación con la distribución de las raíces de los árboles.

Todo lo anterior justifica un amplio estudio de la química, la biología y la mineralogía del suelo, para sugerir mecanismos por medio de los cuales los árboles son capaces de hacer que los metales sean biodisponibles y que puedan acumularlos - ya que se trata de un complejo sistema multifactorial -, también para saber los daños que le pueden provocar al árbol y evaluar su potencial uso como fitorremediadores en zonas con actividad metalúrgica.

En la zona de estudio, los anillos de crecimiento de árbol de mezquite (*Prosopis juliflora*) parecen tener mayor potencial en estudios de impacto antropogénico que el fresno (*Fraxinus udhei*) por su amplia distribución y por las correlaciones encontradas respecto a la actividad metalúrgica.

6. CONCLUSIONES

Los anillos de crecimiento de árbol de fresno y mezquite tienen potencial en estudios de impacto antropogénico en zonas con actividad metalúrgica: fresno para determinar el Efecto Suess local y mezquite para estudios de contaminación por metales.

El ^{14}C permitió corregir el error en el conteo de anillos del árbol utilizado en dicho análisis.

El $\Delta^{14}\text{C}$ analizado en los anillos de árbol fue menor que el reportado para una zona limpia, observándose así el Efecto Suess local en la ciudad de SLP en dos de los años ajustados según las variaciones de $\Delta^{14}\text{C}$ moderno; con ello se calculó la aportación respectiva de CO_2 de origen fósil.

Se observaron variaciones a través del tiempo de las concentraciones de Cd, Pb, Cu y Zn en los anillos de árbol de mezquite y fresno. En algunos casos hubo relación cualitativa de acuerdo con la actividad metalúrgica de la zona.

En otros, las tendencias observadas coinciden con la dirección preferencial de los vientos y con la posible fuente de contaminación. Los patrones de variación de los cuatro metales tienen correlaciones significativas entre árboles de la misma especie en diferentes zonas y entre los metales de un mismo árbol. Se observó correlación Cd-Cu, Pb-Cd y Cu-Zn en Fresno; y Pb-Zn-Cd, Pb-Zn-Cu y Pb-Cu en Mezquite.

El fresno es mejor bioacumulador de Cd, Pb y Cu; y mezquite de Zn. El Fresno de Morales tiene mayores concentraciones de todos los metales que el de Jacarandas; para el Mezquite, Zn y Cu son mayores en Jacarandas, Pb es mayor en Los Metalúrgicos y Cd en Morales.

Los cuatro metales están enriquecidos en los mezquites, lo cual permite hablar de contaminación por metales pesados en la zona de influencia del complejo metalúrgico.

Se requieren de más estudios para dilucidar los mecanismos por medio de los cuales los árboles pueden absorber los metales, aun si los compuestos en los que se encuentran son insolubles; y para entender los factores que influyen en la acumulación de los metales en los anillos de árbol.

7. BIBLIOGRAFÍA

Aguirre-Rodríguez R., 2007. Valoración de la geodisponibilidad y bioaccesibilidad en suelos contaminados con elementos potencialmente tóxicos por la industria minero-metalúrgica. Tesis (maestría), Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Albert R. y W. Horwitz, 1997. A Heuristic Derivation of the Horwitz Curve. *Anal. Chem.* 69:789-790.

AOAC International, 2004. Definitions and calculations of HORRAT values from intralaboratory data. Disponible en: http://www.aoac.org/dietsupp6/Dietary-Supplement-web-site/HORRAT_SLV.pdf

Aragón-Piña A., Torres-Villaseñor G., Fernández-Monroy M., Luszczewski Kudra A. y R. Leyva-Ramos, 2000. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico. *Atmos. Environ.* 34:4103-4112.

Awskiuk R. y M.F. Pazdur, 1986. Regional Suess effect in the Upper Silesia Urban Area. *Radiocarbon* 28 (2A): 655-660

Aznar J.C., Richer-Lafleche M., Bégin C. y R. Rodriguez, 2008. Spatiotemporal reconstruction of lead contamination using tree rings and organic soil layers. *Sci. Total Environ.* 407: 233-241.

Balouet J.C., Oudijk G., Smith K.T., Petrisor I., Grudd H. y B. Stocklassa, 2007. Applied Dendroecology and Environmental Forensics. Characterizing and Age Dating Environmental Releases: Fundamentals and Case Studies. *Environmental Forensics* 8:1-17.

Bellis D.J., Satake K., Noda M., Nishimura N. y C.W. McLeod, 2002. Evaluation of the historical records of lead pollution in the annual growth rings and bark pockets of a 250-year-old *Quercus crispula* in Nikko, Japan. *Sci. Total Environ.* 295: 91-100.

Beramendi-Orosco L.E., González-Hernández G., Villanueva-Díaz J., Santos-Arévalo F.J., Gómez-Martínez I., Cienfuegos-Alvarado E., Morales-Puente P., Urrutia-Fucugauchi J., 2009. Modern radiocarbon levels for northwestern Mexico derived from tree rings – A comparison with Northern Hemisphere zones 2 and 3 curves. *Radiocarbon* (enviado julio 2009).

Bi X., Feng X., Yang Y., Li X., Shin G.P.Y., Li.F., Qiu G., Li. G, Liu T. y Z. Fu, 2009. Allocation and source attribution of lead and cadmium in maize (*Zea mays* L.) impacted by smelting emissions. *Environ. Poll.* 157: 834-839

Bombén, A.M., 1997. Centelleo líquido. Apuntes del Curso Metodología y Aplicación de Radioisótopos, Buenos Aires, Argentina. Disponible en <http://200.0.198.11/MenoriaT/MT95-97/Pi5-97.pdf>

- Bronk Ramsey, C., 2008. Radiocarbon dating: Revolutions in understanding. *Archaeometry* 50: 249-275.
- Bukata A.R. y T.K. Kyser, 2008. Tree-ring elemental concentrations in oak do not necessarily passively record changes in bioavailability. *Sci. Total Environ.* 390: 275-286.
- Caballero E., 1989. Fraccionamiento isotópico: efecto de la composición química. *Estudios Geológicos* 45: 299-314.
- Calderón J., Navarro M.E., Jimenez-Capdeville M.E., Santos-Diaz M.A., Golden A., Rodriguez-Leyva I., Borja-Aburto V. y F. Díaz-Barriga, 2001. Exposure to arsenic and lead and neuropsychological development in Mexican children. *Environ. Res. A* 85: 69-76
- Calva-Vázquez G., Razo-Angel G., Rodriguez-Fernandez L. y J.L. Ruvalcaba-Sil, 2006. Study of Z>18 elements concentration in tree rings from surroundings forests of the Mexico Valley using external beam PIXE. *Nucl. Instr. and Meth. B* 249: 588-591.
- Cantin-Aranda M.C., 2003. Utilización de anillos de crecimiento de Ciprés (*Cupressus macrocarpa Hartw.*) para inferir el patrón temporal de contaminación en Ventanas, V Región, (1960-2000). Taller de licenciatura, Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Agronomía, Área de Hortalizas y Flores, Quillota, Chile.
- Cheng Z., Buckley B.M., Katz B., Wright W., Bailey R., Smith K.T., Li J., Curtis A. y A. van Geen, 2007. Arsenic in tree rings at a highly contaminated site. *Sci. Total Environ.* 376, 324-334
- Coby S.C. Wong, Xiangdong L. y I. Thornton, 2006. Review: Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environ. Poll.* 142:1-16.
- Correa-Galicia P., 2006. Correlación nutrimental del suelo y anillos de crecimiento del bosque de pino-oyamel del Parque Nacional Zoquiapan a través del depósito atmosférico mediante la técnica de PIXE. Tesis (licenciatura), Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Cruz-Muñoz, A.R., 2007. Dendrocronología y PIXE para la evaluación del crecimiento de pino influenciado por el cambio del régimen climático y la contaminación atmosférica en el Iztapopo. Tesis (licenciatura), Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Díaz-Barriga F., Santos M.A., Mejía J.J., Batres L., Yáñez L., Carrizales L., Vera E., Razo L.M. y M.E. Cebrián, 1993. Arsenic and Cadmium Exposure in Children Living Near a Smelter Complex in San Luis Potosi, Mexico. *Environ. Res.* 62 (2): 242-250.

- Godwin, H., 1962. Radiocarbon dating. *Nature* 195 (4845): 943-945.
- EURACHEM, 1998. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Reino Unido. Disponible en: <http://www.eurachem.org/guides/valid.pdf>
- Etheridge D.M., Steele L.P., Langenfelds R.L, Francey R.J., Barnola J.M. y V.I. Morgan, 1996. Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. *J. Geophys. Res.* 101(2): 4115-4128
- González-Hernández G. y L.E. Beramendi-Orosco, 2006. Laboratorio Universitario de Radiocarbono. A un año de su creación. *Serie: Infraestructura científica y desarrollo tecnológico* 5, Instituto de Geofísica, UNAM
- Grissino-Mayer H.D., 2009. "Wood Anatomy of Tree Rings", Department of Geography, The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee. Recuperado el 06/08/09. <http://web.utk.edu/~grissino/ltrs/lectures/wood%20anatomy.ppt>
- Grupo México, 2009. "Desarrollo Sostenible 2008". Recuperado el 08/03/09 <http://www.gmexico.com.mx>
- Gutiérrez R., Villalobos M., Romero F. y L. Fernández, 2005. Natural attenuation of arsenic in semiarid soils contaminated by oxidized As wastes. In: Advances in Arsenic Research, Integration of Experimental and Observational Studies and Implications for Mitigation. *American Chemical Society Symposium Series* 915: 235-5.
- Harris Daniel C., 2001. Análisis Químico Cuantitativo, Editorial Reverté, 2ª-edición, Barcelona.
- Hernández-Álvarez E., González-Hernández G. y O. Morton-Bermea, 2004. Manual de preparación de muestras para análisis por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Reportes Internos 2004-02, junio. Instituto de Geofísica, UNAM.
- Hernández E., Lounejeva E., Morton O. y M.A. Armienta, 1998. Manual de análisis de elementos traza por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Reportes Internos 98-6, octubre. Instituto de Geofísica, UNAM.
- Hernández-Álvarez E., Morton-Bermea O., Guzmán-Morales J., Rodríguez-Salazar M.T de J., García M.E., Reyes-Sánchez M., Gutierrez-Ruiz M., Cenicerós-Gómez A., Hernández H. y G. Martínez-Jardines, 2009. Ejercicio de intercalibración de elementos traza y mayores en material de referencia certificado por ICP-MS e ICP-OES. XIX Congreso Nacional de Geoquímica En Actas INAGEQ Vol. 15 (1):31
- Hernández-Tapia R., 2007. Dendroquímica y dendroecología de árboles Pino-Oyamel en una zona de transición del Parque Nacional Zoquiapan. Tesis

