



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA BIOACCESIBILIDAD DE As, Cd y Pb EN
SUELOS IMPACTADOS CON RESIDUOS MINEROS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

PRESENTA:

THALÍA GARCÍA RODRÍGUEZ



MÉXICO, D.F. 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Silvia Elena Castillo Blum
VOCAL: M. en C. María Isabel Gracia Mora
SECRETARIO: Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez y Ruiz
1er. SUPLENTE: M. en C. Luis Gerardo Martínez Jardines
2° SUPLENTE: M. en C. Roberto Carlos Cañas Alonso

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE ANÁLISIS FÍSICOS Y QUÍMICOS DEL AMBIENTE (LAFQA), UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez y Ruiz

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Águeda E. Cenicerros Gómez

SUSTENTANTE:

Thalía García Rodríguez

Listado de Figuras

Figura 1.1 Afectaciones físicas y dispersión de contaminantes asociados a la minería (tomado de Gutiérrez R. Curso de Química Ambiental, posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM)	10
Figura 1.2 Diversos mecanismos de sorción de un ion en la interfaz mineral-agua (imagen obtenida de Charlet et al., 1993)	18
Figura 1.3 Rutas de transporte de EPT contenidos en suelos (Gutiérrez, 2009)	19
Figura 1.4 Procesos que controlan el destino y la geodisponibilidad de los EPT en el suelo (tomado de Gutiérrez R. Curso de Química Ambiental, posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM).....	20
Figura 1.5 Factores de peligro de los residuos de la minería	22
Figura 1.6 Modelo conceptual de la evaluación de riesgo (U.S. EPA, 2004)	23
Figura 2.1 Ubicación de las plantas industriales que operaron en el sitio de estudio y señalización de los sitios de muestreo (imagen obtenida de Google Earth)	31
Figura 2.2 Esquema de distribución en tresbolillo de los incrementos a tomar para la formación de una muestra (imagen obtenida de la NMX-AA-132-SCFI-2006).....	34

Figura 2.3 Dispositivo utilizado en el método de NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (imagen obtenida de NOM-147, 2004)	45
Figura 2.4 Dispositivo para determinar bioaccesibilidad según método PBET de Ruby et al., (1996)	47
Figura 3.1 Valores de Eh y pH de las muestras de suelo afectadas con residuos respecto al intervalo reportado para suelos no afectados por Baas et al., (1960).....	51
Figura 3.2 Diagrama de Pourbaix para As (1 M). Se muestran los intervalos de valores de Eh', pH y las especies dominantes del arsénico, con los datos experimentales de los suelos estudiados (rombos).....	52
Figura 3.3 Medidas de tendencia central de las concentraciones totales de As, Cd y Pb.....	54
Figura 3.4 Grupos de muestras formados en función de su cercanía a las plantas ubicadas en la zona de estudio. Grupo 1 (zona ubicada entre las plantas de plomo, cobre y trióxido de arsénico, n=6), Grupo 2 (zona ubicada entre las plantas de cobre, zinc y trióxido de arsénico, n =5) y Grupo 3 (zona de influencia de la planta de zinc, n=4)	55
Figura 3.5 Comparación de las medias de As, Pb y Cd de los grupos 1, 2 y 3	59
Figura 3.6 Concentraciones de As total, medidos en vía húmeda por digestión con HNO ₃ en horno de microondas (ICP y AA-flama) y por difracción de rayos X (FRX).....	66

Figura 3.7 Resultados del fraccionamiento de As en los suelos del Grupo 1 en que los suelos presentan los más altos valores de As total. Se señalan con flechas las 3 muestras que contienen As (III) en la fase soluble y presentan los menores valores de pH+pE ($\cong 11.5$)	67
Figura 3.8 Comparación de porcentajes de bioaccesibilidad de As, Cd y Pb determinados con el método de la NOM-147	72
Figura 3.9 Comparación de los valores de bioaccesibilidad absoluta en mg/kg, de As, Cd y Pb con el método de la NOM-147	73
Figura 3.10 Graficas en que se comparan los resultados de la bioaccesibilidad absoluta del As, obtenidos con el método de Ruby, en sus fases gástrica e intestinal, con los porcentajes calculados con los valores totales medidos por ICP.....	76
Figura 3.11 Comparación de los porcentajes de bioaccesibilidad del As obtenidos con el método de NOM-147 y en la fase gástrica del método de Ruby.	78
Figura 3.12 Comparación de los valores de bioaccesibilidad absoluta y porcentajes del Cd medidos con el método de Ruby en las fases gástrica (1 h) e intestinal (3 h).....	78
Figura 3.13 Comparación de los porcentajes de bioaccesibilidad del Cd en porcentaje con el método de NOM-147 y la fase gástrica del método de Ruby et al., (1996)	81
Figura 3.14 Gráfica de la tendencia de bioaccesibilidad del Pb, en valores absolutos con el método de Ruby et al., 1996	83

Figura 3.15 Gráfica de la tendencia de bioaccesibilidad del Pb, representada en porcentaje con el método de Ruby et al., 1996	83
Figura 3.16 Comparación de bioaccesibilidad de Pb en porcentaje con el método de NOM-147 y la fase gástrica del método de Ruby et al., (1996)	84
Figura 3.17 Comparación de porcentajes bioaccesibles de As y Pb en fase gástrica con el método de Ruby et al., (1996).....	84
Figura 3.18 Comparación de la concentración total y la bioaccesibilidad absoluta de As (fracciones gástrica e intestinal) determinada con el método de Ruby, con los % de bioaccesibilidad	87
Figura 3.19 Valores de concentración total, bioaccesibilidad absoluta (mg/kg) y porcentajes de bioaccesibilidad para las fases gástrica e intestinal	88

Listado de Cuadros

Cuadro 3.1 Parámetros de caracterización de las muestras	49
Cuadro 3.2 Concentraciones totales de los elementos mayores analizados ICP-AES mediante digestiones con HNO ₃ en microondas, y sulfatos analizados por espectrometría de UV-visible.....	53
Cuadro 3.3 Concentraciones totales en suelos del Grupo 1, en mg/kg y determinadas por la técnica de ICP-AES, comparadas con los valores de referencia de la NOM-147 y valores de fondo de la zona de estudio	57
Cuadro 3.4 Concentraciones totales en suelos del Grupo 2, en mg/kg y determinadas por la técnica de ICP-AES, compradas con los valores de referencia de la NOM-147 y los valores de fondo de la zona de estudio...	58
Cuadro 3.5 Concentraciones totales en suelos del Grupo 3, en mg/kg y determinadas por la técnica de ICP-AES, compradas con los valores de referencia de la NOM-147 y los valores de fondo de la zona de estudio...	59
Cuadro 3.6 Concentraciones geodisponibles de As, Cd y Pb, y algunos elementos mayores analizados por ICP-AES, siguiendo el método de la NOM-147	60
Cuadro 3.7 Especiación de As y fracción soluble de algunos elementos en agua durante 185 horas (al equilibrio).....	63
Cuadro 3.8 Concentraciones de elementos en las fracciones recuperadas con NaOH 0.1 M y HCl 1 M, al equilibrio (185 horas de agitación).....	65

Cuadro 3.9 Factores de correlación entre concentraciones de As total, soluble y el recuperado en las fracciones de NaOH y HCl.....	68
Cuadro 3.10 Valores de la bioaccesibilidad de EPT determinados con el método NOM-147	71
Cuadro 3.11 Concentraciones bioaccesibles de As según método PBET de Ruby et al., (1996)	75
Cuadro 3.12 Coeficientes de correlación lineal entre las concentraciones bioaccesibles obtenidas con el método de Ruby y las concentraciones solubles al equilibrio	77
Cuadro 3.13 Bioaccesibilidad del Cd obtenida con el método PBET de Ruby et al., (1996)	80
Cuadro 3.14 Valores de bioaccesibilidad del Pb determinados con el método PBET de Ruby	82
Cuadro 3.15 Resultados obtenidos al aplicar la ecuación 1 de la NOM-147 para calcular la concentración específica de remediación de suelos de dos sitios hipotéticos	90
Cuadro 3.16 Resultados obtenidos al aplicar la ecuación 1 de la NOM-147 para calcular la concentración específica de remediación de los suelos 3 y 14 del sitio de estudio	91

Contenido

RESUMEN.....	XI
INTRODUCCIÓN.....	XIV
1. MARCO TEÓRICO.....	1
1.1. La industria minero-metalúrgica en México.....	1
1.1.1 Generalidades.....	1
1.1.2 Aspectos históricos y económicos de la minería en México.....	3
1.2. Aspectos ambientales de la industria minero-metalúrgica en México.....	7
1.2.1 Percepción social de la minería.....	7
1.2.2 Impacto ambiental de la minería.....	8
1.3. Fundamentos de química de suelos relacionados con la remediación.....	11
1.3.1 Características generales del suelo.....	11
1.3.2 Contaminación del suelo con elementos potencialmente tóxicos (EPT).....	13
1.3.3 Química de la interfaz sólido-líquido del suelo.....	16
1.3.4. Destino de los EPT en el sistema agua-suelo.....	18
1.4 Conceptos de riesgo ambiental asociado a la remediación de suelos.....	21
1.4.1 Conceptos de peligro y riesgo.....	21
1.4.2 Evaluación del riesgo a la salud humana.....	24
1.4.3 Geodisponibilidad y biodisponibilidad.....	26

2. MÉTODOS Y TÉCNICAS	31
2.1. Muestreo.....	31
2.1.1 Descripción del sitio de estudio.....	31
2.1.2 Toma de muestras	34
2.2 Métodos analíticos.....	35
2.2.1 Preparación de muestra.....	35
2.2.2 Determinaciones analíticas	36
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
3.1 Parámetros generales de caracterización de muestras.....	49
3.2 Comparación de concentraciones totales con valores permisibles de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 y con los valores de fondo	55
3.3 Especiación y fraccionamiento del As de los suelos.....	61
3.4 Bioaccesibilidad de As, Cd y Pb con el método NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004	70
3.5 Método de Extracción fundamentado fisiológicamente, PBET (por sus siglas en inglés Physiologically Based Extraction Test) de Ruby et al., (1996).....	74
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	92
BIBLIOGRAFÍA.....	96
APÉNDICE ANALÍTICO	

RESUMEN

El suelo es el medio que permitió que la vida floreciera fuera de los océanos y es un recurso fundamental en los ciclos biogeoquímicos. La contaminación del suelo con elementos potencialmente tóxicos (EPT) puede alterar sus funciones, y afectar la calidad de los cuerpos de agua y la atmósfera, en cuyo caso representa un riesgo potencial para la salud humana y la biota. En esta investigación se estudiaron los suelos contaminados principalmente con As, Cd y Pb, de un terreno localizado en una ciudad del centro de la República Mexicana, en el cual durante muchos años se llevaron a cabo actividades metalúrgicas en tres plantas industriales (Fundición de plomo, Fundición de cobre y Planta de trióxido de arsénico). El objetivo principal fue evaluar la fracción de los contaminantes prioritarios que puede ser absorbida por el ser humano a nivel gástrico e intestinal, y utilizar los datos para calcular la concentración específica de remediación del sitio (aproximadamente 400 hectáreas), coadyuvando en el desarrollo de un gran proyecto que busca integrar esta importante área al desarrollo urbano regional.

En los suelos se determinó el pH, pE, conductividad eléctrica, concentraciones totales y fracción geodisponible, también se llevó a cabo el fraccionamiento de los EPT, la especiación de As y se determinó la biodisponibilidad *in vitro* (bioaccesibilidad) utilizando el método señalado en la NOM-147 y el desarrollado por Ruby *et al.*, (1996).

El pH de los suelos fue variable (2.7-6.7) al igual que la conductividad eléctrica (0.1-6.8) mS/cm, lo cual se debe a la gran diversidad en la composición de los residuos que contaminaron los suelos. Los valores de pH + pE sugieren que se trata de una zona subóxica, donde predomina el As(V), excepto en las muestras con los menores valores, en las que se identificó la presencia de As(III). Se agruparon las muestras en función de su distancia a las plantas industriales en 3 grupos y se encontró que los suelos más cercanos a la zona de operación (grupos 1 y 2) contenían las concentraciones más altas, indicando que en ellos se depositaron residuos directamente, mientras que las muestras que correspondientes a sitios más alejados (grupo 3) habían sido afectadas en mucho menor magnitud, posiblemente por el transporte aéreo de polvos y suelos.

En general, se encontró que básicamente el As provino de dos fuentes: 1) residuos ricos en Al, Fe, As y otros EPT, con relativamente baja solubilidad, y 2) polvos de las chimeneas, ricos en óxidos de As, Fe y Pb que contienen As(III) y son más solubles. Con respecto a las concentraciones geodisponibles, las muestras que contienen más As soluble, son a su vez las que presentan mayor cantidad de As(III), pero no necesariamente mayor cantidad de As total. Las concentraciones bioaccesibles (absolutas y en porcentaje) variaron considerablemente. En mg/kg, los intervalos de valores obtenidos en la fase gástrica, aplicando el método NOM-147 fueron: a) As = 30-14,735, b) Cd = 5-1,498 y c) Pb = 43-53,790. Con el método de Ruby, se midieron las concentraciones bioaccesibles en las fases gástrica e intestinal. Se observó que en esta última fase, la cantidad de Cd y Pb fue menor que en la gástrica (medio ácido), lo cual se debe a que el pH del intestino es neutro. Este comportamiento no se observó para el caso del As, en el cual inclusive en algunos casos, el valor determinado en la fase intestinal fue superior al de la fase gástrica.

Los resultados aportaron evidencias de que el método de la NOM-147 sobrevalora el grado de absorción de los metales, y en algunos casos subvalora el del As, aunque para confirmarlo se requiere un estudio más profundo que incluya la determinación de la biodisponibilidad *in vivo*. Además, los resultados permiten recomendar la revisión de la NOM-147 en lo que respecta al método de cuantificación de las concentraciones totales, y a la pertinencia de utilizar la ecuación 1 de la misma norma, sin considerar conjuntamente estos valores totales. En la ecuación, se utiliza el factor de la bioaccesibilidad del Pb medida en el suelo (porcentaje/100) para corregir el valor genérico de remediación que se presenta en la Tabla 1. Al aplicar el factor de bioaccesibilidad a concentraciones de referencia genéricas se comete un error, pues se obtienen límites más exigentes para suelos que representan menor riesgo que para otros más peligrosos, como quedó demostrado en este estudio. El sesgo se debe a que una muestra con un total bajo y una fracción bioaccesible también baja, pero que en relación al total es alta, presenta un factor de bioaccesibilidad muy alto, y viceversa una muestra con un total muy alto y una fracción bioaccesible también alta, pero que en relación al total es baja, da un porcentaje menor, lo cual no implica que sea menos peligrosa que la primera.

Asimismo, se identificaron debilidades de los métodos utilizados en lo que respecta al diseño del equipo de extracción, que no permite tener un control adecuado del pH y E durante todo el tiempo de reacción.

INTRODUCCIÓN

El suelo es un recurso no renovable que cumple importantes funciones para la vida entre ellas, la retención y purificación del agua, es fuente de nutrimentos, es el medio de crecimiento de la vegetación y edafobiota, y tiene un importante papel en el control del clima y protección del subsuelo. Es un material fundamental para los ciclos biogeoquímicos de los elementos esenciales como C, H, O, N, S y P, entre otros.

El desarrollo industrial, la agricultura y el crecimiento urbano, están causando la degradación acelerada del suelo, ya que promueven la erosión, salinización y contaminación del mismo. En los últimos años, a nivel internacional, y especialmente nacional, ha aumentado notablemente la exposición del subsuelo, su degradación y el transporte de contaminantes a la hidrosfera y a la atmósfera.

El control de la contaminación en el suelo es un proceso complicado, pues es un sistema heterogéneo en el cual coexisten los tres estados de la materia, cuya composición depende de factores locales como el clima y el material parental, y en el que suceden fenómenos biogeoquímicos muy complejos. Entre los contaminantes que afectan a este medio, se encuentran diversos compuestos que contienen elementos inorgánicos potencialmente tóxicos (EPT); entre los que destacan el As, Cd y Pb, los cuales en concentraciones relativamente bajas resultan muy tóxicos para la población, y en general, para la biota.

Cuando las concentraciones de un EPT en el suelo superan los valores de fondo naturales o los valores de referencia generales, se considera que representan un riesgo potencial al ambiente o a la salud (NEPC, 1999). En México, la remediación de suelos es un asunto de alcance general de la Nación y de interés de la Federación, por lo que la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en coordinación con la Secretaría de Salud, emitió la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (NOM-147), la cual establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio; y

contiene los lineamientos para la caracterización de los sitios contaminados, y la evaluación del riesgo al ambiente y la salud, que sustentan las acciones de remediación procedentes. Esta norma responde a lineamientos señalados por la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; así como en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos y la Ley General de Salud.

La NOM-147 es un instrumento flexible que toma en cuenta la diversidad de suelos, por lo que propone diversas opciones para determinar las concentraciones a partir de las cuales se considera un suelo contaminado: a) concentraciones totales de referencia tomadas de la bibliografía internacional, las cuales han sido calculadas aplicando un modelo de riesgo a la salud humana bajo un escenario muy conservador, el cual considera que el 100% del elemento está disponible en el suelo afectado; b) valores naturales de fondo del suelo; c) concentraciones específicas calculadas con base en modelos de riesgo aplicados en el sitio de estudio, cuando hay población humana expuesta, y en caso contrario, d) valores de referencia de la fracción geodisponible de los EPT determinada en los suelos afectados, y e) concentraciones totales de referencia corregidas con el factor de bioaccesibilidad determinado en los suelos del sitio contaminado.

La industria minero-metalúrgica tiene la obligación de remediar los sitios en los que realizó sus operaciones, y dentro de este contexto se está llevando a cabo la remediación de un predio de aproximadamente 400 hectáreas, ubicado en la porción central de México, donde operaron dos fundiciones una de plomo y otra de cobre, y una planta de producción de trióxido de arsénico. La empresa responsable de la operación está desarrollando un proyecto de gran envergadura para integrar el terreno al desarrollo urbano de la región y solicitó el apoyo de la UNAM para llevar a cabo los proyectos científico-técnicos necesarios. Este trabajo es parte de la investigación general, y tiene como objetivo caracterizar los suelos contaminados para determinar e interpretar la bioaccesibilidad de los contaminantes prioritarios, antes señalados (As, Cd y Pb), considerando su composición específica y ubicación espacial. La información generada se utilizará para determinar la concentración específica de remediación de los suelos, y que será evaluada y aprobada por la Secretaría de Salud y la SEMARNAT.

En este estudio se determinaron las concentraciones totales, solubles y geodisponibles; se llevó a cabo la especiación de arsénico y la extracción secuencial de As, Cd y Pb y se midió su bioaccesibilidad. Esta última prueba es un método *in vitro* para evaluar la fracción biodisponible de un EPT, del total presente en el suelo ingerido, y que simula el ambiente gástrico e intestinal de un ser humano. Existen varios métodos para determinar la bioaccesibilidad de suelos, y en este estudio se aplicaron los dos más relevantes, uno es el señalado en la normatividad mexicana (NOM-147) y el otro fue desarrollado por Ruby *et al.*, (1996) especialmente para casos de sitios mineros, como fue el de Anaconda en EE. UU. Ambos métodos presentan limitaciones ya que no pueden simular totalmente lo que ocurre en un ser vivo, pero los datos que aportan son esenciales para identificar el grado de peligro que representan los suelos y permiten corregir los modelos de riesgo, los cuales suponen que la biodisponibilidad de los elementos tóxicos es del 100%, cuando en realidad es muy variable, pues depende de las formas químicas en que se encuentren, y de las condiciones de pH y pE de los suelos.

1. Marco teórico

1.1. La industria minero-metalúrgica en México

1.1.1 Generalidades

La corteza terrestre es muy rica en minerales, pero solamente en algunos sitios se encuentran en cantidades importantes, formando depósitos que se conocen como yacimientos, cuyas características dependen de las condiciones geológicas y tectónicas de la región donde se ubican. A través del tiempo, por procesos de erosión diferencial, los minerales afloran de zonas muy profundas a otras más superficiales, donde se acumulan en diferentes niveles y, por lo tanto, su explotación es posible realizarla a cielo abierto o en minas subterráneas¹.

No todos los yacimientos son aptos para el desarrollo de actividad minera, pues se requiere que cuenten con reservas suficientes, para amortizar las altas inversiones que conlleva la instalación de una mina, y además, los sitios deben presentar características físicas idóneas, para poder operar, comunicarse con los centros de consumo y distribuir los productos. Aunque, cabe señalar que actualmente los avances tecnológicos son de tal envergadura y los precios de los metales son tan altos, que cada vez se están explotando yacimientos que antes eran considerados inviables. Los altos precios que en la actualidad alcanzan los metales en el mercado, se deben principalmente a la entrada al mercado de países emergentes de alto consumo, como China y la India, que han hecho crecer la demanda en forma importante.

Para visualizar la alta demanda de metales que exige la vida moderna, basta con revisar el consumo de un habitante de los Estados Unidos de Norteamérica (EE. UU.), que reporta la oficina de minas de EE. UU. (Geotimes, 1989) y que es la meta futura de muchos de los habitantes de otros países. Cada persona en EE. UU. consume anualmente 40,000 libras (1 libra = 453.6g) de minerales. Esto supone que a cada nuevo niño nacido en ese país, le corresponden en promedio 795 libras de plomo

¹ <http://geologia.unsl.edu.ar/~geo/materias/Explor-Rec-Nat/documentos/teorias/tema1.pdf>

(principalmente en baterías de automóvil, soldaduras y componentes electrónicos); 757 libras de zinc (en aleaciones con el cobre para producir latón, recubrimientos protectores del acero y en compuestos químicos como caucho y pintura); 1,500 libras de cobre (especialmente en motores eléctricos, generadores, comunicaciones y cableados); 3,593 libras de aluminio (para todo tipo de objetos como latas de bebidas, sillas plegables y aviación); 32,700 libras de lingotes de hierro (para utensilios de cocina, automóviles, buques y grandes edificios); 28,213 libras de sal (para cocina, deshielo en carreteras de montaña, y detergentes) y 1,238,101 libras de piedra, tierra, grava y cemento (para la construcción de carreteras, casas, escuelas, oficinas y fábricas). Además, la producción de alimentos también depende en cierta medida de la minería, pues la agricultura tiene estrecha relación con el empleo de fertilizantes, constituidos por materias primas de origen inorgánico, tales como sales de potasio, apatitas y fosforitas. Es prácticamente imposible elaborar una lista completa de los productos, en los cuales se utilizan o se incorporan materias primas de origen mineral.

La actividad minera ha sido clave para el desarrollo de la humanidad, se remonta a la prehistoria, pues hace 43,000 a.C. en Suazilandia, hombres del Paleolítico excavaban minas para obtener hematita (óxido de hierro trivalente), que utilizaban para producir un pigmento color ocre; y en Hungría, los neandertales extraían el sílex para fabricar armas y herramientas. Hacia el año 4,000 a.C. ya había minas de plata y plomo funcionando, alrededor de mil años después, se obtenía bronce fundiendo minerales de estaño. En muchos sitios se buscaba oro en el lecho de los ríos, en la arena de los torrentes, e inclusive, después de lluvias intensas, en las laderas de las montañas. En esos primeros siglos de la humanidad se conocieron 8 metales: oro, plata, cobre, hierro, estaño, plomo, bismuto y zinc; y un poco más tarde, alrededor del año 300 a.C. el mercurio, único metal líquido a la temperatura ambiente. En los últimos siglos, el número de minerales explotables han crecido en forma notable, debido a que el desarrollo de la tecnología, exige cada vez más la disponibilidad de nuevos elementos, entre ellos las llamadas tierras raras; y además las reservas monetarias están presionando para producir más oro. En consecuencia, las actividades minero-metalúrgicas (incluyendo el reciclado) han crecido en forma constante, pero como los

metales están sujetos a las variaciones de un mercado cambiante, es una industria que presenta un comportamiento cíclico, con periodos de crecimiento y de contracción.

1.1.2 Aspectos históricos y económicos de la minería en México

México es un país rico en minerales por su alta actividad volcánica e hidrotermal. Se han identificado seis provincias metalogénicas, sin incluir las zonas donde se ubican los depósitos de petróleo y carbón, las cuales principalmente se ubican en áreas montañosas y áridas del centro y norte del país (provincia de la Baja California, de la Sierra Madre Occidental, de la Sierra Madre Oriental, de la Sierra Madre del Sur, del eje Neovolcánico Mexicano y de la Esa Central). Como consecuencia de esta abundancia de minerales, México es un país con una importante trayectoria como productor de metales (Coll *et al.*, 2001).