- (licenciatura), Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Hseu Z.Y., 2004. Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods. *Bioresource Technol.* 95:53-59
- Hsueh, D. Y., N. Y. Krakauer, J. T. Randerson, X. Xu, S. E. Trumbore, y J. R. Southon, 2007. Regional patterns of radiocarbon and fossil fuel-derived CO₂ in surface air across North America. *Geophys. Res. Lett.* 34, L02816, doi:10.1029/2006GL027032.
- Hua Q. y M. Barbetti, 2004. Review of tropospheric bomb ¹⁴C data for carbon cycle modeling and age calibration purposes. *Radiocarbon* 46 (3):1273–1298.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). Recuperado en 05/09. <http://www.inegi.gob.mx>
- Censos de Población y Vivienda, 1930 – 1980
 - Censo General de Población y Vivienda 2000
 - II Conteo de Población y Vivienda 2005
 - Vehículos de motor registrados en circulación, 2008
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2007. Fourth Assessment Report on Climate Change 2007: Synthesis Report, Valencia, España, Organización de las Naciones Unidas.
- Keeling C.D., Piper S.C., Bacastow R.B., Wahlen M., Whorf T.P., Heimann M. y H.A. Meijer, 2001. Exchanges of Atmospheric CO₂ and ¹³CO₂ with the Terrestrial Biosphere and Oceans from 1978 to 2000. I. Global Aspects. SIO Reference 01-6. <http://repositories.cdlib.org/sio/reference/01-6>
- Kingston, H.M. (Skip) y S.J. Haswell, eds; 1997. Microwave-enhanced chemistry: fundamentals, sample preparation, and applications. American Chemical Society, Washington, D. C., USA.
- Lamble K.J. y S.J. Hill, Julio 1998. Critical review. Microwave digestion procedures for environmental matrices. *Analyst* 123:103R-133R.
- Lageard, J.G.A., Howell, J.J., B. Rothwell y I.B. Drew, 2008. The utility of *Pinus sylvestris* L. in dendrochemical investigations: Pollution impact of lead mining and smelting in Darley Dale, Derbyshire. *Environ. Poll.* 153: 284-294
- Lepp N.W., 1975. The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution. *Environ. Poll.* 9: 49-61.
- Levin I., Hammera S., Kromer B. y F. Meinhardt, 2008. Radiocarbon observations in atmospheric CO₂: Determining fossil fuel CO₂ over Europe using Jungfrauoch observations as background. *Sci. Total Environ.* 391: 211-216.
- Levin I., Schuchard J., Kromer B. y K.O. Münnich, 1989. The continental European Suess effect. *Radiocarbon* 31:431–440.

- Luyo M.L., 1995. El fraccionamiento isotópico. *Magistri et Doctores* 11, enero-febrero, 9-10.
- Marguí, E., Iglesias M., Queralt I. y M. Hidalgo, 1996. Lead isotope ratio measurements by ICP-QMS to identify metal accumulation in vegetation specimens growing in mining environments. *Sci. Total Environ.* 367: 988-998
- Ministerio de Salud de Costa Rica, 2009. Guía de validación de métodos analíticos. Disponible en: <http://www.ministeriodesalud.go.cr/empresas/protocolos/guiavalidacionmetodosanaliticos.pdf>
- Miyahara H., Masuda K., Furuzawa H., Menjo H., Muraki Y., Kitagawa H. y T. Nakamura, 2004. Variation of the radiocarbon content in tree rings during the Spörer minimum. *Radiocarbon* 46(2):965–8.
- Morales P. y E. Cienfuegos. Metrología de isótopos estables y materiales de referencia utilizados para la determinación isotópica de carbono, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y azufre. Disponible en <http://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/descarga/memorias%20simposio/documentos/ta-or023.pdf>
- Morales M., Villalba R., Grau H., Villagra P., Boninsegna J., Ripalta A. y L. Paolini, 2001. Potencialidad de *Prosopis ferox* Griseb (Leguminosae, subfamilia: Mimosoideae) para estudios dendrocronológicos en desiertos subtropicales de alta montaña. *Revista Chilena de Historia Natural* 74 (4), Santiago dic., disponible en http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0716-078X2001000400013&script=sci_arttext
- Morton-Bermea O. y E. Hernández-Álvarez, 2006. Reporte del 10° aniversario del Laboratorio de Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS). *Serie: Infraestructura científica y desarrollo tecnológico* 6, Instituto de Geofísica, UNAM
- Nabais C., Freitas H. Y J. Hagemeyer, 1999. Dendroanalysis: a tool for biomonitoring environmental pollution? . *Sci. Total Environ* 232: 33-37
- NOM-147-SEMARNAT/SSAI-2004, 2007. Establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio. 11 de noviembre.
- NIST (National Institute of Standards & Technology), 1991. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1547 Peach Leaves. Recuperado el 20/03/09. <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/archive/1547%20July%202,%201991.pdf>
- Nydal R. y K. Lovseth, 1996. Carbon 14 measurement in atmospheric CO₂ from Northern and Southern Hemisphere sites. 1962-1993. Carbon Dioxide Information Analysis Center – A – World Data Center for Atmospheric Trace Gases- Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

- Orlandi M., Pelfini M., Pavan M. Santilli M. y M.P. Colombini, 2002. Heavy metals variations in some conifers in Valle d' Aosta (Western Italian Alps) from 1930 to 2000. *Microchem. J.* 73: 237-244
- Patrick G.J. y J.G. Farmer, 2006. A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. *Sci. Total Environ* 362: 278-291.
- Pawelczyk S. y A. Pazdur, 2004. Carbon isotopic composition of tree rings as a tool for biomonitoring CO₂ level. *Radiocarbon* 46 (2):701-719.
- Pazdur A., Nakamura T., Pawelczyk S., Pawlyta J., Piotrowska N., Rakowski A., Sensula B. y M. Szczepanek, 2007. Carbon isotopes in tree rings: Climate and the Suess effect interferences in the last 400 years. *Radiocarbon* 49(2): 775-788.
- Pearson, C.L., Manning S.W., Coleman M. y K. Jarvis, 2006. A dendrochemical study of *Pinus Sylvestris* from Siljansfors Experimental Forest, central Sweden. *Applied Geochemistry* 21: 1681-1691.
- Perkin-Elmer, 1999. Wallac 1224-534 EASY View Spectrum analysis program.
- Povinec P., Chudy M. y A. Sivo, 1986. Anthropogenic radiocarbon: past, present and future. *Radiocarbon* 28 (2A): 668-672.
- Punshon, T., Berthsch P.M., Lanzirotti A., McLeod K. y J. Burger, 2003. Geochemical signature of contaminated sediment remobilization revealed by spatially resolved X-ray microanalysis of annual rings of *Salix nigra*. *Environ. Sci.and Technol.* 37: 1766-1774.
- Rakowski A.Z, Kuc T., Nakamura T. y A. Pazdur, 2004. Radiocarbon concentration in the atmosphere and modern tree rings in the Krakow area, southern Poland. *Radiocarbon* 46(2): 911-916.
- Rakowski A.Z., Kuc T., Nakamura T. y A. Pazdur, 2005. Radiocarbon concentration in urban area. *Geochronometria* 24: 63-68.
- Rakowski A.Z., Nakamura T. y A. Pazdur, 2008. Variations of anthropogenic CO₂ in urban area deduced by radiocarbon concentration in modern tree rings. *J. of Environmental Radioactivity* 99: 1558-1565.
- Rakowski A. Z., Pawelczyk S. y A. Pazdur, 2001. Changes of ¹⁴C concentración in modern trees from Upper Silesia Region, Poland. *Radiocarbon* 43 (2B): 679-689.
- Ramírez-Amaya, M., 2006. Situación de la minería Mexicana a principios del siglo XX. Investigations Zentrum für Industrielle AnthropologieAustria-México, disponible en: http://www.mineriaenlinea.com/publicaciones/enviados/situacion_de_la_mineria.pdf

- Reimer, P.J., *et al*, 2004. IntCal04 Atmospheric radiocarbon age calibration, 26-0 ka BP, *Radiocarbon* 46:1026-1058; disponible en <http://www.radiocarbon.org/IntCal04.htm>
- Robertson, I., Switsur, V.R., Carter, A.H.C., Barker, A.C., Waterhouse, J.S., Briffa K.R. y P.D. Jones, 1997. Signal strength and climate relationships in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of tree-ring cellulose from oak in east England. *J. Geophys. Res.* 102: 19507-19516.
- Romero F.M., 2008. Identificación de sitios para la disposición *in situ* de residuos en Formación Geológicamente Estable, en terrenos de un Complejo Metalúrgico en San Luis Potosí. Informe Técnico del Instituto de Geología, UNAM. México D.F.
- Romero F.M., López García J.J., Gutiérrez Ruiz M.E., 2007. Remediación de suelos en las zonas habitacionales perimetrales a Industrial Minera México en San Luis Potosí. En: XXVII Convención Internacional de Minería, Veracruz, Ver., México, Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, A.C., 348 - 351. ISBN 978-968-7726-02-1.
- Romero F.M., Villalobos M, Aguirre R. y M.E. Gutiérrez, 2008. Solid-phase control on lead bioaccessibility in smelter-impacted soils. *Arch. Environ. Cont. Toxicol.* 55:566-575.
- Savard M.M., Begin C., Parent M., Smirnoff A. y J. Marion, 2004. Effects of smelter sulfur dioxide emissions: a spatiotemporal perspective using carbon isotopes in tree rings. *J. Environ. Qual.* 33 (1): 13-26.
- Schaumloffel J.C., Filby R.H. y B.C. Moore, 1998. Ponderosa pine tree rings as historical monitors of zinc and cadmium pollution. *J. Environ. Qual.* Jul/Aug 27 (4); *ProQuest Agriculture Journals*, 851-859.
- Secretaría de Desarrollo Económico, 2003-2009. "Perfil Industrial del municipio de San Luis Potosí". Gobierno del Estado de San Luis Potosí, disponible en <http://www.sdeslp.gob.mx/>
- Secretaría de Gobernación, 2005. "Estado de San Luis Potosí", *Enciclopedia de los Municipios de México*. Recuperado el 06/06/09. <http://www.e-local.gob.mx/>
- Southern Copper Corporation, 2009. „Operations, mines and plants“, disponible en <http://www.southernperu.com/>
- Stuiver M. y H.A. Polach, 1977. Discussion reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon* 19 (3):355-363.
- Suess, H.E., 1955. Radiocarbon concentration in modern wood. *Science* 122: 415-417.
- Suess, H.E., 1986. Secular variations of cosmogenic ^{14}C on Earth: their discovery and interpretation. *Radiocarbon* 28 (2A): 259-265.