La actividad minera se remonta a la época prehispánica. Se han encontrado minas indígenas, algunas de considerable antigüedad, principalmente en la sierra de Querétaro y en diversos lugares del bajo río Balsas. Los antiguos habitantes obtenían calcita (carbonato cálcico), cinabrio (protosulfuro de mercurio), fluorita (fluoruro de calcio), plata y plomo. Los toltecas aportaron importantes avances tecnológicos en procesos de aleación, fundido y transformación de minerales metálicos, inclusive el proceso de beneficio se realizaba con técnicas que todavía están en uso, como son la construcción de tiros de comunicación y ventilación. Se utilizaban martillos de diorita o de andesita, con mangos de madera, o huesos excepcional y finamente afilados, también cucharas de barro, obsidiana en forma de navaja y resistentes cuñas de madera para romper la roca. Sin embargo, eran operaciones aisladas y sólo, excepcionalmente, la explotación de un yacimiento se llevaba a cabo en forma sistemática. La zona donde colectaban el oro en los ríos, lo fundían y trabajaban, se ubicaba en las serranías occidentales de Oaxaca, donde los mixtecos y zapotecas manufacturaban objetos ornamentales o de usos rituales. Otro gran centro artesanal donde se trabajaba oro fue Azcapotzalco, pero sus obras fueron saqueadas por lo que no quedaron vestigios para la posteridad². A partir de la conquista, la minería se convirtió en la actividad económica de mayor importancia, que estimuló la creación de

infraestructura, la especialización de la fuerza de trabajo y el consumo de satisfactores, catalizando diversas actividades productivas periféricas². Múltiples ciudades se desarrollaron rápidamente, en la cercanía a nuevas zonas mineras, en la medida en que las expediciones de metales preciosos se desplazaban hacia el norte y centro del país. Tal es el caso de Durango, Chihuahua, Guanajuato, Saltillo, San Luis Potosí y Zacatecas. Por lo menos 10 distritos mineros de México, ocuparon en distintos periodos los primeros lugares de producción, dos de ellos sobrepasaron la producción de un billón de onzas troy de plata: Hidalgo del Parral en Chihuahua y Pachuca en Hidalgo. Incluso, no es posible explicar, la importante expansión del comercio mundial a partir del siglo XVII, sin considerar el enorme flujo de metales preciosos del Nuevo Mundo hacia Europa, en particular de la plata novohispana, proveniente principalmente de Perú y México². Además, los centros mineros actuaron como generadores, de una gran parte de las actividades agrícolas y artesanales. Surgieron numerosas haciendas que se dedicaban a abastecer las necesidades de los trabajadores mineros, de las bestias de carga y además promovían el consumo. Por lo que la actividad minera y los impuestos que pagaban las haciendas, constituían la base que sustentaba a todo el aparato administrativo de la Colonia, permitió realizar construcciones, mantener escuelas, hospitales, conventos y diversas obras públicas, e inclusive promovió la investigación científica.

En la época de la colonia la minería alcanzó sus mejores días en el decenio de 1570, pero debido a los primitivos métodos y sistemas empíricos que se usaban, basados principalmente en la utilización de la energía humana, pocas veces animal, casi sin empleo de maquinaria; la pérdida de vetas, la escasez y carestía de los azogues y del hierro (que se importaban), ocasionó que la minería novohispana cayera en un estado de postración, de la cual salió gracias a que se implementaron soluciones científicas e ingeniería más avanzada. Apenas 12 años después de que se había creado la primera escuela de estudios de minas de España en Almadén (Ciudad Real), se estableció en 1789 en la Ciudad de México, el Colegio de Minería. Un ejemplo del avance científico en minería lo representó Andrés del Río (1764-1849), quien analizando el plomo pardo

² http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/16/parte3_12.html

de Zimapán, descubrió hacia 1800 un nuevo elemento químico que denominó eritronio. Sin embargo, el elemento actualmente se conoce como vanadio, pues alrededor del año 1830, en Europa Nils Gabriel Sefstrom, que era un químico sueco, lo redescubrió al analizar minerales de hierro, dio a conocer el elemento en el mundo anglosajón, el cual dominaba la ciencia en ese continente (López de Azcona, 1992).

La bonanza minera terminó después de la independencia, debido a las constantes guerras internas y prácticamente la actividad minera desapareció. No fue sino hasta la segunda mitad del siglo XIX, durante la etapa de gobierno del General Porfirio Díaz, que se recuperó y se convirtió en una importante fuente de divisas. Los periodos cíclicos de decaimiento y desarrollo, se repitieron a partir de la Revolución de 1910, en la cual la minería fue una causa más del aumento en la tensión social, que derivó en este movimiento armado. De ahí que una de las principales reivindicaciones, recogidas en la Constitución de 1917, haya sido el dominio original de la nación, sobre los recursos del subsuelo, y que en gran parte de la historia minera reciente, se interprete como un proceso a través del cual se definieron las modalidades específicas, que habrían de normar dicho aprovechamiento (INE, 2007). Sin embargo, hasta 1961, fecha en la que se expide la llamada Ley de Mexicanización de la minería, este sector estuvo controlado por el capital foráneo. A partir de entonces, esta industria pasó a manos del Estado y de los capitales mexicanos. Muy pronto se hizo evidente, que esta política fortaleció al capital minero nacional, pues mientras que en 1960 representaba solamente el 10%, en 1970 ya era mayoritario y en 1980, era prácticamente dueño de toda la producción minera. En 1990, como consecuencia de la globalización y las políticas neoliberales, se inició una modificación gradual de la Ley Minera que culminó en 1996, con la virtual derogación del requisito de mexicanización (Delgado *et al.*, 2001).

En estas últimas décadas, el derecho superficiario se elevó en más de 1,000 por ciento, lo cual trajo consigo el desplazamiento de los mineros que no tuvieron capacidad de pago, y que no contaban con el capital para enfrentar las inversiones en equipo, que se requieren para explotar yacimientos de menor ley, tampoco para superar los cambios en la demanda mundial. Además, hay que considerar los costos ecológicos, que

actualmente tiene que enfrentar esta industria, pues la normatividad es cada vez más exigente. Sin embargo, la minería no es una actividad de baja rentabilidad, para empresas de mayor envergadura. Por el contrario, se trata de un negocio muy lucrativo, donde inclusive los salarios mineros tienden a situarse por arriba de los promedios nacionales (Delgado *et al.*, 2001).

Actualmente, la actividad minera que pertenece al sector primario³ está nuevamente floreciendo en México, el cual es un importante productor a nivel 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. En 2010, México ocupó el segundo lugar a nivel mundial en la producción de plata, bismuto y fluorita. Esta actividad se desarrolla principalmente en los estados del norte y centro del país, en particular, en los estados de Coahuila, Chihuahua, Durango, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas, donde se producen actualmente tres cuartas partes del valor total, de la producción minera nacional. Sin embargo, en los últimos años la actividad minera ha crecido hacia el sur del país, debido al interés en los yacimientos de oro, pues el precio de este metal ha aumentado drásticamente, haciendo viable la explotación de yacimientos, hasta con concentraciones de 1 mg/tonelada. Cabe mencionar que hasta el momento, la minería se limita a la extracción en tierra firme, ya que no se explotan yacimientos submarinos; y que las empresas metalúrgicas, en las cuales se tratan los concentrados para producir los metales, generalmente están ubicadas en las mismas zonas geográficas que las minas, inclusive en los mismos sitios en los que están los yacimientos⁴.

El auge del oro se debe a los problemas actuales que enfrentan las tradicionales monedas fuertes, por lo que inversionistas y bancos centrales, han empezado a refugiarse en este metal. Desde mediados de la década de 1990, han llegado 281 empresas extranjeras, que están desarrollando proyectos en varios estados de México. Por ejemplo, están incursionando empresas chinas, que buscan minerales que sirvan de suministro a la industria electrónica y de construcción. Esta oferta ha hecho que de

³ <http://cuentame.inegi.org.mx/economia/default.aspx?tema=E>

⁴ http://cec.itam.mx/docs/Mineria_Mexico.pdf

2004 a 2010, el valor de la producción minera nacional haya crecido 234%; y que de 2006 a 2010, se hayan aprobado 2,000 nuevas concesiones mineras (CNN-Expansión, 2010). En enero de 2012, el empleo en el sector minero-metalúrgico ascendió a 315,650 trabajadores, lo que corresponde a una tasa de crecimiento de 9.6%, respecto al mismo mes del año anterior, y al 4.3% que registró en conjunto la economía nacional. Este sector aportó en 2011, el 9.8%, del producto interno bruto nacional⁵

1.2. Aspectos ambientales de la industria minero-metalúrgica en México

1.2.1 Percepción social de la minería

A pesar de los beneficios económicos que representa la minería para México, es una actividad que “afecta el ambiente desde el subsuelo hasta la atmósfera, incluyendo suelos y cuerpos de agua superficiales y subsuperficiales” (Gutiérrez *et al.*, 1995). Las etapas de un proyecto minero, desde sus inicios hasta el final de su actividad, que puede ser temporal, son las siguientes: prospección, exploración, desarrollo y operación⁶. Algunos autores incluyen otras etapas, como la evaluación técnico-económica del proyecto, la manifestación de impacto ambiental, la metalurgia, la comercialización y la post-operación⁷; las cuales generan impactos físicos y liberan energía y diversas sustancias al ambiente, la mayoría de ellas tóxicas, en forma de emisiones gaseosas, líquidas o sólidas (Gutiérrez *et al.*, 1998).

Inclusive dentro de la justificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009 (NOM-157), que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros, en la cual se listan los residuos generados, se indica que: “la minería es una actividad que se caracteriza por su alto volumen de generación de residuos, algunos de ellos potencialmente tóxicos, los cuales pueden constituir un riesgo a la salud y al medio ambiente”, cuando son manejados de manera inadecuada, por lo que ahora la minería está sujeta a medidas de prevención, control y remediación más estricta que en el pasado. No obstante, la

⁵ <http://www.economia-dgm.gob.mx/dgpm/estadisticas/Informe.pdf>

⁶ <http://www.geologia.unsl.edu.ar>

⁷ http://www.estudiosmineros.com/ManualMineria/Manual_Mineria.pdf

percepción social de las actividades mineras sigue siendo negativa, lo cual se explica por los pasivos ecológicos, heredados desde la época colonial, al conocimiento de que, la mayoría de los yacimientos son ricos en elementos potencialmente tóxicos (EPT) y al uso de reactivos tóxicos en procesos hidrometalúrgicos. En síntesis, existe un temor generalizado de los ciudadanos, de que la actividad minera genera la pérdida de cultura local, destruye el entorno y reduce drásticamente la calidad de vida; por lo que, a pesar de la minimización de riesgo y los controles ambientales, que se les han impuesto a las empresas, así como las políticas de las mismas de apoyar el desarrollo social y económico, de las localidades donde se asientan, se ha generado una gran resistencia en la población, ya sea a nivel local o de grupos ambientalistas, a su instalación y funcionamiento. Sin embargo, una mayor difusión de la variabilidad en la magnitud del impacto de las minas, dependiendo del tipo de entorno y de los procesos que se utilizan, así como de los controles ambientales, que realmente reducen los daños, y del destino en el ambiente de las sustancias que liberan, puede llevar a un mejor entendimiento entre los grupos, que buscan defender la ecología y a los pobladores de las regiones mineras, en las cuales, como generalmente no hay otras opciones de empleo, se apoya la instalación de estos centros de trabajo.

1.2.2 Impacto ambiental de la minería

Los daños generados por la minería fueron descritos por Gutiérrez *et al.* (1995), y son:

- Destrucción de la capa de suelo y afectación de la flora y fauna durante el descapote
- Construcción de tiros y túneles que afectan los patrones de circulación del agua
- Alto consumo de agua
- Ruido
- Emisiones de polvos y humos a la atmósfera
- Dispersión de contaminantes en suelos, cuerpos de agua y atmósfera, presentes en los residuos de alto volumen, así como pequeño y medio
- Generación de drenaje ácido, que disuelve, cuando los hay, a los minerales que contienen elementos potencialmente tóxicos. Se produce en aquellos sitios, en

que los residuos no contienen suficientes minerales básicos, para neutralizar el ácido sulfúrico, que se forma durante la oxidación abiótica y biótica de los sulfuros, principalmente de hierro

El impacto en cada caso es diferente, ya que está relacionado con la composición del mineral, el tipo de explotación, el proceso de beneficio, la escala de las operaciones, los procesos de obtención de los metales y refinado (fundición, electrólisis, extracción con disolventes, etc.), el control de las operaciones y, finalmente, las características geográficas del entorno (Figura 1.1). Por lo tanto, hay minas de alto impacto y otras de relativamente bajo impacto, como son aquellas en las cuales el proceso de concentración es físico, el entorno no presenta una alta vulnerabilidad, los minerales no contienen EPT, la operación se lleva a cabo con un alto nivel de control y, sobre todo, se cuenta con programas para minimizar, las afectaciones asociadas al manejo de emisiones, incluyendo los que se refieren a la disposición de residuos y a la etapa de post-operación.

Los pasivos ambientales se relacionan principalmente, con los residuos que quedan después de que la mina, y/o las plantas metalúrgicas dejan de operar. A continuación se listan los residuos, que se generan en cada una de las etapas de producción (NOM-157):

- **Etapas de minado:** terreros, tepetates y residuos del beneficio físico (gravas, gravillas, etc.)
- **Etapas de concentración:** jales de los procesos de concentración física (magnética, electrostática y gravimétrica), jales de flotación fisicoquímica, reactivos gastados de los procesos de flotación
- **Beneficio de minerales por lixiviación:** jales cianurados, mineral gastado de la lixiviación en montones y terreros gastados
- **Procesos pirometalúrgicos:** escorias vitrificadas, escorias carbonatadas, catalizador gastado, ladrillo refractario, lodos de limpieza de gases (incluyendo lonas filtrantes deterioradas), lodos del tratamiento del ácido débil, ácido débil no

tratado, lodos de almacenamiento de ácido sulfúrico, lodos de las purgas de la planta de ácido y polvos de hornos

- **Procesos hidrometalúrgicos:** yesos generados durante la neutralización de las purgas ácidas, lodos de la precipitación de hierro (jarosita, goetita o hematita), lonas filtrantes deterioradas, lodos de la lixiviación en tanques, lodos del ánodo electrolítico, carbón activado gastado, lodos de la extracción por disolventes y azufre elemental (proveniente de la lixiviación directa de concentrados de zinc)
- **Otros residuos:** llantas, aceites, estopas, lodos de plantas de tratamiento, basura doméstica, bolsas de embalaje, contenedores de reactivos, etc.

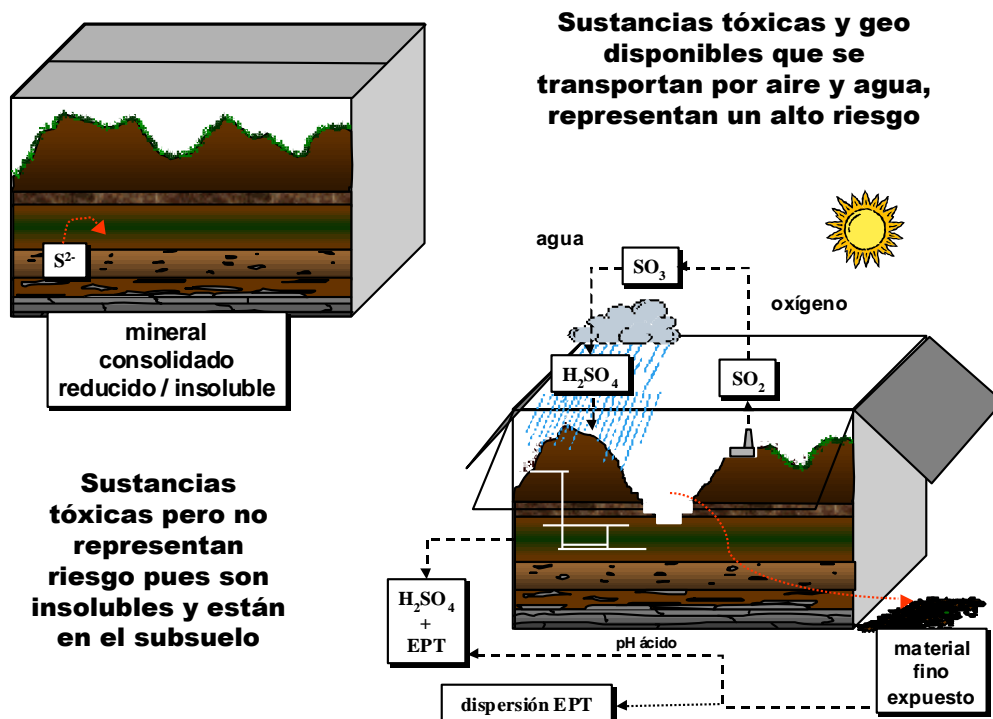


Figura 1.1 Afectaciones físicas y dispersión de contaminantes asociados a la minería (tomado de Gutiérrez R. Curso de Química Ambiental, posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM)

Se estima que en México se generan más de 100 millones de toneladas de jales al año, principalmente en Sonora, Chihuahua y Zacatecas, que en su mayoría son

almacenados en depósitos especiales, comúnmente denominados presas de jales⁸; aunque en algunos estados se reprocesan, especialmente los más antiguos, con el fin de recuperar valores económicos contenidos en los minerales (SEMARNAT, 2008). La peligrosidad de los jales, así como de terreros y tepetates, que son otros de los residuos mineros, que se generan en grandes volúmenes es variable, pues depende de su capacidad para generar drenaje ácido, y de su contenido de elementos potencialmente tóxicos. Algunos son prácticamente inertes, y otros son reactivos y/o tóxicos.

Uno de los objetivos para reducir el impacto de los pasivos ambientales, especialmente al relacionado con los residuos, es la remediación de los sitios, donde operaron minas y plantas metalúrgicas, para integrarlos al desarrollo urbano (en los casos en que han sido rodeados por la población humana) o al paisaje; la cual se define, en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR), como “conjunto de medidas a las que se someten los sitios contaminados, para eliminar o reducir los contaminantes hasta un nivel seguro para la salud y el ambiente, o prevenir su dispersión en el ambiente sin modificarlos, de conformidad con lo que se señala en esta Ley”.

1.3. Fundamentos de química de suelos relacionados con la remediación

1.3.1 Características generales del suelo

El suelo es un medio poroso que se forma en la superficie de la Tierra, a través de fenómenos de intemperismo⁹ físico, químico y biológico de la roca madre. En consecuencia, la Sociedad de Ciencias del Suelo (1997) señala que es un agregado de minerales no consolidados y de partículas orgánicas, producidas por la acción combinada del viento, el agua y los procesos de desintegración. Sin embargo, desde el

⁸ Presa de jales: obra de ingeniería para el almacenamiento o disposición final de los jales, cuya construcción y operación ocurren simultáneamente. Sus características son muy diferentes a las de las presas de agua, por lo que actualmente se les nombran depósitos de jales.

⁹ Intemperismo: es la descomposición superficial de las rocas, es el desgaste físico y alteración química de las rocas y minerales en o cerca de la superficie de la Tierra (disgregación de las rocas).

punto de vista químico, se define al suelo como un sistema biogeoquímico abierto, que intercambia materia y energía con la atmósfera, la hidrósfera y la biosfera, en forma variable en tiempo y espacio. Además, se le califica como un sistema multicomponente, porque está formado por sólidos de naturaleza inorgánica y orgánica, que en parte están disueltos formando una solución que ocupa parcialmente los poros; y gases (principalmente, O₂, N₂ y CO₂) que se ubican en el resto de los poros (Fitz, 1987)

Las funciones principales del suelo son el control del clima, la alimentación y sostén físico de la vegetación (fertilidad), purificación, retención del agua y de nutrimentos, remoción de contaminantes, control del pH, protección del subsuelo, soporte de la infraestructura y hábitat de microorganismos. Por ejemplo, en el perfil superficial del suelo, puede haber hasta 600 km de raíces y 500 x 10⁹ bacterias (en promedio) por cada kilogramo de suelo (Sposito, 1989).

El suelo es un recurso natural no renovable, pues su formación es lenta, ya que supera en gran medida la vida de cualquier humano. Especialmente la fase inorgánica, requiere para formarse de cientos a miles de años (Fitz, 1987). El suelo es un reservorio muy importante de gran cantidad de elementos (metales, no metales y elementos de frontera). Los elementos que se encuentran en mayor concentración (≥ 100 mg/kg) son: O, Si, Al, Fe, C, K, Ca, Na, Mg, Ti, N, S, Ba, Mn, P y en algunos casos se incluyen al Sr y Zr (Sposito, 2008). El resto de los elementos que se encuentran en concentraciones menores, se denominan elementos traza¹⁰, huella o vestigiales.

Como ya se comentó, el suelo provee a las plantas y organismos que habitan en el mismo, de los elementos que requieren para sus funciones vitales, cuya ausencia o exceso causa su muerte, a los cuales se les denominan elementos “esenciales”. Asimismo, aporta otros elementos denominados benéficos, que son los que su presencia ayuda al crecimiento de las plantas, pero su ausencia no parece generar daños. A los elementos esenciales se les denomina oligoelementos y se clasifican en macronutrimentos, cuando las dosis diarias requeridas son altas, y micronutrimentos cuando las cantidades esenciales son bajas. Las concentraciones límites dependen de

¹⁰ Término muy utilizado que proviene del inglés “trace”, pero que en español corresponde a elemento trazador más que a elementos de baja concentración.

cada especie, pero en forma general, los micronutrientes se encuentran en las plantas y animales, en concentraciones menores al 0.01% (Sparks, 2005). Para las plantas, los macronutrientes son los siguientes: C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg y Si; y los micronutrientes son: B, Cl, Se, Mn, Fe, Zn, Cu, Mo, Co, Ni y Na (Epstein, 1972). Algunos de estos elementos, como el Na, Si, Co, Ni, La, Ce, B y Al son clasificados por otros investigadores como benéficos (Prasad *et al.*, 1997).

Además de los elementos esenciales y benéficos, en el suelo hay otros elementos que no tienen ninguna función vital conocida, como es el caso del Pb, Cd y Hg. A estos elementos que se les clasifica como tóxicos y junto con algunos otros, que pertenecen al grupo de los micronutrientes (Adriano, 2001) se les denominan “metales pesados”, término que se refiere a elementos con densidades mayores a 5.0 g/cm³ (Sparks, 2005). No obstante, como varios de los elementos sin función vital, o los elementos benéficos y esenciales, no son metales, como es el caso del As, Se y Sb, resulta confuso llamarlos metales pesados, por lo que en este estudio se les denominan elementos potencialmente tóxicos (EPT)¹¹.

Inclusive la frontera, entre los elementos clasificados como esenciales y no esenciales (benéficos o sin función vital conocida), es relativamente pequeña. Actualmente, debido a los avances en las técnicas analíticas, algunos elementos tradicionalmente considerados como tóxicos para las plantas, e inclusive para especies mayores, se han reclasificado como benéficos, como es el caso del arsénico (Nielsen, 1980). **No obstante, todos los elementos, incluyendo los esenciales, pueden ser tóxicos cuando superan un valor límite; aunque el umbral es más bajo para los elementos que no tienen ninguna función vital.**

1.3.2 Contaminación del suelo con elementos potencialmente tóxicos (EPT)

Los suelos contienen diversos EPT de manera natural (fuentes geogénicas), dependiendo de la composición de la roca madre del sitio y de las zonas aledañas, de donde a través del intemperismo, se liberan y pueden ser transportados por aire o

¹¹ Término propuesto por el Grupo de Biogeoquímica Ambiental de la UNAM, y el cual es cada vez más aceptado.

agua; e inclusive pueden provenir de la actividad volcánica. Sin embargo, los suelos son el sumidero más importante de EPT provenientes de fuentes antropogénicas; los cuales se depositan principalmente a través de la atmósfera, ya que están presentes en polvos, aerosoles y gases residuales de la industria, incineradores de basura y emisiones vehiculares. Los elementos más pesados como Pb, Cd, Zn, etc., se encuentran por lo general en los polvos, mientras que los más volátiles como As y Se, se encuentran en gases o aerosoles. Una segunda fuente de contaminación importante, la conforman las aguas residuales y las plantas de tratamiento (lodos); así como las descargas directas de talleres, industria pequeña y otras actividades no controladas. Otras fuentes antropogénicas de EPT son los fertilizantes, plaguicidas, estiércol, pilas, lámparas caducas, residuos electrónicos, desechos del decapado y del cromado, etc. (Lara *et al.*, 2007)

Todos los EPT presentes en los diversos productos y residuos, nombrados en el párrafo anterior, provienen originalmente de las minas y de las plantas generadoras de energía. Es por esta razón que la magnitud del impacto, de las actividades humanas sobre la composición del suelo, se mide a través del factor de movilización antropogénica (FMA), que se calcula como la masa del elemento, extraída anualmente por las operaciones mineras y la producción de energía, entre la masa del elemento, liberada a través de los procesos de intemperismo y de actividad volcánica (Sposito, 2008). Cuando el valor de este factor es mayor a 10, se considera que la perturbación humana sobre el ciclo biogeoquímico es importante. Este es el caso de los siguientes elementos: Cr, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Ag, Cd, Hg, Pb, As y Sb, por lo cual todos ellos han sido clasificados como elementos prioritarios, en las normas ambientales de la mayor parte de los países. Cabe hacer notar, que los listados de elementos prioritarios de diversas fuentes, son similares pero no son iguales. Por ejemplo, al comparar la información de Sposito (2008) con la señalada por Sparks (2005), se observa que este último autor, incluye la mayor parte de los elementos antes señalados, pero adiciona al Be, Se y Tl, y excluye al Mo y al Sn.

En países como EE. UU., Canadá, Holanda y Australia, se considera que un suelo está potencialmente contaminado, cuando las concentraciones de EPT en los suelos

evaluados, superan las denominadas “concentraciones genéricas de referencia”¹² o los “valores de fondo,¹³” que se expresan como “concentraciones totales”¹⁴.