- Unterbrunner R., Puschenreiter M., Sommer P., Wieshammer G., Tlustos P., Zupan M. y W. Wenzel, 2007. Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe. *Environ. Poll.* 148: 107-114.
- US EPA, 1995. Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, disponible en <http://www.sampleprep.duq.edu/dir/3052method.html>
- Vandecasteele C. y C.B. Block, 1993. Modern methods for trace element determination. Wiley & Sons, Chichester.
- Vay S.A., Tyler S.C, Choi Y., Blake D.R., Blake N.J., Sachse G.W, Diskin G.S., y H. B. Singh, 2009. Sources and transport of $\Delta^{14}\text{C}$ in CO_2 within the Mexico City Basin and vicinity. *Atmos. Chem. Phys.* 9: 4973–4985.
- Vázquez-Yanes, C., Batis-Muñoz A.I., Alcocer-Silva M.I., M., Díaz G. y C. Sánchez-Dirzo. 1999. Árboles y arbustos potencialmente valiosos para la restauración ecológica y la reforestación. Reporte técnico del proyecto J084. CONABIO - Instituto de Ecología, UNAM. Disponible en http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/info_especies/arboles/doctos/introd-J084.html
- Villanueva-Díaz J., Cerano J., Stahle D.W., Therrel M.D., Cleaveland M.K. e I. Sánchez, 2004a. Elementos básicos de la dendrocronología y sus aplicaciones en México. *Folleto Científico No. 2*, Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, Gómez Palacio, Dgo. Julio.
- Villanueva-Díaz J., Jasso R., González G., Sánchez I. y C. Potisek, 2004b. El mezquite en la Comarca Lagunera – Alternativa de producción integral para ecosistemas desérticos. *Folleto Científico No. 14*, Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, Gómez Palacio, Dgo., Noviembre.
- Watmough, S.A., 1999. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. *Environ. Poll.* 106(3): 391-403.
- Watmough, S.A. y T.C. Hutchinson, 1996. Analysis of tree rings using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. *Environ. Poll.* 93 (1): 93-102.
- Watmough S.A. y T.C. Hutchinson, 1999. Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100. *Environ. Poll.* 104: 79-88.
- Watmough S.A. y T.C. Hutchinson, 2002. Historical changes in lead concentrations in tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England. *Sci. Total Environ.* 293: 85–96.
- Watt S.F.L., Pyle D.M., Mather T.A., Day J.A. y A. Aiuppa, 2007. The use of tree-rings and foliage as an archive of volcanogenic cation deposition. *Environ. Poll.* 148: 48-61.

Witte K. M., Wanty R.B. y W.I. Ridley, 2004. Engelmann Spruce (*Picea engelmannii*) as a biological monitor of changes in soil metal loading related to past mining activity. *Applied Geochemistry* 19:1367-1376.

Wong C.S.C., Li X. E I. Thornton, 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environ. Poll.* 142: 1-16.

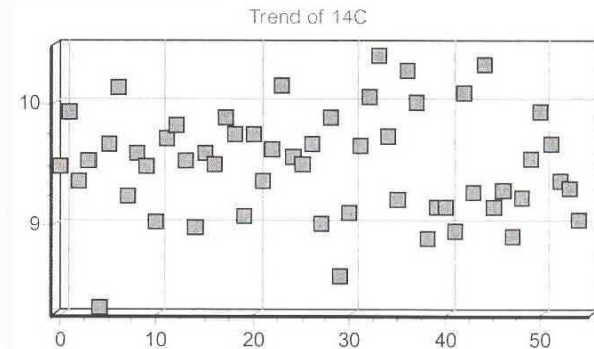
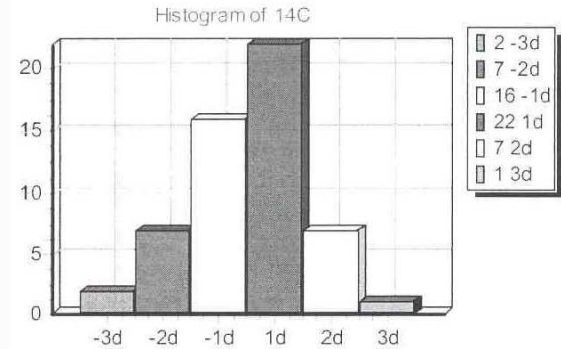
Zhang C., Manheim F.T., Hinde J. y J N. Grossman, 2005. Statistical characterization of a large geochemical database and effect of sample size. *Applied Geochemistry* 20: 1857–1874.

ANEXO I. CONTROL DE CALIDAD EN LA DETERMINACIÓN DE $\Delta^{14}\text{C}$ Y EFECTO SUESS LOCAL

Se busca que las lecturas de los conteos por ECL tengan una distribución Gaussiana, con no más de un valor fuera de $\pm 3\sigma$ y que no se observe ninguna tendencia. A continuación se muestra un ejemplo de una muestra: el promedio de los cincuenta y cinco conteos de cincuenta minutos cada uno, así como el histograma y la gráfica de dispersión de los datos (González y Beramendi, 2006).

Sample statistics

Spectrum	Outlier	^{14}C		
Q030601N.001		9.495	Q030601N.030	8.564
Q030601N.002		9.941	Q030601N.031	9.111
Q030601N.003		9.374	Q030601N.032	9.657
Q030601N.004		9.536	Q030601N.033	10.062
Q030601N.005		8.301	Q030601N.034	10.406
Q030601N.006		9.678	Q030601N.035	9.738
Q030601N.007	10.143		Q030601N.036	9.212
Q030601N.008		9.252	Q030601N.037	10.285
Q030601N.009		9.597	Q030601N.038	10.022
Q030601N.010		9.495	Q030601N.039	8.888
Q030601N.011		9.030	Q030601N.040	9.151
Q030601N.012		9.718	Q030601N.041	9.151
Q030601N.013		9.840	Q030601N.042	8.949
Q030601N.014		9.536	Q030601N.043	10.103
Q030601N.015		8.989	Q030601N.044	9.273
Q030601N.016		9.597	Q030601N.045	10.325
Q030601N.017		9.516	Q030601N.046	9.151
Q030601N.018		9.900	Q030601N.047	9.293
Q030601N.019		9.759	Q030601N.048	8.908
Q030601N.020		9.070	Q030601N.049	9.232
Q030601N.021		9.759	Q030601N.050	9.556
Q030601N.022		9.374	Q030601N.052	9.678
Q030601N.023		9.637	Q030601N.053	9.374
Q030601N.024	10.164		Q030601N.054	9.313
Q030601N.025		9.576	Q030601N.055	9.050
Q030601N.026		9.516	Average	9.505
Q030601N.027		9.678	St.Dev.	0.441
Q030601N.028		9.010	Error	0.059
Q030601N.029		9.900	ChiSqr	54.652



Los siguientes espectros corresponden a la lectura de una corrida de muestra, el estándar y el blanco, donde se observa que los conteos de la muestra caen en el mismo intervalo de energías que el estándar, lo que corresponde a ^{14}C . Una buena eficiencia de conteo (Eff) para el método de ECL oscila entre 60 y 70 %, por lo que se ajustan las ventanas de lectura para que el parámetro “figure of merit” (FM) - que evalúa la eficiencia con relación al ruido (background, Bkg) – sea el mayor posible, se elimine el ruido y se obtenga el mejor límite de detección del equipo (MDA) de acuerdo con las siguientes ecuaciones: (Perkin-Elmer, 1999)

$$FM = \frac{Eff^2}{Bkg}$$

$$MDA = \frac{\left(\frac{1}{Eff}\right) \left[3.29 \times Bkg \times t_{gross} \times \left(\frac{1+t_{gross}}{t_{bkg}}\right) \right]^2 + 3}{t_{gross}}$$

FM: Figure of merit

Eff: Eficiencia de conteo

Bkg: Ruido

MDA: Actividad mínima detectable

t_{gross} : Tiempo de conteo de la muestra

t_{bkg} : Tiempo de conteo de blanco

Spectrum report

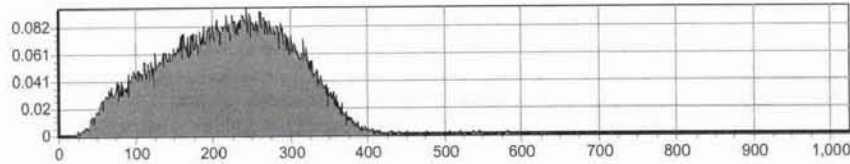
10/28/09 1:50:22 PM

Setup information
 C:\AG09A1\14C.wss
 Window 1 = 14C 132.347, MCA 11 mode CPM
 Reference eff.err(1s) 0.494%, sample err(1s) 0%
 volume 10 ml

file :C:\AGO09A1\S4.sum
 spectrum :11
 counting time :162998.20 s
 samples added :55
 counting :8/11/09 4:48:00 PM
 sampling :8/11/09 4:48:00 PM
 ID: UNAM0962