En México, la Semarnat (2001) define a un suelo contaminado, como aquél donde se encuentran presentes uno o más residuos peligrosos, que pueden constituir un riesgo para el ambiente y la salud, y la norma oficial NOM-147 que es, como se comentó en la Introducción, un instrumento flexible que toma en cuenta la diversidad de suelos, establece los siguientes criterios, para determinar las concentraciones de remediación de los suelos contaminados por As, Ba, Be, Cd, Cr(VI), Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Tl y V: a) concentraciones totales de referencia, tomadas de la bibliografía internacional, las cuales han sido calculadas aplicando un modelo de riesgo a la salud humana, bajo un escenario muy conservador, considerando que el 100% del elemento está disponible en el suelo afectado; b) valores naturales de fondo del suelo; c) concentraciones específicas, calculadas con base en modelos de riesgo, aplicados en el sitio de estudio, cuando hay población humana expuesta, que puede incluir a los valores de biodisponibilidad, y d) valores de referencia, de la fracción geodisponible de los EPT, determinada en los suelos afectados, en sitios sin población humana expuesta, y e) concentraciones totales de referencia, corregidas con el factor de bioaccesibilidad, determinado para los suelos del sitio contaminado.

Los EPT más comunes en los residuos minero-metalúrgicos de México y, por lo tanto, en los suelos afectados por esta actividad son: Pb, Cd, As, Zn, Cu, Se y Hg (Gutiérrez *et al.*, 1995), aunque también se han detectado Ni, Sb y Tl pero en cantidades menores (informes internos LAFQA-FQ-UNAM). El sector energético libera al ambiente los elementos tóxicos, presentes en el crudo del petróleo, como V, Cr, Ni, Fe y Co, los cuales durante su procesamiento y combustión pasan al ambiente (Soto, 2006). Las plantas de generación carboeléctricas, emiten los elementos que están adsorbidos en el carbón, ya sea durante su lavado o su combustión (Acosta *et al.*, 2001); y las plantas

12 Concentración de EPT en suelo que no representan un riesgo para la población humana, que se calcula mediante un modelo de riesgo alimentado con parámetros muy conservadores, incluyendo un factor de biodisponibilidad unitario (total solubilidad del compuesto que contiene el EPT).

13 Son las concentraciones de EPT que existen de manera natural en los suelos no afectados del sitio a remediar.

14 Concentraciones de EPT extraídos mediante una digestión ácida.

geotérmicas liberan los elementos contenidos en el agua hidrotermal, especialmente arsénico (Webster *et al.*, 2003).

1.3.3 Química de la interfaz sólido-líquido del suelo

Los EPT se encuentran principalmente en la fase sólida inorgánica del suelo, pero también en menor concentración en el humus¹⁵ y en la solución de poro¹⁶. La fracción soluble del EPT del suelo, tiene una importancia primordial, por estar en contacto con las raíces, microorganismos y coloides, en estos últimos se puede transportar a cuerpos de agua.

La mayoría de los iones solubles se encuentran hidratados, como por ejemplo $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, pero también pueden estar complejados con ligantes orgánicos o inorgánicos (Sparks, 2003). Un complejo, es definido como una unidad, en la cual un ion metálico central está unido a un número determinado de iones, átomos o moléculas que funcionan como ligantes, en un patrón geométrico definido (EPA Ground Water Issue, 1992).

Los procesos biogeoquímicos afectan la forma química de los EPT (especies), las cuales a su vez controlan su solubilidad, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad. Los iones hidratados y los complejados pueden entrar en las plantas, y los exudados que generan las raíces y los microorganismos, pueden transformar las especies presentes en la solución del suelo, inclusive de inorgánicas a orgánicas, las cuales pueden ser más o menos tóxicas que las originales. Los iones hidratados y complejos, pueden ser removidos de la solución del suelo, por fenómenos de sorción en la superficie de coloides inorgánicos y orgánicos, y, a su vez, pueden desorberse para reponer iones que ingresan a las plantas o a los microorganismos, o se pierden por transporte hídrico (Sparks, 2003).

De todos los procesos que afectan el destino de los EPT en el suelo, la sorción es el proceso más importante que ocurre en los sistemas agua-suelo. La sorción incluye a

¹⁵ Humus: biomoléculas y metabolitos de los microorganismos en descomposición

¹⁶ Solución de poro: porción de fase líquida en el suelo

todos los fenómenos físico-químicos que remueven a los elementos de la solución del suelo, mediante reacciones relativamente rápidas. En primer término se forman complejos débiles, llamados de esfera externa, donde los iones son atraídos por el coloide, por fuerzas débiles electrostáticas, pudiendo haber moléculas de agua entre ellos. Este tipo de sorción se conoce como adsorción física (reacciones de intercambio). La sorción química, crea enlaces más fuertes del tipo iónico o covalente, y hay mecanismos de intercambio de ligantes, entre las especies que se encuentran en la solución y la superficie del coloide, a estos complejos se les denomina de esfera interna (Sparks, 2005). Los EPT también pueden difundirse a poros internos, en donde forman enlaces o simplemente quedan atrapados, a este fenómeno se le denomina absorción, y finalmente pueden coprecipitar sobre la superficie de los coloides. Cuando la solución del suelo se encuentra sobresaturada el elemento, puede precipitar formando una fase mineral independiente, o viceversa, puede disolverse hasta alcanzar el equilibrio. Los estudios espectroscópicos, aportan evidencias de que los contaminantes inorgánicos precipitan, en la superficie de partículas finas del suelo y sedimentos, a través de diferentes mecanismos, que dependen de las características de la región interfacial, entre el sólido y la solución (Ford *et al.*, 2001). En la Figura 1.2 se muestran gráficamente los diferentes mecanismos de remoción y liberación de iones en el suelo.

Los iones duros (clasificación de Pearson), como los elementos alcalinos y alcalinotérreos, forman en primer término, complejos de esfera externa, mientras que los metales transicionales del primer periodo, y los cationes divalentes de metales pesados como Cd, Hg y Pb que son blandos (clasificación de Pearson), forman complejos de esfera interna. Además, cuando hay suficiente concentración de elementos como Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) y Pb(II), y el pH es alto, se forman como ya se comentó, precipitados sobre las superficies de los coloides. Ambos procesos se producen en forma continua, pues cuando la concentración del sorbato es baja, se produce la adsorción, pero según aumenta la cantidad del mismo, ocurre la nucleación y se forman agregados sobre la superficie, si la concentración sigue aumentando, la precipitación se convierte en el mecanismo dominante (Sparks, 2005).

Los coloides más importantes del suelo son las arcillas, los oxi-hidróxidos y las sustancias húmicas. Estas partículas presentan una gran área superficial y cargas eléctricas (negativas y positivas), las cuales pueden ser generadas por sustituciones isomórficas, por lo cual son independientes del pH (carga permanente); o ser dependientes del pH, ya que derivan de procesos de hidrólisis y desprotonación (carga variable) (Sposito, 2008).

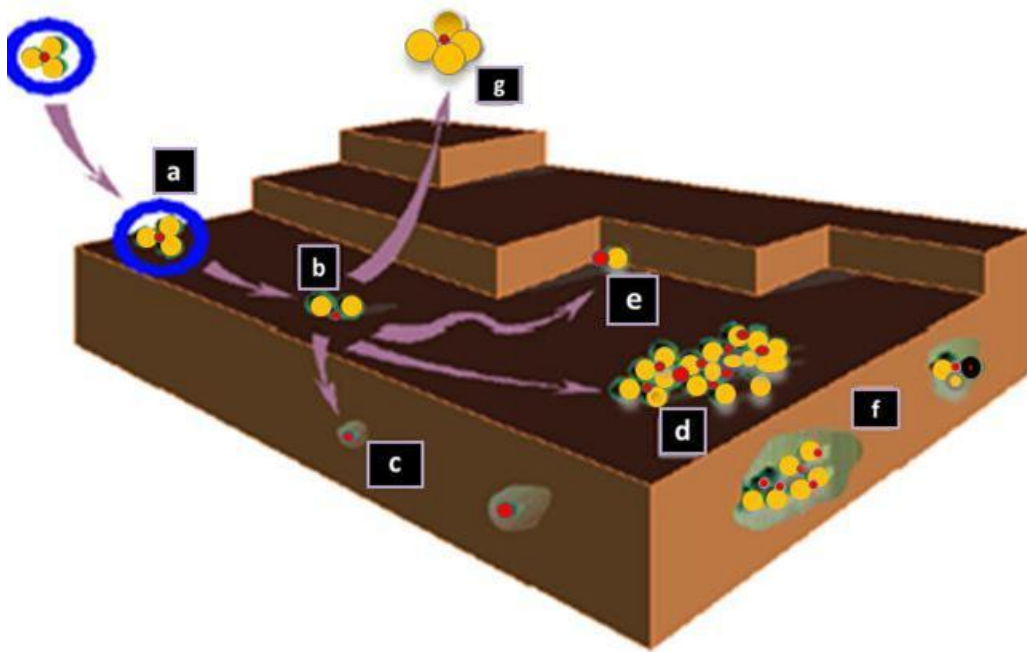


Figura 1.2 Diversos mecanismos de sorción de un ion en la interfaz mineral-agua (imagen obtenida de Charlet et al., 1993)

(a) formación de un complejo de esfera externa (adsorción física); (b) pérdida del agua de hidratación y formación de un complejo de esfera interna; (c) difusión del ion dentro de la estructura mineral (absorción); (d) difusión rápida y formación de un precipitado superficial; (e) difusión en la superficie; (f) coprecipitación/inclusión y (g) desorción/disolución.

1.3.4. Destino de los EPT en el sistema agua-suelo

Los iones de EPT solubles o coloidales, pueden ser transportados a través del suelo hasta llegar al agua subterránea, siempre y cuando exista la presión hídrica suficiente (agua libre), o puedan ser removidos de la superficie, por escorrentía o por erosión

eólica (Sparks, 1989). En consecuencia, esta fracción que se denomina geodisponible, es la que representa el mayor riesgo potencial para el ambiente (Figura 1.3).



Figura 1.3 Rutas de transporte de EPT contenidos en suelos (Gutiérrez, 2009)

Únicamente una fracción del total de los EPT está soluble, pues la mayor parte está sorbida o precipitada, aunque pueden pasar a la solución del suelo, cuando disminuye su concentración bajo un equilibrio dinámico, por ser el suelo un sistema abierto, que difícilmente alcanza el equilibrio termodinámico (Sparks *et al.*, 1991). Los EPT en la solución del suelo, son sujetos a transferencia de masa fuera del sistema, por lixiviación hacia cuerpos de agua superficiales o profundos, el consumo de plantas o la volatilización, son otros mecanismos importantes. Por lo tanto, la concentración de los EPT en la solución del suelo, depende de diversas reacciones, las cuales incluyen complejación orgánica e inorgánica, reacciones de óxido-reducción, reacciones de precipitación-disolución y reacciones de adsorción-desorción. En la Figura 1.4 se representan los procesos de retención y liberación, antes descritos.