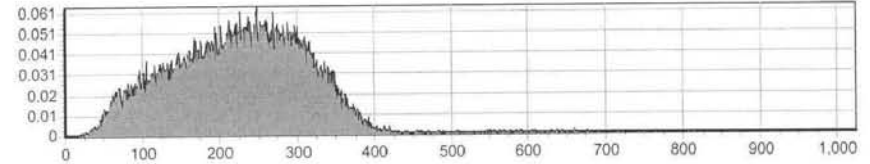
	C rate	Error	D rate	D error	Eff	BG	FM	MDA
14C	15.091	0.075	23.000	0.161	65.61%	0.211	20446.304	0.001

Estándar



file :C:\AGO09A1\S10.sum
 spectrum :11
 counting time :162994.84 s
 samples added :55
 counting :8/11/09 9:50:24 PM
 sampling :8/11/09 9:50:24 PM
 ID: UNAM0946

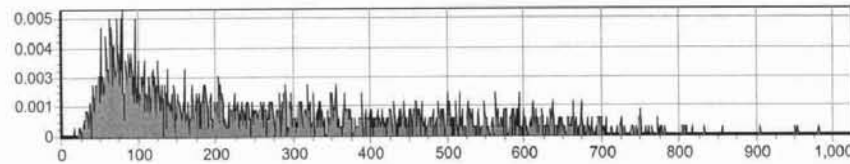
	C rate	Error	D rate	D error	Eff	BG	FM	MDA
14C	9.538	0.059	14.537	0.115	65.61%	0.211	20446.304	0.001



file :C:\AGO09A1\S5.sum
 spectrum :11
 counting time :162995.92 s
 samples added :55
 counting :8/11/09 5:45:36 PM
 sampling :8/11/09 5:45:36 PM
 ID: UNAM0963

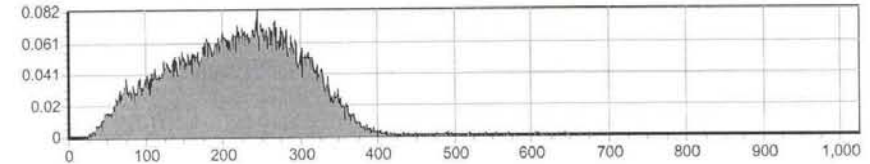
	C rate	Error	D rate	D error	Eff	BG	FM	MDA
14C	0.211	0.009	0.321	0.014	65.61%	0.211	20446.304	0.001

Blanco



file :C:\AGO09A1\S9.sum
 spectrum :11
 counting time :162996.02 s
 samples added :55
 counting :8/11/09 9:07:12 PM
 sampling :8/11/09 9:07:12 PM
 ID: UNAM0943

	C rate	Error	D rate	D error	Eff	BG	FM	MDA
14C	11.721	0.066	17.863	0.133	65.61%	0.211	20446.304	0.001



file :C:\AGO09A1\S6.sum
 spectrum :11
 counting time :162995.07 s
 samples added :55
 counting :8/11/09 6:28:48 PM
 sampling :8/11/09 6:28:48 PM
 ID: UNAM0947

	C rate	Error	D rate	D error	Eff	BG	FM	MDA
14C	9.505	0.059	14.486	0.115	65.61%	0.211	20446.304	0.001

Eficiencia de conteo

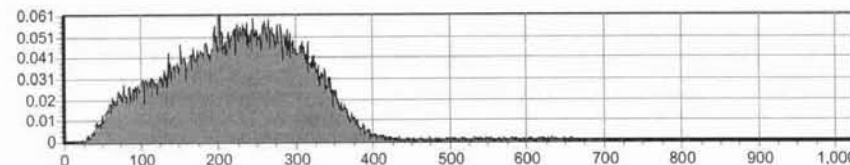


Tabla 1. Datos y valores para calcular $\Delta^{14}\text{C}$.

Muestra	Clave	Benceno (g)	CPM	error CPM	CPM/g de benceno	A _O	A _S	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	factor $\delta^{13}\text{C}$	A _{ON}	A _{SN}	A _{ABS}	F ¹⁴ C	error F ¹⁴ C	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	error $\Delta^{14}\text{C}$
SRM 4990C	UNAM-08-18A	1.4418	16.063	0.081	11.141	10.989	-	-17.8	0.99	8.078	-	8.136	-	-	-	-
Blanco 1946	UNAM-08-35	1.4209	0.216	0.009	0.152	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1993	UNAM-09-42	1.4396	11.242	0.067	7.809	-	7.657	-25.55	1.00	-	7.665	-	0.9488	0.0023	-57.90	2.25
	UNAM-09-46	1.3380	14.065	0.075	10.512	-	10.360	-25.18	1.00	-	10.364	-	1.2829	0.0023	273.76	2.25
SRM 4990C	UNAM-09-62	1.3447	15.091	0.075	11.223	11.068	-	-17.8	0.99	8.137	-	8.195	-	-	-	-
Blanco 1950	UNAM-09-63	1.3667	0.211	0.009	0.154	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2007	UNAM-09-43	1.4267	11.721		8.215	-	8.061	-24.3	1.00	-	8.050	-	0.9893	0.0021	-17.77	2.12
	UNAM-09-47	1.0131	9.505	0.059	9.382	-	9.228	-25.54	1.00	-	9.238	-	1.1353	0.0022	127.23	2.20
SRM 4990C	UNAM-09-62	1.3452	14.293	0.077	10.625	10.496	-	-17.8	0.99	7.716	-	7.771	-	-	-	-
Blanco 1964	UNAM-09-63	1.3667	0.177	0.009	0.130	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	UNAM-09-44	0.9904	7.572	0.055	7.645	-	7.516	-25.28	1.00	-	7.520	-	0.9746	0.0022	-32.32	2.20

Donde el error acumulado de F¹⁴C, se calcula como:

$$errorF^{14}C = \frac{\sqrt{(errorblanco)^2 + (errorSRM)^2 + (errormuestra)^2 + (0.2)^2}}{100}$$

Donde 0.2 (‰) corresponde al error de la medición del $\delta^{13}\text{C}$ (reportado por el Laboratorio de Isótopos Estables).

Para calcular el error como $\Delta^{14}\text{C}$ (‰) se debe hacer la correspondiente conversión usando las ecuación (6) de la Sección 3.6.1.5.

Tabla 2. Datos de la curva internacional de ^{14}C (IntCal04) para años anteriores a 1950 (Reimer *et al*, 2004)

Año	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	
1930	-16.4	± 0.90
1935	-17.2	± 1.00
1940	-20	± 1.00
1945	-22.5	± 1.00
1950	-24.50	± 1.10
Promedio	-20.12	± 3.44

Tabla 3. HN zona 2

Año	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)		Año	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)		Año	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)		Año	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)		Año	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	
1946 ¹	-23	± 1	1964	707	± 5	1973.5	430	± 9	1984.5	210	± 3	1993.5	125	± 2
1950 ¹	-25	± 1	1964	794	± 47	1974.5	419	± 6	1985.5	204	± 2	1994.5	119	± 1
1956	13	± 13	1965.5	738	± 9	1975.5	387	± 4	1986.5	189	± 3	1995.5	113	± 2
1957	50	± 18	1966.5	671	± 6	1976.5	349	± 3	1987.5	187	± 3	1996.5	104	± 2
1958	81	± 14	1967.5	620	± 3	1977.5	333	± 2	1988.5	172	± 2	1997.5	100	± 8
1959	187	± 13	1968.5	564	± 14	1978.5	326	± 5	1989.5	162	± 2	1998.5	96	± 14
1960	235	± 18	1969.5	556	± 3	1979.5	295	± 4	1990.5	149	± 3	1999.5	91	± 20
1961	231	± 5	1970.5	534	± 8	1980.5	270	± 2	1991.5	138	± 2	2007 ²	57	± 2
1962	223	± 6	1971.5	518	± 10	1982.5	240	± 2	1992.5	136	± 1			
1963	352	± 9	1972.5	464	± 7	1983.5	228	± 5	1993	124	± 7			

Datos de Hua y Barbetti, 2004, excepto ¹Reimer *et al*, 2004 y ²Vay *et al*, 2009

Tabla 4. CO_2 analizado en las inclusiones de aire en las capas de hielo de la Antártida (Etheridge *et al*, 1996)

Núcleo de hielo	Año promedio del aire	CO_2 (ppm)	Núcleo de hielo	Año promedio del aire	CO_2 (ppm)	Núcleo de hielo	Año promedio del aire	CO_2 (ppm)
DEO8	1953	311.9	DEO8-2	1948	309.9	DSS	1954	313.6
	1953	311		1940	310.5		1954	314.7
	1953	312.7		1934	309.2		1954	314.1
	1944	309.7					1948	311.4
	1939	311					1939	309.2
	1938	310.5					1936	307.9
	1932	307.8					Promedio	310.4 ± 1.4



National Institute of Standards & Technology

Certificate

Standard Reference Material 4990C Oxalic Acid

International Standard Reference Material for Contemporary Carbon-14

This Standard Reference Material (SRM) consists of a 227-gram (one-half-pound) portion of a 455-kilogram (1000-pound) lot of oxalic acid prepared by fermentation of French beet molasses, from the 1977 spring, summer, and autumn harvests, using *Aspergillus niger* var.

The mass spectrometric ratio of carbon-13 to carbon-12 in this material, and the corresponding ratio in the old contemporary carbon-14 standard, SRM 4990, were measured by thirteen international carbon-dating laboratories. Measurements by twelve laboratories show that the ratio of carbon-13 to carbon-12 is slightly greater in the new standard. The difference in $\delta^{13}\text{C}$ is (1.49 ± 0.05) per mil, where the uncertainty is one estimated standard deviation.

The ratio of the carbon-14 massic activity [a]* in the new material, SRM 4990C, to that in the old material, SRM 4990, was also measured by nine of the thirteen laboratories. The unweighted mean of the individual weighted-mean results for this ratio, normalized to $\delta^{13}\text{C}$ values of -19.3 per mil for the old standard and -17.8 per mil for the new standard, is 1.2893 ± 0.0004 . The weighted mean of the individual weighted-mean results, similarly normalized, is 1.2933 ± 0.0004 . The uncertainties of each of these results is one estimated standard deviation of the mean value. Using the method of Paule and Mandel [2], the weighted mean of the weighted results is 1.2931 with one estimated standard deviation of the mean equal to 0.0005 , and one estimated standard deviation between laboratories equal to 0.0008 [b].

Uncertainties can arise in the determination of the plateau threshold of a proportional counter, and in the measurements of pressure and temperature in the gas-handling systems. An estimate of the sum of these uncertainties in any measurement is on the order of 0.15 percent. Different uncertainties arise in liquid-scintillation counting systems. In this group of massic activity measurements from nine participating laboratories, these other uncertainties from laboratory to laboratory have a reasonable probability of being normally distributed. No account has therefore been taken of uncertainties arising from sources other than counting statistics, in weighting the results submitted by the participating laboratories. The contribution of these other sources of uncertainty may be on the order of 0.05 percent.

This Standard Reference Material was calibrated in an international comparison organized by L.M. Cavallo and W.B. Mann in the Center for Radiation Research, Nuclear Radiation Division, Radioactivity Group. A detailed report of this comparison has been published in *Radiocarbon* [3].

Washington, D.C. 20234
July 1983 (Text only revised January 1999)

Stanley D. Rasberry, Chief
Office of Standard Reference Materials

NOTES

- [a] Massic activity is the preferred name for the quantity activity divided by the total mass of the sample. See reference [1].
- [b] At the 1982 11th International Radiocarbon Dating Conference in Seattle there was a consensus in favor of adopting the weighted mean of the weighted individual results, 1.2933, for the massic activity ratio of the new to the old NBS oxalic acid standards. Furthermore, 0.7459 times the massic activity of the new standard when normalized to a $\delta^{13}\text{C}$ value of -25 per mil is equal to 0.95 times the massic activity of the old standard normalized to a $\delta^{13}\text{C}$ value of -19 per mil. A more extensive discussion is given in reference [4].

REFERENCES

- [1] International Organization for Standardization (ISO), *ISO Standards Handbook - Quantities and Units*, 1993. Available from the American National Standards Institute, 11 West 42nd Street, New York, NY 10036, U.S.A. 1-212-642-4900.
- [2] R.C. Paule and J. Mandel, Consensus Values and Weighting Factors, *NBS J. Research* 87 (1982) 377.
- [3] W.B. Mann, New Contemporary Radiocarbon-Dating Standards, in Proceedings of the 1982 11th International Radiocarbon Dating Conference, M. Stuiver and R. Kra, editors, *Radiocarbon* 25, No. 2 (1983) 519.
- [4] M. Stuiver, International Agreements and the Use of the New Oxalic Acid Standard, in Proceedings of the 1982 11th International Radiocarbon Dating Conference, M. Stuiver and R. Kra, editors, *Radiocarbon* 25, No. 2 (1983) 793.

ANEXO II. ESPECTROMETRÍA DE CENTELLEO LÍQUIDO (ECL)

A continuación se presenta un resumen del fundamento de la técnica ECL, tomado principalmente de Bombén (1997). La Espectrometría de centelleo líquido de ultra bajo nivel es uno de los métodos más eficientes para la determinación de algunos radioisótopos como el ^{14}C y el ^3H . Este método está basado en la capacidad de ciertos compuestos orgánicos (centelladores) para convertir en luz visible una parte de la energía desprendida por radiaciones ionizantes (Figura 1).

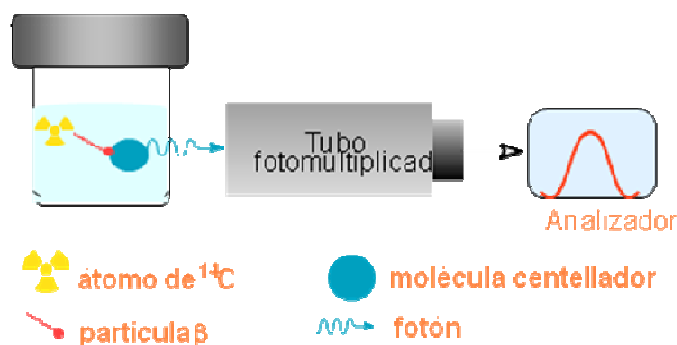


Figura 1. Fuente: Beramendi y González, 2008¹

El conteo por centelleo líquido tiene la ventaja de utilizar muestras líquidas que son más fáciles de manejar y purificar que las gaseosas o sólidas, es por esto que previo al análisis es necesario transformar la muestra en un líquido adecuado como metanol, etanol o benceno. El disolvente de conteo ideal es el benceno, debido a su alto contenido de carbono (92 %) proveniente exclusivamente de la muestra, es un buen disolvente de los centelladores, tiene excelentes propiedades de transmisión de luz y transferencia de energía, y no se ha detectado contaminación radiactiva ni fraccionamiento isotópico durante su síntesis.

Esta técnica es la más sensible y versátil para la detección y cuantificación de radiactividad. Es aplicable a todo tipo de emisiones: partículas alfa, beta, captura electrónica y radionúclidos gamma emisores. La medición de la actividad de un radionúclido por centelleo líquido se basa en la cuantificación de la tasa de luz emitida por una muestra líquida, ya que el centellador líquido actúa como transductor de energía transformando la energía de decaimiento del radionúclido en luz. Ésta es captada por tubos fotomultiplicadores que generan pulsos eléctricos, los cuales

¹ Presentación "Datación de muestras por ^{14}C ". Curso de Geoarqueología, Posgrado en Ciencias de la Tierra; noviembre 2008.

convenientemente amplificados, analizados y discriminados son clasificados de acuerdo a su amplitud y registrados. El espectrómetro mide electrónicamente estos pulsos de luz que son proporcionales a los eventos de decaimiento radiactivo.

El material radiactivo al decaer emite radiaciones que involucran una liberación de energía, característica del radionúclido. La energía es absorbida por el medio circundante por tres mecanismos: calor, ionización y excitación de las moléculas de la solución centelladora.

Esta última consiste en una mezcla de solvente y soluto, siendo este último el centellador. En el caso de un beta emisor como ^3H y ^{14}C , las partículas beta manifiestan su presencia por colisiones con las moléculas de solvente, estas moléculas excitadas pueden transferir su energía a otras similares y también a moléculas de soluto. Cuando la energía de excitación del solvente es transferida a la molécula de soluto altera la nube electrónica provocando un estado de excitación. La molécula de soluto al regresar a su estado basal emite un fotón en la región de UV. El número total de fotones provenientes de las moléculas de centellador excitadas constituye el proceso de centelleo. Se puede decir que es una conversión proporcional de energía en fotones y la intensidad de la luz en el proceso de centelleo es proporcional a la energía inicial de la partícula beta considerada. Entonces la solución centelladora convierte la energía cinética de la partícula beta en energía luminosa. La intensidad relativa de los fotones emitidos depende de muchos factores como el tipo y cantidad de material radiactivo y su energía máxima de emisión, el tipo de solución centelladora, la presencia de otras sustancias disueltas y el material del vial en que está contenida la muestra.

Los fotones emitidos son detectados por dos fotomultiplicadores (FM) que recolectan la luz producida dentro del vial de centelleo. La cara interna del FM posee un material fotosensible cuya propiedad es la de convertir los fotones absorbidos en energía eléctrica por efecto fotoeléctrico. Los fotoelectrones así producidos son atraídos por un primer dínodo y el resultado es la producción de más electrones, siendo su número dependiente de la diferencia de potencial aplicada. Estos electrones secundarios son atraídos por un segundo dínodo y tiene lugar un proceso similar al descrito. Una sucesión de dínodos hace que a partir de un fotón incidente en el electrodo final se produzca una cascada de electrones. La amplitud del pulso

eléctrico es directamente proporcional al número de fotones detectados por el fotocátodo y por lo tanto de la energía de la radiación que los originó.

Registrando cada pulso durante un periodo de tiempo se obtiene una indicación del número de eventos de centelleo ocurridos en ese tiempo. Es así que el número de pulsos registrados en la unidad de tiempo es proporcional a la velocidad de desintegración del radionúclido (actividad). La amplitud del pulso eléctrico es convertido a un valor digital, que representa la energía de la partícula beta, pasa al analizador donde es comparado con valores digitales para cada uno de los canales de centelleo líquido. Los canales abarcan el intervalo de 0 a 2 000 keV. La información puede ser graficada para proveer información sobre la energía de la radiación y la cantidad de material radiactivo disuelto en la muestra.

El solvente actúa como disolvente de la muestra y también como centellador ya que a él es transferida inicialmente la energía de los productos de decaimiento del material radiactivo en estudio. Las moléculas del solvente deben ser fácilmente excitadas y transferir esta energía de excitación sin pérdida significativa (como las estructuras aromáticas); disolver con facilidad la muestra y los centelladores, tener bajo o nulo contenido de ^{14}C de origen natural y alta transparencia a los fotones de luz emitidos por las moléculas del centellador. Para análisis de ^{14}C se usa benceno como disolvente de los centelladores; la proporción de muestra: benceno disolvente es mayor a 1.

Una solución centelladora posee 2 centelladores: el primario y el secundario. La energía de excitación de la molécula de solvente se puede disipar como fotones en región UV o transferirse directamente a la molécula de centellador. Las moléculas excitadas del centellador primario retornan a su nivel fundamental emitiendo fotones cuya longitud de onda corresponde a la región del espectro visible o del UV cercano. El PPO (2,5-difeniloxazol) es el centellador primario más usado por su alta eficiencia de centelleo a concentraciones moderadas, buena solubilidad en disolventes, relativamente bajo costo y baja reactividad con la mayor parte de las sustancias medidas por centelleo líquido.