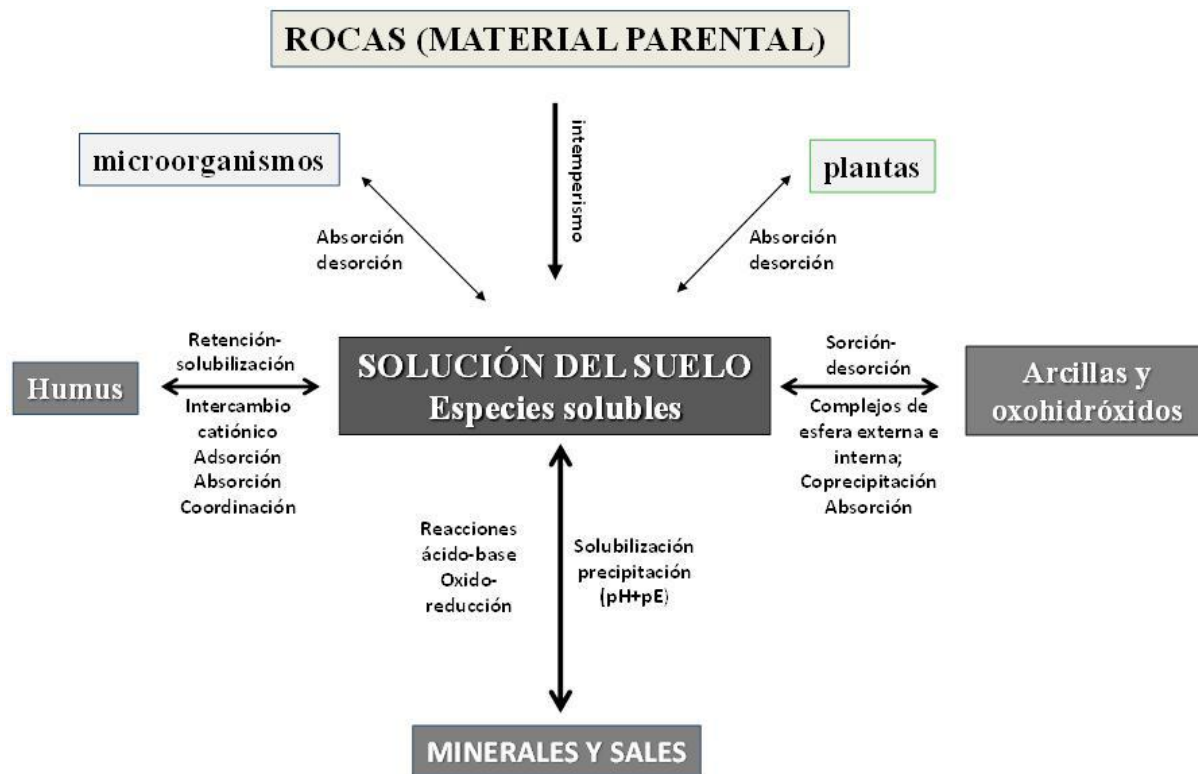


Figura 1.1 Procesos que controlan el destino y la geodisponibilidad de los EPT en el suelo (tomado de Gutiérrez R. Curso de Química Ambiental, posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM)

La presencia de las especies complejadas en la solución del suelo, puede afectar el transporte de EPT, a través del poro del suelo con respecto al ion metálico libre, ya que presentan tamaño y propiedades diferentes. Las especies resultantes de la complejación, pueden presentar cargas positivas o negativas en la superficie, aunque también pueden ser neutras, por ejemplo CdCl^{3+} , CdCl^- o CdCl_2^0 (EPA Ground Water Issue, 1992). El transporte y geodisponibilidad de los EPT, también cambia con el estado de oxidación de la especie, el cual depende de los valores de pH y pE del suelo (acidez y nivel de aireación). En el caso del As, el estado de oxidación es determinante, pues el As(III) se encuentra como H_3AsO_3 , a lo largo de casi todo el intervalo de pH, por lo que el grado de retención en los coloides es bajo, en cambio el As(V) se desprotona, formando H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , desde un pH de aprox. 2, por lo que se retiene en forma importante, principalmente en oxi-hidróxidos de hierro (Charlet *et al.*, 1993). Otro

elemento, cuyo comportamiento varía drásticamente, en función del estado de oxidación es el Cr, ya que cuando es hexavalente, se encuentra soluble en todo el intervalo de pH y la forma trivalente presenta compuestos insolubles.

Respecto a la movilidad de los coloides (partículas con diámetro de 0.01 a 10 μm), a través de los poros del suelo, se considera que todas las partículas menores a 0.45 μm , pueden transportarse. Gschwend y Reynolds (1987), reportan que las partículas coloidales de diámetro intermedio, son las más móviles en un medio arenoso. Este tipo de transporte de contaminantes, asociado con material sólido, se conoce como “transporte facilitado” y es un factor importante a considerar, para evaluar el impacto de los EPT, especialmente en aquellos que son poco solubles. En el caso del As, Puls *et al.*, (1991) indica que en presencia de material coloidal, la movilidad de este elemento se incrementa 21 veces, en relación a la movilidad del arseniato disuelto.

Como se ha comentado, las partículas coloidales a las cuales están preferentemente sorbidos los EPT, son los oxi-hidróxidos de Fe y Mn, en menor proporción las arcillas y la materia orgánica. Cabe mencionar que en suelos afectados por la actividad minera-metalúrgica, en que se dispersaron gran cantidad de metales pesados como el Pb, también los oxi-hidróxidos de este elemento, y otros precipitados como la mimetita, tienen un papel importante en la retención de los EPT (Gutiérrez, 2009).

1.4 Conceptos de riesgo ambiental asociado a la remediación de suelos

1.4.1 Conceptos de peligro y riesgo

El riesgo se define como la probabilidad de sufrir un daño (La Grega, 1998). Específicamente, el riesgo a la salud humana evalúa los potenciales efectos adversos a la salud, producto de la exposición a un material o residuo peligroso, mientras que el riesgo ecológico, valora los efectos adversos causados por las actividades humanas al ambiente, o en forma específica a un ecosistema (U.S. EPA, 1989 y 2000).

El riesgo ambiental se refiere específicamente a la probabilidad o posibilidad de que los EPT produzcan efectos adversos en los receptores (abióticos o bióticos). Por lo tanto, el riesgo (R) es una función del peligro (P) y de la vulnerabilidad (V):

$$R = f(P, V)$$

La vulnerabilidad se refiere a las características, que determinan la susceptibilidad de un receptor, a presentar efectos adversos por una cantidad de contaminante. La vulnerabilidad es una propiedad relativa, su evaluación se realiza al considerar que es un proceso que varía, de acuerdo a la actividad realizada (proceso dinámico) y en función de las medidas protectoras (proceso iterativo) (Gutiérrez *et al.*, 2009).

Se considera peligrosa a una sustancia cuando tiene la capacidad de hacer daño, la sustancia puede reaccionar en un medio vulnerable, mientras que el riesgo es la posibilidad de que ocurra el daño. De acuerdo a Gutiérrez (1998), la peligrosidad de un compuesto o elemento depende de tres factores fundamentales: **naturaleza química, cantidad y naturaleza física** (ver Figura 1.5).

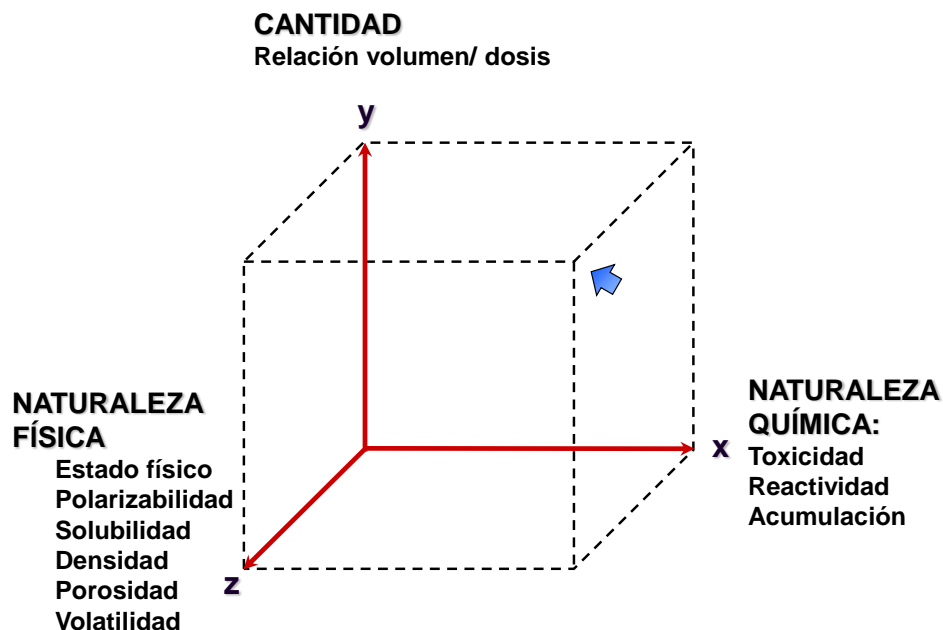


Figura 1.2 Factores de peligro de los residuos de la minería

En la Figura 1.6, se presenta el diagrama conceptual del proceso de evaluación del riesgo, que básicamente consta de las siguientes etapas: identificación del peligro, evaluación dosis-respuesta, evaluación de la exposición y caracterización del riesgo (U.S. EPA, 2004).

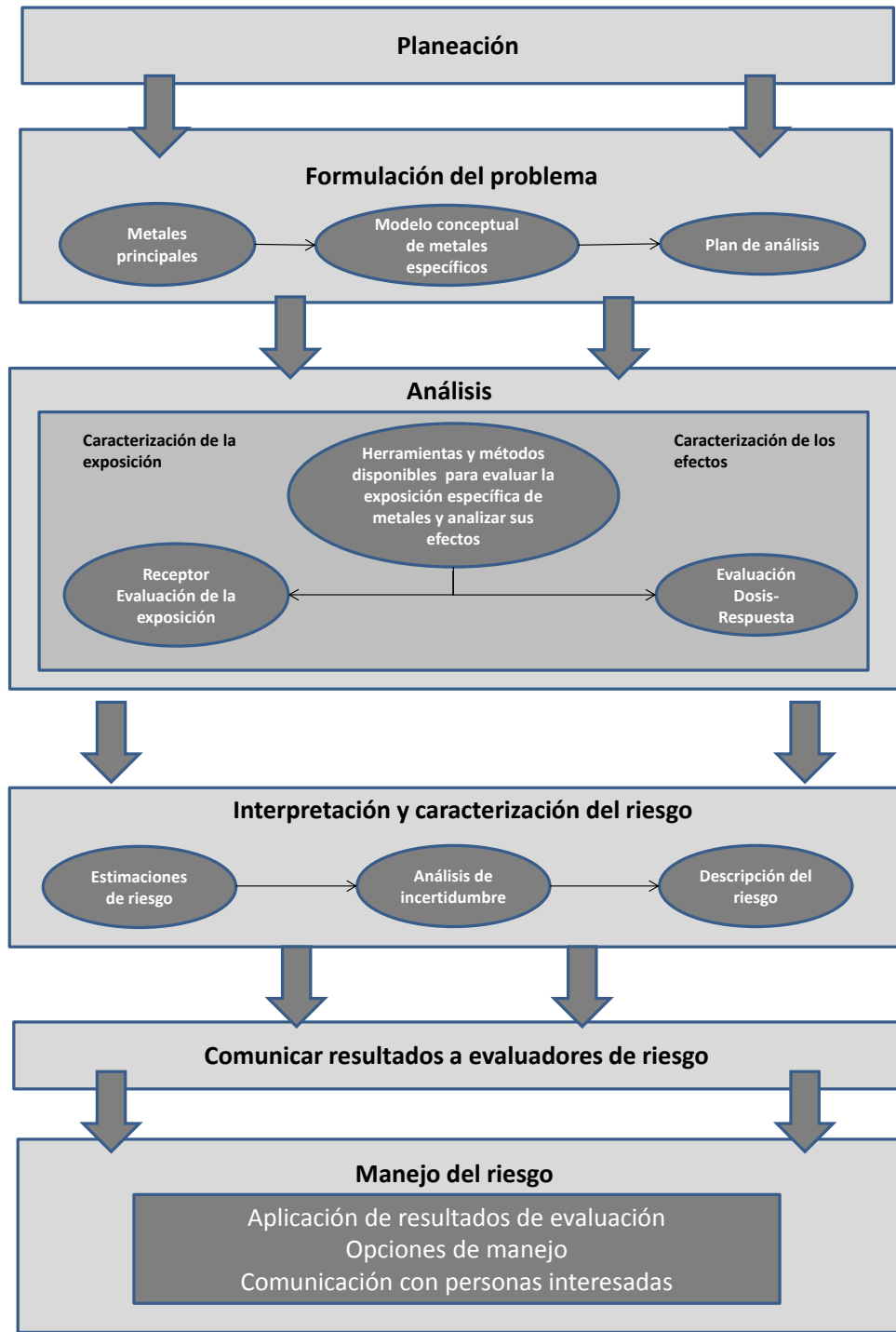


Figura 1.3 Modelo conceptual de la evaluación de riesgo (U.S. EPA, 2004)

1.4.2 Evaluación del riesgo a la salud humana

Entre las metodologías de mayor aceptación para evaluar el riesgo a la salud humana, se encuentra la desarrollada por U.S. EPA (1989) y modificada por el Departamento de Defensa de los Estados Unidos (U.S. DDF, 2003). En este modelo se consideran dos escenarios, el caso cancerígeno y no cancerígeno. En el primer caso, se determina el índice de peligro (HQ), que es el producto de la ingesta de suelo contaminado (I), expresado como mg del suelo ingerido por peso del individuo, en kg/día, por la biodisponibilidad y dividido entre la dosis de referencia oral del EPT.

La ecuación es la siguiente: $HQ = \frac{I \times B}{RfD}$

Donde

HQ: Índice de peligro (adimensional)

RfD: Dosis de referencia (mg/kg-día)

I: Ingesta de suelos contaminados (mg suelo/kg peso-día)

B: Biodisponibilidad

Cuando $HQ < 1$, la ingesta del elemento tóxico es inferior a la dosis de referencia, por lo tanto no se esperan efectos adversos en la salud, pero cuando $HQ \geq 1$, se considera que bajo las condiciones del modelo, hay posibilidad de que la ingestión de suelo contaminado, cause efectos adversos a la salud.