Los centelladores secundarios son usados como modificadores de longitud de onda (efecto batocrómico). Su función consiste en absorber los fotones emitidos por el centellador primario (370 nm) y remitir fotones de mayor longitud de onda (420 nm), mejorando así la eficiencia de transmisión de energía de la radiación incidente

por ajustarse su espectro de emisión con la zona más sensible del fotocátodo. Los centelladores secundarios se usan en bajas concentraciones en la solución centelladora debido a su baja solubilidad y elevado costo, razones que no lo hacen aptos para usar como centelladores primarios. El primer centellador usado fue el POPOP (1,4-bis(5-feniloxazol-2-il)benceno) y aún es el más utilizado.

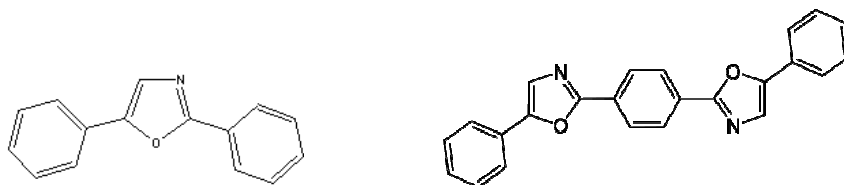


Figura 2. Centelladores usados en el LUR: PPO (izquierda) y POPOP (derecha)

En el LUR, se tiene un Espectrómetro de Centelleo Líquido Wallac Quantulus 1220 de ultra bajo nivel que tiene una serie de ventajas sobre otros contadores que se reflejan en una alta eficiencia de conteo y una reducción significativa de la señal de fondo permitiendo obtener buenos resultados para bajos niveles de radiación. Dentro de estas características del Quantulus se encuentran los escudos pasivo y activo para reducir la señal de fondo, la tecnología de medición basada en dos analizadores multicanales, acceso aleatorio a las muestras con tiempos de conteo variables, eliminación del ruido electrónico y la capacidad de almacenar y procesar los datos, así como de optimizar la operación del equipo a través de una computadora personal.

Las interferencias en el conteo y en el análisis de espectros, inherentes al proceso de centelleo líquido se clasifican en: quenching (pérdidas de energía en la transferencia desde el solvente al soluto, sin que la energía beta sea convertida en fotones), luminiscencia (la fotoluminiscencia es el resultado de la activación de la solución centelladora y/o vial de centelleo por la luz UV, decayendo en pocos minutos), electricidad estática (en general, el entorno de un equipo de centelleo líquido es bastante conductor para desarrollar cargas estáticas, que se descargan como luz que es detectada por el equipo de centelleo líquido), efecto pared (los centelladores orgánicos pueden penetrar la pared del vial plástico y afectar la precisión de conteo de la muestra, debido al efecto Compton; estos viales se usan para análisis de ^{14}C en agua), variaciones en el volumen de la solución centelladora (conforme el volumen disminuye, la salida de luz cae en las áreas de menor eficiencia del FM y los fotones de igual energía dan menor conteo en los puntos más

bajos del FM que en aquellos cerca del centro), muestras heterogéneas (el conteo depende de la distribución entre el material radiactivo disuelto y no disuelto), ruido (se origina en interferencias en la línea y ruido de radiofrecuencia), fondo (generado por crosstalk, el instrumento, vial de vidrio y pared del FM y por la solución centelladora).

Para el cálculo de $\Delta^{14}\text{C}$ a partir de los conteos en el equipo, ver Anexo I.

ANEXO III. CONTROL DE CALIDAD EN LA DETERMINACIÓN DE METALES POR ICP-MS

1. Especificidad

Es la aptitud de un método para medir solamente lo que se busca medir.

Está reportado que la utilización de HNO₃ concentrado en digestiones ácidas, no genera pérdidas de analito por la formación de especies volátiles; tampoco genera interferencias en el ICP-MS por la formación de iones poliatómicos entre el ácido y los metales analizados (Kingston *et al*, 1997).

2. Límites de detección del método

Se define como la concentración más pequeña que puede ser considerada como presente en una muestra con un nivel específico de confianza (Vandecasteele y Block, 1993). El límite de detección de cada elemento analizado se calcula como tres veces la desviación estándar del blanco analítico de tres días no consecutivos; en este caso, cada día que se analizaron los 3 lotes de muestras. Para la mayoría de los elementos analizados, los límites de detección alcanzados por el ICP-MS se encuentran en el orden de ppt (partes por trillón; µg/L).

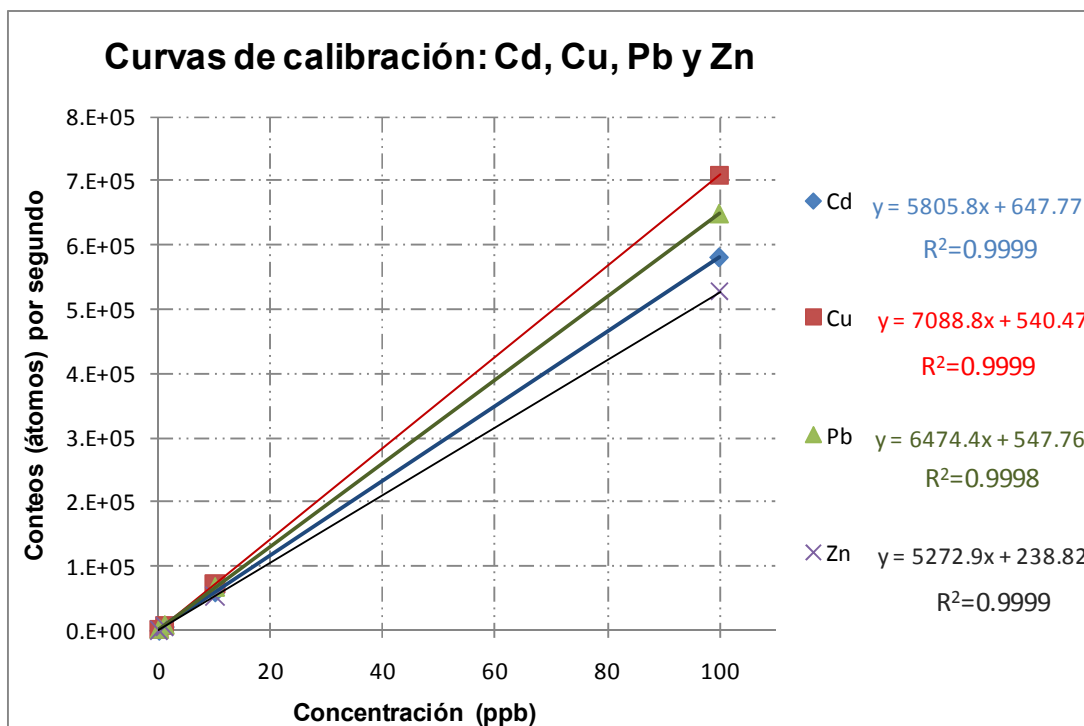
Tabla 5. Límites de detección de ICP-MS del Instituto de Geofísica, UNAM

Metal	Concentración (ng/mL)
Cd	0.011
Cu	0.082
Pb	0.027
Zn	0.053

3. Linealidad e intervalo lineal

La *linealidad de un método* define su aptitud para obtener resultados proporcionales a la concentración de analito y el *intervalo lineal* se refiere al intervalo de concentraciones del analito para las cuales el método da resultados de pruebas proporcionales a la concentración del analito.

ICP-MS tiene un intervalo de linealidad de 3 a 6 órdenes de magnitud (Vandecasteele y Block, 1993). La Gráfica 1 muestra un ejemplo de la respuesta lineal del detector en el intervalo de concentraciones relevantes a esta investigación así como sus respectivas ecuaciones de la recta y R².



Gráfica 1. Ejemplo de curvas de calibración de Cd, Cu, Pb y Zn para 0, 1, 10 y 100 ppb.

4. Exactitud

Es una medida de la proximidad del valor medido al valor verdadero; se expresa como el porcentaje de recuperación obtenido del análisis de muestras a las que se les han adicionado cantidades conocidas de la sustancia; también se expresa como el % de Error:

$$\%Error = \frac{valorobtenido - valorcertificado}{valorcertificado} \times 100$$

Para determinar la exactitud de las determinaciones, se usó el SRM Peach Leaves NIST 1547 (Tabla 2); los porcentajes de recuperación fueron de 64 % para Cd, 94 % Cu, 93 % Pb y 89 % Zn (Tabla 3). Estos valores fueron calculados a partir del valor promedio esperado para las masas de SRM utilizada en cada Lote de digestiones (aproximadamente 0.200 g de SRM) y el promedio de las concentraciones medidas en el equipo. Con ello se obtuvo el % RSD (porcentaje de desviación estándar relativa) calculado como un porcentaje del valor medio:

$$\%RSD = 100 \frac{\sigma}{x}$$

Tabla 6. Valores certificados del SRM Peach Leaves 1547 de los metales analizados.

Elemento	Peach leaves NIST 1547 (µg/g)
Cd	0.026±0.003
Cu	3.7±0.4
Pb	0.87±0.03
Zn	17.9±0.4

Tabla 7. % de error calculado a partir de los datos obtenidos en cada uno de los lotes de digestión ácida. También se reporta el porcentaje de recuperación de los elementos del SRM; el isótopo de cada metal es para el que se obtuvieron los mejores resultados y con el cual se trabajó en el cálculo de todas las concentraciones.

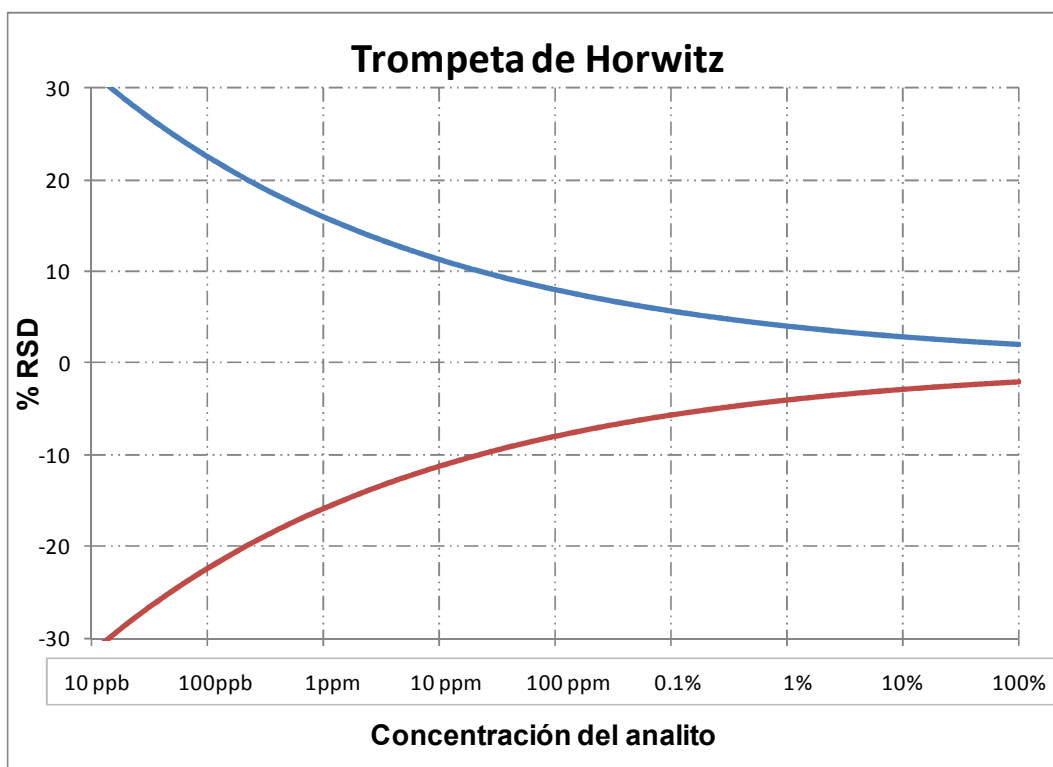
Elemento	Concentración esperada Peach leaves NIST 1547 (ng/mL)	Lote 1 (ng/mL)	Lote 2 (ng/mL)	Lote 3 (ng/mL)	Concentración obtenida (ng/mL)	% RSD	% error	% recuperación
¹¹⁴ Cd	0.106±0.001	0.084	0.045	0.075	0.068±0.021	30.46	-35.81	64.2
⁶⁵ Cu	15.05±0.13	13.02	15.37	14.41	14.26±1.18	8.30	-5.23	93.9
²⁰⁸ Pb	3.62±0.03	3.36	3.38	3.35	3.36±0.01	0.43	-7.14	93.1
⁶⁴ Zn	72.82±0.62	65.89	79.74	64.50	70.04±8.43	12.03	-3.81	88.5

Para poder decir si las mediciones realizadas son válidas, se compararon los %RSD con los predichos (%PRSD) por la relación de Horwitz (Gráfica 1).

La curva de Horwitz es una relación exponencial simple de la variabilidad de las mediciones químicas entre laboratorios y la concentración del analito, más o menos independiente de este último, la matriz, el método y el año de publicación. Es útil para estimar la variabilidad entre laboratorios antes de hacer un estudio inter-laboratorios; es útil para interpretar los resultados de estudios de desempeño de laboratorio y de métodos, así como para establecer los límites iniciales para fines de control de calidad. El desempeño “aceptable” permite valores que varían entre la mitad y el doble (0.5-2.0) del valor de la desviación predicha por la ecuación. La variabilidad intra-laboratorio se espera que sea de la mitad a dos terceras partes (0.3-1.3) de la variabilidad interlaboratorios (Albert y Horwitz, 1997).² La ecuación que describe el comportamiento de esta relación empírica (Gráfica 1) es:

$$RSD_R (\%) = 2C^{-0.1505}$$

² HORRAT (Horwitz ratio) es el cociente que resulta de dividir el RSD(r)/PRSD(R); donde la “r” se usa para repetibilidad (variabilidad intra-laboratorio); los valores aceptables del HORRAT oscilan entre 0.3 y 1.3; cuando se trabaja fuera de ese intervalo los resultados deben ser interpretados con cuidado.



Gráfica 1. Trompeta de Horwitz

Tabla 8. Concentración promedio obtenida de cada metal del SRM, la fracción en masa, el %PRSD de acuerdo a la Trompeta de Horwitz y el HORRAT (r). La Fracción masa está expresada de tal forma que las unidades del numerador y del denominador deben ser las mismas.

Elemento	Concentración obtenida (ng/mL)	Fracción masa	% PRSD	% RSD	HORRAT (r)
Cd	0.068	6.79E-11	67.03	30.46	0.45
Cu	14.26	1.43E-08	30.05	8.30	0.28
Pb	3.36	3.36E-09	37.33	0.43	0.01
Zn	70.04	7.00E-08	23.67	12.03	0.51

Los valores HORRAT (r) obtenidos, muestran que los errores obtenidos para los cuatro metales están dentro de los valores predichos por Horwitz y por ende se consideran válidos de acuerdo a las concentraciones determinadas. En el caso del Pb, el cociente es muy bueno (0.01), nótese en la Tabla 3 la baja desviación relativa, nos permite decir que se leyó con buena precisión.

5. Precisión

Expresa la cercanía de coincidencia (grado de dispersión) entre una serie de mediciones obtenidas de múltiples muestreos de una misma muestra homogénea bajo condiciones establecidas. Puede considerarse a tres niveles: repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad.

Precisión intermedia es la obtenida dentro del laboratorio por diferentes analistas, diferentes días, diferente equipo, etc., con la misma muestra homogénea.

La *repetibilidad* es la precisión obtenida bajo las mismas condiciones de operación en un intervalo corto de tiempo (mismo día), por un mismo analista, en la misma muestra homogénea y en el mismo equipo.

Reproducibilidad expresa la precisión entre laboratorios como resultado de comparaciones interlaboratoriales diseñados para estandarizar la metodología.

La precisión del análisis en el ICP-MS se evaluó como *precisión intermedia*, cuando se analizó la misma muestra en diferente día. El %RSD para Cd es <14.4 %; Cu <1.4 %, Pb<7.5 % y Zn<3.0 % (Tabla 5).

Tabla 9. Concentraciones (ng/mL) obtenidas por el análisis de la misma muestra en diferentes días. L2 y L3 corresponde a Lotes 2 y 3 respectivamente. Las zonas sombreadas corresponden al Cd, medido cerca o bajo el LD.

Elemento	L2-12	L2-12	x	$\pm\sigma$	%RSD	Fracción masa	%PRSD	HORRAT
Cd	0.016	0.017	0.017	0.001	3.71	1.67E-11	82.75	0.04
Cu	4.34	4.27	4.30	0.05	1.16	4.3E-09	35.97	0.03
Pb	0.69	0.62	0.66	0.05	7.50	6.55E-10	47.71	0.16
Zn	60.24	62.68	61.46	1.73	2.81	6.15E-08	24.14	0.12
	L2-13	L2-13	x	$\pm\sigma$	%RSD	Fracción masa	%PRSD	HORRAT
Cd	0.009	0.007	0.008	0.001	14.41	8.1E-12	92.20	0.16
Cu	1.97	1.99	1.98	0.01	0.73	1.98E-09	40.41	0.02
Pb	0.24	0.24	0.24	0.00	0.58	2.37E-10	55.57	0.01
Zn	51.16	49.00	50.08	1.52	3.04	5.01E-08	24.89	0.12
	L2-14	L2-14	x	$\pm\sigma$	%RSD	Fracción masa	%PRSD	HORRAT
Cd	0.019	0.020	0.020	0.0004	1.91	1.97E-11	80.73	0.02
Cu	3.18	3.12	3.15	0.04	1.35	3.15E-09	37.70	0.04
Pb	0.30	0.34	0.32	0.02	6.79	3.2E-10	53.12	0.13
Zn	83.96	82.32	83.14	1.16	1.39	8.31E-08	23.07	0.06
	L2-15	L2-15	x	$\pm\sigma$	%RSD	Fracción masa	%PRSD	HORRAT
Cd	0.013	0.011	0.012	0.001	12.11	1.16E-11	87.32	0.14
Cu	2.47	2.48	2.47	0.01	0.26	2.47E-09	39.09	0.01
Pb	0.20	0.22	0.21	0.01	6.59	2.1E-10	56.57	0.12
Zn	46.23	47.07	46.65	0.59	1.26	4.67E-08	25.16	0.05

De acuerdo al HORRAT calculado y a los LD del método (Tabla 1), se obtuvieron concentraciones válidas con buena precisión para Cu, Pb y Zn; no así para Cd, que se leyó cerca y bajo LD por lo cual los resultados deben ser interpretados con cautela, por no poder asegurar cuál es la concentración presente si es que la hay y que las variaciones estén dentro del error experimental.

La *repetibilidad* de la preparación de las muestras, se determinó a partir de las mediciones de los duplicados y un triplicado (en el caso del Lote 1 no se pudo digerir ninguna muestra por duplicado), leídos el mismo día; los %RSD son para Cd < 35 %, Cu < 6.8 %, Pb < 8.5 % y Zn < 17.76 % (Tabla 6). Para Cd algunas muestras están por debajo del LD y las que no, tienen desviaciones válidas de acuerdo con la ecuación empírica de Horwitz. A partir de estos resultados y de las concentraciones y variaciones observadas en todos los árboles, se deben interpretar con reserva los valores de Cd.

6. Robustez

Es una medida de la capacidad de un procedimiento analítico de permanecer inafectado por pequeñas pero deliberadas variaciones en los parámetros del método y provee una indicación de su fiabilidad en condiciones de uso normales.

Una de las ventajas del método de ICP-MS es que es robusto (Hernández-Álvarez *et al*, 2004; Marguí *et al*, 2006).

Tabla 10. Concentraciones (ng/mL) obtenidas por el análisis de duplicados y un triplicado de muestras, digeridas en el mismo lote. L2 y L3 corresponde a Lotes 2 y 3 respectivamente.