En el caso cancerígeno, el riesgo (R) es directamente proporcional a la ingesta de suelo contaminado, multiplicado por la biodisponibilidad y por la pendiente de cáncer. La posibilidad de que ocurra cáncer (riesgo = R), se expresa como valor de probabilidad, se aceptan valores desde 1×10^{-4} , lo que significa que una persona expuesta puede contraer cáncer, por cada diez mil habitantes.

La ecuación es la siguiente: $R = (I \times B) \times SF$

Donde

R: Riesgo (adimensional)

SF: Pendiente de cáncer (“Slope Factor”, mg/kg-día)

I: Ingesta de suelos contaminados, (mg suelo/kg peso-día)

B: Biodisponibilidad

Para ambos casos, el valor de la ingesta de suelos contaminados (I), se calcula con la siguiente ecuación:

$$I = \frac{CS \times IR \times CF \times FI \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

Donde

CS: concentración del EPT en el suelo (mg/kg)

IR: tasa de ingestión de suelo (mg-suelo/día)

CF: factor de conversión adimensional (CF=1x10⁻⁶)

FI: factor de ingesta adimensional (FI=1.0)

EF: frecuencia de la exposición (días/año)

ED: duración de la exposición (años)

BW: peso corporal (kg)

AT: tiempo promedio de exposición (años)

En los últimos años, se introdujo el valor de biodisponibilidad en la evaluación del riesgo a la salud humana, ya que los valores de toxicidad utilizados (dosis de referencia y pendiente de cáncer), se obtienen de experimentos, los cuales utilizan reactivos cuyas concentraciones de EPT son las más solubles; en el suelo generalmente hay compuestos menos solubles, cuya biodisponibilidad en relación con la sustancia de prueba (biodisponibilidad relativa), puede variar desde 0 hasta 100% (U.S. EPA, 2000; Valberg *et al.*, 1997). Cabe mencionar, que la biodisponibilidad se determina en experimentos “in vivo”, pero dada la complejidad, tiempo y costos de los mismos, está siendo estimada por valores obtenidos de experimentos “in vitro”, los cuales de determinan como el valor de “bioaccesibilidad” (Ruby *et al.*, 1999).

1.4.3 Geodisponibilidad y biodisponibilidad

Según la NOM-147, el riesgo para un sitio donde no hay población humana expuesta, se mide con base en la geodisponibilidad, que es la fracción soluble de un EPT, que puede transportarse en el medio abiótico, y se determina mediante una extracción con agua meteórica (agua en equilibrio con CO₂ atmosférico, a pH 5.5), la fracción soluble se filtra con una membrana donde la apertura de los poros es de 0.45 µm. La “geodisponibilidad” de los EPT, está determinada por la “solubilidad” de las fases sólidas, a las cuales están asociados los EPT (Davis *et al.*, 1996; Traina *et al.*, 1998; Basta *et al.*, 2000 y Marin *et al.*, 2001).

Cuando se solubiliza un compuesto que contiene EPT, puede afectar a la edafobiota y a las plantas directa o indirectamente; si el suelo se sobresatura por lluvias o inundaciones, la solución que contiene el contaminante soluble o coloidal, puede transportarse a cuerpos de agua superficiales o profundos vulnerables (QAS, 2012). Si el agua es consumida por animales o humanos, o afecta directa o indirectamente la calidad de sus alimentos, el EPT puede ingresar en estos organismos, pero ¿cuál es la cantidad que puede ser absorbida dentro del ser vivo y que representa un riesgo? Esta cantidad es la fracción del total del contaminante, que está biodisponible y que de acuerdo con la EPA es: “La fracción de la dosis ingerida, que cruza el epitelio gastrointestinal y se distribuye en los tejidos y órganos,” por otro lado, de acuerdo a Ruby *et al.* (1999), es la fracción de la concentración total de un contaminante, en el suelo evaluado, la cual después de ser ingerida, inhalada o tuvo contacto dérmico con algún ser vivo, es absorbida y alcanza la circulación sistémica de los seres vivos.¹⁷

De manera general, se puede definir que la biodisponibilidad de los EPT en los suelos, es la fracción o porcentaje de la concentración total¹¹, que está disponible para ser absorbida por cualquier organismo vivo (NAP, 2000). En el caso específico del riesgo ecológico, la biodisponibilidad implica la cantidad de EPT que puede desorberse, disolverse o disociarse de la matriz del suelo, de manera que esté disponible para la absorción por la flora y la fauna terrestre. (U.S.DDF, 2003).

¹⁷ http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/bio_guidance.pdf

Como se mencionó anteriormente, la biodisponibilidad se obtiene de experimentos “*in vivo*”, mientras que al valorarse mediante experimentos “*in vitro*”, se le conoce como “bioaccesibilidad”, que es la fracción de la concentración total de EPT, que es liberada cuando el suelo se somete a condiciones que simulan la digestión humana, y que por lo tanto se supone puede ser absorbida (Ruby *et al.*, 1999). Cabe destacar, que los EPT comienzan a ser disponibles en el estómago, pero se absorben preferentemente en el intestino delgado.

La biodisponibilidad, bioaccesibilidad y bioacumulación¹⁸ de elementos inorgánicos en suelo, sedimentos y en sistemas acuáticos son fenómenos muy complejos (McGeer *et al.*, 2004). Diversos factores abióticos y bióticos modifican las cantidades de EPT que interaccionan con la biota y, en consecuencia, influyen en la posibilidad de que crucen las membranas e ingresen en el organismo. Las características biogeoquímicas de los compuestos que contienen los EPT pueden cambiar pero los elementos en sí mismos son persistentes a diferencia de los compuestos orgánicos. El conocimiento de las especies que forman estos elementos es importante para evaluar la magnitud del riesgo que representan, pero los métodos químicos *in vitro* o *in vivo*, presentan limitaciones. Es por eso que la medición de la biodisponibilidad de las diferentes formas en que están presentes los EPT en el suelo, es uno de los mayores retos de la química ambiental y la toxicología (McGeer *et al.*, 2004).

Como se comentó, la cantidad que se absorbe del total ingerido, es la fracción biodisponible (absoluta) pero cuando se compara con la biodisponibilidad medida bajo otras condiciones, se convierte en biodisponibilidad relativa; la cual describe claramente la diferencia en absorción, bajo dos diferentes ambientes. Por ejemplo, si un compuesto se absorbe de igual forma por la piel y por la boca, la biodisponibilidad relativa (relación de vía dérmica/vía oral) es del 100%; aunque la biodisponibilidad absoluta, de cada una de estas vías de absorción, sea igual o menor al 5%. De acuerdo a Ruby *et al.*, (1999), el método *in vitro* correlaciona mejor con el método *in vivo*, cuando ambos se expresan como valores relativos.

¹⁸ Bioacumulación: flujo neto de un EPT en un organismo, como resultado de los procesos de absorción/adsorción, distribución y excreción

Para medir la biodisponibilidad se utilizan animales de prueba, la especie animal varía con el elemento en estudio; por ejemplo, el cerdo joven es el modelo animal que mejor correlaciona con las pruebas *in vitro*, en el caso de As, Cd y Pb (Basta *et al.*, 2007). Uno de los primeros experimentos, que se llevó a cabo con suelos contaminados de una mina, demostró que el As y el Pb administrados a animales, presentaron porcentajes de absorción del 10 al 90 %, los cuales varían porque se utilizaron diferentes matrices contaminadas. Los porcentajes de absorción de los suelos, son menores que el porcentaje de las sales más solubles (acetato de plomo y arseniato de sodio), que también se administraron como controles, estos representan el porcentaje máximo de absorción (100 %) de As y Pb (Lavelle *et al.*, 1991; Weis *et al.*, 1993 en McGeer, *et al.*, 2004).

También se han utilizado otros animales para determinar la biodisponibilidad de los EPT, como perros, conejos, caballos, monos y ratas (Lavelle *et al.*, 1991; Weis *et al.*, 1993 y Poppenga *et al.*, 1994), pero presentan menores correlaciones con los modelos *in vitro*, en comparación a los cerdos jóvenes y monos. Como ya se mencionó, las pruebas *in vivo* son costosas y el tiempo de estudio es relativamente largo, lo que limita su aplicación en evaluaciones de riesgo, donde es primordial tener resultados estimatorios rápidamente. Cabe señalar que los estudios *in vitro* no reemplazan a los estudios *in vivo*, aunque los estudios *in vitro* permiten tener resultados aproximados, para estimar indirectamente la biodisponibilidad de EPT en suelos contaminados, estos valores solo se emplean en evaluaciones de riesgo de sitios específicos. Se han validado métodos *in vitro* para evaluar la bioaccesibilidad del Pb (Drexler, 2007), sin embargo para el caso de As no se ha logrado validar algún método, porque en los estudios *in vivo*, no se logró recuperar la cantidad total que fue administrada de As, posiblemente porque faltó analizar otras vías de eliminación además de la orina (Wragg *et al.*, 2011).

Los estudios *in vitro* se enfocan a la determinación de la bioaccesibilidad oral de los EPT, que es la vía de ingreso más común en los seres humanos (Oomen *et al.*, 2002). Estos estudios simulan los procesos fisiológicos, por ejemplo aspectos del tracto gastrointestinal, factores como la temperatura, la relación suelo-jugo digestivo, el

tiempo de tránsito en el organismo, la acidez, el mecanismo de mezclado y los reactivos involucrados (U.S. DDF, 2003). El objetivo de los estudios, es simular la disponibilidad de EPT que sucede en el estómago, y los fenómenos que ocurren cuando el material ya digerido atraviesa el epitelio intestinal, hacia la vena porta o la linfa. Los compuestos contaminantes pueden ser metabolizados en el hígado, lo cual se conoce como efecto de primer paso, pero también pueden ser excretados. Los métodos establecen condiciones experimentales, que simulan el tracto gastrointestinal, pero no incluyen al intestino grueso, ya que no participa en forma considerable en la absorción de metales pesados (Diamond *et al.*, 1997). La fracción del metal que es metabolizada por el hígado, se transporta a todo el cuerpo por la circulación sistémica y puede ejercer su efecto tóxico en ciertos órganos y tejidos (U.S. EPA, 1994).

A continuación se analizan las condiciones establecidas en el método de Ruby *et al.*, (1996):

Temperatura. Alrededor de $37\pm 1^\circ\text{C}$, que es el valor fisiológico del cuerpo humano

Relación suelo/jugo digestivo. Se mantiene en el intervalo de 1:100 a 1:5,000, donde se observó que la bioaccesibilidad es afectada, además son valores que corresponden al proceso digestivo en la fisiología humana (Guyton, 1991). Cabe hacer notar, que la cinética de disolución es un proceso de difusión limitada.

Cantidad (masa) de suelo. Se estimó en 1 g/100 mL de solución extractora, la cual se estableció considerando que es una cantidad mayor que la masa que ingiere un niño entre 2 y 3 años (0.135 g/día), también se consideró la mínima cantidad de muestra factible (U.S. EPA, 1994).

Tiempo de reacción en estómago. Se estableció 1 hora, considerando los resultados de un estudio realizado en niños sanos, que indicaron que el vaciamiento gástrico ocurre aprox. entre los 54 y 68 min (Smith *et al.*, 1993).

Tiempo de tránsito en intestino delgado. Se estableció en 3.5 horas, que resulta de restar una hora de tránsito en el estómago, al tiempo total determinado en el experimento realizado con niños, que resultó de 4.5 horas.

pH del jugo gástrico e intestino delgado. Estudios en niños, mostraron que el intervalo de los valores de pH en ayuno, varía en pH de 1 a 4 (Maekawa, 1993). El valor promedio de pH gástrico, que se seleccionó para la prueba es de 2.0 ± 0.5 , el cual es un valor intermedio, entre los estados de ayuno y en presencia de alimentos. En el intestino delgado, se eligió el valor de pH 7, en base a mediciones realizadas en humanos (Ruby *et al.*, 1996).

Mecanismo de agitación. En el estómago, los anillos constrictores peristálticos, fuerzan al contenido de comida en el estómago a moverse, hacia el píloro, que es la abertura inferior del estómago, que permite el paso de nutrimentos hacia el intestino delgado (Guyton *et al.*, 1981). El mezclado se lleva a cabo con un flujo de argón (1.0 L/min), ya que es un gas inerte y genera un flujo turbulento, aunque puede ser mayor a la velocidad de flujo en un humano (Ruby *et al.*, 1996).