Elemento	L2-5	L2-6	x	$\pm\sigma$	%RSD	Fracción masa	%PRSD	HORRAT	L3-10	L3-11	x	$\pm\sigma$	%RSD	Fracción masa	%PRSD	HORRAT	
Cd	0.022	0.028	0.025	0.004	16.85	2.52E-11	77.77	0.22	0.263	0.332	0.297	0.049	16.44	2.97E-10	53.71	0.31	
Cu	1.02	0.93	0.98	0.06	5.97	9.76E-10	44.94	0.13	16.38	16.41	16.40	0.02	0.14	1.64E-08	29.43	0.00	
Pb	0.36	0.35	0.35	0.01	1.92	3.53E-10	52.34	0.04	1.28	1.27	1.27	0.005	0.39	1.27E-09	43.17	0.01	
Zn	4.55	4.76	4.66	0.15	3.19	4.66E-09	35.55	0.09	3.62	4.25	3.94	0.45	11.36	3.94E-09	36.46	0.31	
	L2-7	L2-8	x	$\pm\sigma$	%RSD	Fracción masa	%PRSD	HORRAT	L3-16	L3-18	x	$\pm\sigma$	%RSD	Fracción masa	%PRSD	HORRAT	
Cd	0.037	0.044	0.040	0.005	12.28	4.02E-11	72.52	0.17	0.110	0.103	0.107	0.004	4.20	1.07E-10	62.65	0.07	
Cu	1.12	1.09	1.11	0.03	2.38	1.11E-09	44.10	0.05	53.06	52.75	52.91	0.22	0.41	5.29E-08	24.69	0.02	
Pb	0.66	0.66	0.66	0.00	0.17	6.57E-10	47.69	0.00	0.19	0.18	0.19	0.00	1.95	1.87E-10	57.57	0.03	
Zn	7.00	6.14	6.57	0.61	9.33	6.57E-09	33.76	0.28	3.69	4.28	3.99	0.42	10.42	3.99E-09	36.39	0.29	
	L2-15	L2-22	x	$\pm\sigma$	%RSD	Fracción masa	%PRSD	HORRAT	L3-5	L3-6	L3-7	x	$\pm\sigma$	%RSD	Fracción masa	%PRSD	HORRAT
Cd	0.011	0.006	0.009	0.003	34.97	8.54E-12	91.48	0.38	0.241	0.247	0.232	0.240	0.007	3.06	2E-10	55.46	0.06
Cu	2.48	2.73	2.60	0.18	6.82	2.6E-09	38.79	0.18	15.07	16.91	16.24	16.07	0.93	5.79	2E-08	29.52	0.20
Pb	0.22	0.20	0.21	0.01	7.08	2.1E-10	56.60	0.13	1.91	1.98	1.87	1.92	0.05	2.76	2E-09	40.60	0.07
Zn	47.07	46.40	46.73	0.47	1.00	4.67E-08	25.15	0.04	1.08	1.54	1.39	1.34	0.24	17.76	1E-09	42.86	0.41
	L2-23	L2-24	x	$\pm\sigma$	%RSD	Fracción masa	%PRSD	HORRAT									
Cd	0.053	0.041	0.047	0.009	18.57	4.66E-11	70.91	0.26									
Cu	1.65	1.54	1.60	0.08	5.19	1.6E-09	41.74	0.12									
Pb	0.47	0.42	0.45	0.04	8.45	4.48E-10	50.50	0.17									
Zn	9.61	8.36	8.99	0.89	9.86	8.99E-09	32.21	0.31									
	L2-34	L2-35	x	$\pm\sigma$	%RSD	Fracción masa	%PRSD	HORRAT									
Cd	0.009	0.012	0.010	0.002	18.91	1.04E-11	88.80	0.21									
Cu	1.60	1.51	1.56	0.07	4.28	1.56E-09	41.90	0.10									
Pb	0.59	0.58	0.58	0.01	1.17	5.83E-10	48.55	0.02									
Zn	4.06	4.30	4.18	0.16	3.93	4.18E-09	36.13	0.11									

ANEXO IV. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)

Este método conjuga dos principios básicos: ionización en el plasma, filtrado y detección de iones en un espectrómetro de masas. Es un método de alta sensibilidad y se usa para detección de metales traza (concentraciones menores de 0.01%). La linealidad del método es de 3 a 6 órdenes de magnitud; combina las características del rápido análisis multielemental del ICP-OES con los bajos límites de detección, mejores incluso que los de GFAAS (Vandecasteele y Block, 1993).

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 atomizan y ionizan la muestra.

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.

ICP-MS permite hacer análisis multielemental simultáneo, tiene bajos límites de detección (0.005-1 ppb) y se puede usar tamaño pequeño de muestra.

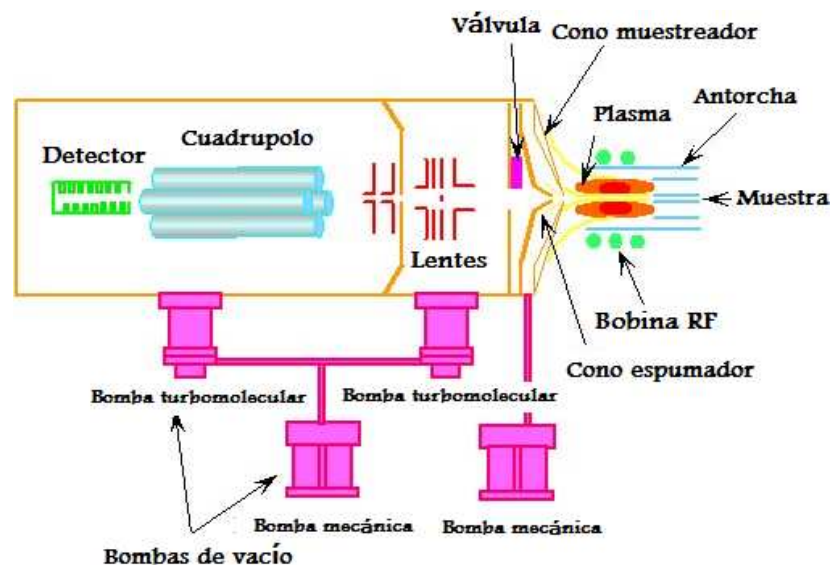


Figura 1. Esquema general del equipo. Fuente: Modificado de Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, 2007³

³ Disponible en <http://www.natur.cuni.cz/ugmnz/icplab/icpm0.html>

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

Fuente de ionización: el plasma acoplado inductivamente se genera por una descarga de electrodos en un gas (generalmente argón) soportado sobre una antorcha de cuarzo a presión atmosférica y sujeto a una bobina con radiofrecuencia constante de 40.68 Mhz. La muestra introducida al plasma con flujo de argón entra a la región de más alta temperatura en donde se volatiliza y se ioniza. El producto que sale de la antorcha es una mezcla de iones cargados positiva y negativamente, además de partículas bicargadas, neutras no disociadas y atómicas. El plasma alcanza temperaturas de hasta 10 000 K.

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

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

Filtro de masas: es un cuadrupolo que consiste de cuatro barras hiperbólicas en corte transversal, montadas de tal manera que hay un canal de 12 mm entre las mismas. El campo eléctrico alterno generado entre las barras ocasiona que las partículas cargadas eléctricamente sean atraídas o rechazadas. Si el voltaje aplicado es el correcto para una relación masa/carga dada (donde la carga normalmente es igual a

1), 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 del equipo utilizado para esta investigación es del tipo *Channeltron Electron Multiplier* que 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; o en forma de pulso continuo, donde se cuentan continuamente los iones que llegan al detector.

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

Para lograr un arranque óptimo del equipo y estabilidad de la señal, se requiere controlar ciertos parámetros ambientales e instrumentales: sistema de vacío, el recirculador de agua fría, el suministro de argón, el suministro de energía (evitar fluctuaciones en la red eléctrica), la temperatura ambiental; y todos los accesorios utilizados en el sistema de introducción y de interfase. La optimización del ICP-MS es un prerequisite muy importante para obtener una buena exactitud y precisión del análisis (ver –Tabla 4 de la Sección 3.6.2.2.2).

La estandarización externa, o calibración, consiste en el establecimiento de la relación concentración-respuesta (intensidad de la señal) reconocible por el equipo para cada uno de los elementos. Se requiere que el blanco y todos los estándares predeterminados por el método analítico sean corridos para calcular y guardar los valores de pendientes e intercepción, los cuales definen la línea de calibración para cada isótopo. Cada estandarización corresponde a condiciones temporales de trabajo del instrumento.

En un análisis cuantitativo la lectura del conjunto de todas las masas en cuestión se repite varias veces para obtener un cuadro estadísticamente representativo. Se utiliza un estándar interno, que es uno o varios elementos, de

preferencia monoisotópicos, con baja barrera de ionización, los cuales se encuentran en concentraciones bajo el límite de detección o ausentes en las muestras. Al momento de medir una muestra desconocida, la respuesta del estándar interno se relaciona con la estandarización y se calcula un factor (Intensidad de la estandarización/Intensidad de la medición) y como la concentración del estándar interno es la misma, la computadora corregirá las respuestas para todos los demás elementos (masas) por ese factor. De esta manera es posible corregir los resultados por fluctuaciones instantáneas durante el análisis y consecuentemente mejorar su exactitud. Para el caso de esta investigación cada muestra digerida fue añadida con In para tener una concentración final de 10 ng/mL (ppb) de este elemento (ver Sección 3.6.2.2.1).

La atenuación de la señal puede ser registrada a través de la medición discreta de la solución patrón después de un determinado intervalo de tiempo, es decir que se utiliza como muestra de control cada cierto número de muestras problema. En el caso de que el resultado obtenido para la muestra de control sobrepase los límites de confianza establecidos (comúnmente 10 %), se requiere de una nueva estandarización. En este trabajo se analizó la disolución de 10 ppb de la curva de calibración del ICP-MS (preparada a partir de una disolución patrón certificada QCS-19 de 100 ppm en HNO₃ al 4 %), cada 6 muestras.

También hay que señalar que para Cd, Pb, Cu y Zn no existen interferencias de tipo espectrales usando HNO₃ como ácido de digestión (Kingston *et al*, 1997; Hernández *et al*, 1998). Este ácido concentrado (16 M, 18 %) es el más utilizado para la descomposición de muestras de matriz orgánica; es un agente oxidante fuerte que libera la mayor parte de los elementos traza de muchos materiales debido a la alta solubilidad de las sales de nitrato (Vandecasteele y Block, 1993).