Reactivos utilizados: a) pepsina que es una enzima proteolítica, transforma las proteínas en polipéptidos (Le Vay, 2008); b) citrato de sodio, agente alcalinizante que neutraliza el ácido gástrico de forma sistémica (Tripathi, 2008); c) ácidos láctico, acético y málico que son ácidos orgánicos débiles, importantes para el control fisiológico del pH (Canales, 1999); d) bicarbonato de sodio, es una base débil que funciona para amortiguar el pH; e) ácido clorhídrico, es la fuente de protones, que activa a la pepsina en el tracto gastrointestinal (Herrera *et al.*, 2003); f) sales biliares, principalmente ácidos taurocólico y glicólico (modificados), que son emulsificantes, ya que facilitan la absorción en la pared intestinal; g) pancreatina, es un preparado enzimático, se obtiene del páncreas de ganado bovino o porcino, en cuya composición incluye proteasas, amilasas, lipasas, fosfolipasas y otras enzimas, cuyo pH de activación es 7 u 8; y h) glicina, aminoácido con diversas funciones fisiológicas, participa en la síntesis de compuestos nitrogenados (glutatión, creatina, porfirina, purina y conjugados de ácidos biliares), es un agente neurotransmisor de carácter inhibitorio, cuya degradación puede dar lugar al oxalato, originando derivados con actividad de metilación y amoniaco, además regula el equilibrio ácido base (Gil, 2010).

2. Métodos y técnicas

2.1. Muestreo

2.1.1 Descripción del sitio de estudio

El Complejo Metalúrgico total ocupa una superficie de aproximadamente 400 Ha y está integrado por las áreas que ocupaban la fundición de cobre, la planta de trióxido de arsénico y la fundición de plomo que dejó de operar en 1952 (Figura 2.1) y por una gran extensión de terreno libre. La planta de cobre producía cobre blíster o ampollado con una pureza del 96.5% con impurezas de As, Sb y S, mediante un proceso pirometalúrgico que utilizaba como materias primas: concentrados de cobre y de hierro, subproductos metalúrgicos del sitio y minerales cobrizos, silícicos y calizos que provenían de otras fundiciones. La planta de trióxido de arsénico producía un óxido con un 99% de pureza, a partir de polvos residuales de la fundición de cobre, y concentrados de hierro y otros subproductos, como polvos y calcinados de la tostación.



Figura 2.1 Ubicación de las plantas industriales que operaron en el sitio de estudio y señalización de los sitios de muestreo (imagen obtenida de Google Earth)

Los principales residuos generados en casi un siglo de operación industrial (1925 a 2010) fueron escorias vítreas¹⁹ y polvos (óxidos volátiles de impurezas) que no se captaban; así como los gases que se emitían a la atmósfera, principalmente SO₂ (Gutiérrez *et al.*, 1998).

El uso histórico del suelo fue industrial pero al paso de los años el crecimiento urbano rodeo el sitio con casas habitación. De acuerdo al Censo realizado por INEGI, la población en 2010 fue de 29,842 personas distribuidas en 7,767 viviendas, con un promedio de 3.5 habitantes por vivienda, que en su mayoría, cuentan con los servicios de drenaje, red pública, energía eléctrica y agua entubada.

En el contexto geomorfológico, el complejo metalúrgico se ubica sobre una superficie plana con elevaciones promedio de 1,900 a 1950 msnm, sobre un Conglomerado del Terciario que está compuesto por clastos con una variedad de tamaños que van desde los 50 cm hasta los 2 mm, cementados en una matriz de arenas fina a media y arcillas. El conglomerado posee sectores muy intemperizados hacia la parte superior que sugieren un desarrollo muy pobre de suelo. Su espesor en afloramientos, varía de los 20 m hasta unos cuantos centímetros. Los cuerpos de arenisca varían desde grano grueso a fino y ocasionalmente son lodos. Sus espesores también varían de 20 a 15 m hasta menos de 5 cm y su porcentaje de matriz también es variada. Análisis granulométricos indican que la matriz de la zona intemperizada es franco-arenosa con porcentajes de arcilla entre 5 y 19 %. En el área de estudio sólo se observaron fracturas con una orientación dominante de noroeste-sureste, cuyo espesor va desde unos cuantos mm hasta los 15 cm, aunque la mayoría no rebasa los 10 cm.

El tipo de suelo se clasifica como “Litosol Eutrico” (CETENAL, 1973) de poco o nulo desarrollo (hasta 10 cm de profundidad), que es producto del intemperismo físico de las riolitas, es decir, de rocas volcánicas cuyos afloramientos son abundantes hacia la

¹⁹ Estudios realizados indican que las escorias vítreas son químicamente estables y no representan un riesgo para el ambiente. La composición típica de la escoria, de acuerdo con análisis practicados por microscopía electrónica es la siguiente: Si, Fe, Ca, K, Zn, Cu y Pb. Además, contiene otros elementos en bajas concentraciones como Mg, Mn, As, Ni, Ba y Cd. Los aluminosilicatos amorfos encapsulan al As, Pb y otros EPT que se liberan durante el proceso metalúrgico, lo anterior limita su lixiviación bajo condiciones de simulación de lluvia ácida.

parte oeste del predio. Las corrientes superficiales son intermitentes y de escaso desarrollo. Únicamente se ha comprobado la existencia del acuífero profundo (LAFQA-UNAM, 2003), con profundidades de los niveles piezométricos de 147 a 154 m (Buró Hidrogeológico, 2008). De acuerdo con el informe realizado por la UASLP (2008), este acuífero profundo es de tipo confinado y semiconfinado. La composición química y la temperatura del agua extraída de los pozos que penetran parcialmente las rocas volcánicas fracturadas del acuífero profundo, indican que se deriva de un sistema de flujo regional (Carrillo *et al.*, 1996).

La precipitación anual varía entre 360 y 404 mm por año. La precipitación pluvial máxima se presenta entre mayo y octubre con 36 a 70 mm, mientras que en la temporada de estiaje se reportan de 4 a 20 mm entre los meses de noviembre y marzo. En la zona de estudio, los valores de evaporación anual son muy superiores a los valores anuales de precipitación, por lo que del total de lluvia que cae sobre una superficie dada, la mayor parte se evapora y regresa a la atmósfera, y la restante se reparte entre infiltración y escorrentía superficial. La tasa de infiltración está limitada por la permeabilidad intrínseca del material de la zona vadosa y de su grado de humedad o saturación.

La temperatura media anual reportada para el período 1971- 2000 fue de entre 17.4 y 17.6 °C. Las temperaturas más elevadas se presentan históricamente en los meses de mayo y septiembre con valores entre 18 y 21°C, mientras que las más bajas (13 – 20°C) entre los meses de octubre y marzo. En el período de 1987 a 2007, el viento presentó varias direcciones preferenciales a lo largo del año: a) al este (E), con una frecuencia de 18.2% y 3.5 m/s de velocidad, b) hacia el este-noreste (ENE), con una frecuencia de 14.7% y 3.3 m/s de velocidad; y c) al este-sureste (ESE), con una frecuencia de 9.1% y 3.3 m/s de velocidad. Las otras direcciones preferenciales registradas, pero de menor importancia, fueron: a) hacia el suroeste (SW), con una frecuencia de 8.4% y 3.5 m/s de velocidad; y b) al oeste-suroeste (WSW) con una frecuencia de un 7.5% y 3.3 m/s de velocidad.

La vegetación es muy escasa y está representada por matorral desértico, pastizal y arbustos; y debido a más de 100 años de actividad industrial, la fauna se limita a especies menores de roedores.

2.1.2 Toma de muestras

La toma de las muestras se realizó siguiendo los lineamientos de la Norma Mexicana “NMX-AA-132-SCFI-2006 Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra”. La ubicación de las 15 muestras colectadas aparece en la Figura 2.1, las cuales representan las diferentes áreas del sitio de estudio. El criterio de selección fue la concentración total de As, Cd y Pb determinado en campo con un equipo de FRX. El objetivo fue contar con suelos con un alto nivel de contaminación por As, Cd y Pb (21,129 mg/kg, 1,947 mg/kg y 67,941 mg/kg), un nivel medio (3,436 mg/kg, 235 mg/kg y 5,527 mg/kg) y un bajo nivel de afectación (103 mg/kg, 16 mg/kg y 136 mg/kg).

Las muestras se tomaron con una distribución en tresbolillo (Figura 2.2). Es decir, se recolectó una muestra en el punto específico y en cuatro puntos alrededor, a distancia de 1 m; se depositó el material colectado en los 5 puntos en bolsas de polietileno y se homogenizó su contenido, girando el contenedor en todas direcciones.

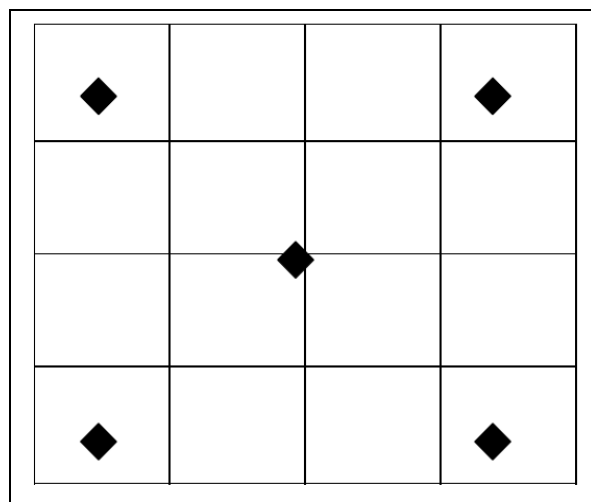


Figura 2.2 Esquema de distribución en tresbolillo de los incrementos a tomar para la formación de una muestra (imagen obtenida de la NMX-AA-132-SCFI-2006)

El material y equipo para coleccionar muestras constó de herramientas resistentes al desgaste como picos, palas, bolsas de polietileno (con capacidad por lo menos de 500 g); bolígrafos, marcadores, etiquetas, cámara fotográfica, sistema de posicionamiento global (GPS), libreta de campo, flexómetro y un mapa satelital de la zona de muestreo (con ubicación de los lugares específicos donde se deben tomar una o varias de las muestras). Una vez que se ubicó el punto de muestreo con GPS, se retiraron los restos de plantas o piedras mayores a 2 cm y la muestra se coleccionó utilizando pico y pala, posteriormente se anotaron todas las observaciones en la libreta de campo y se tomaron fotografías del sitio.

Entre muestra y muestra, el material se lavó con agua destilada y posteriormente se purgó con suelo del sitio de interés. Inmediatamente después de que se recolectaron las muestras, se etiquetaron y se envasaron, para trasladar las muestras al laboratorio. Se firmó la cadena de custodia, que es un documento en el que los responsables registran el procedimiento de obtención de muestras, su forma de transporte y la entrega en el laboratorio en el que se llevan a cabo los análisis.

2.2 Métodos analíticos²⁰

2.2.1 Preparación de muestra

En el laboratorio, las muestras se secaron en charolas a temperatura ambiente y se disgregaron los conglomerados de suelo con un mazo de madera. Posteriormente se llevó a cabo el cuarteo y se tomaron dos submuestras representativas, una para realizar los análisis y otra para tener un retenido original. Las muestras se embalaron en bolsas de polietileno.

La muestra para realizar los análisis químicos necesarios para la caracterización de los suelos y para medir la geodisponibilidad se tamizó por malla # 10 con aperturas de 2 mm. La muestra utilizada para realizar las pruebas de bioaccesibilidad se tamizó por malla # 60 con una apertura de malla de 250 µm.

²⁰ Los fundamentos de las técnicas y métodos utilizados se pueden consultar en el Apéndice analítico.

2.2.2 Determinaciones analíticas

a) Medición de pH

Método de referencia: U.S. EPA 9045C SOIL AND WASTE pH (1995)

Equipo

- Potenciómetro marca BECKMAN Φ 720
- Agitador orbital marca ENVIRONMENTAL EXPRESS

Material

- Pañuelos desechables
- Frascos de vidrio de boca ancha con capacidad de 150 mL

Reactivos

- Disoluciones buffer pH 4, 7 y 10
- Agua desionizada Tipo I con resistividad de 17 m Ω /cm

Procedimiento

En frascos de vidrio se colocaron 5.0 g de muestra (tamizada por malla # 10) con 100.0 mL de agua desionizada Tipo 1, la cantidad de muestra puede modificarse siempre y cuando la relación peso:volumen sea 1:5, después se taparon herméticamente los frascos para mantener en agitación orbital durante 1 hora a 240 rpm. Por cada lote, se utilizó un blanco para el control de calidad (agua desionizada Tipo 1) y se realizaron duplicados de las muestras. Al transcurrir ese tiempo, se esperaron 30 min hasta que sedimentaron las muestras y posteriormente se llevaron a cabo las mediciones de pH.

Antes de realizar las mediciones de pH, el equipo se calibró con las disoluciones amortiguadoras de pH 4, 7 y 10. Posteriormente, se llevaron a cabo las mediciones, manteniendo la muestra en agitación, y se reportó el valor de pH hasta que la lectura se estabilizó. Entre cada lectura, el electrodo se enjuagó con agua desionizada Tipo 1 para evitar cualquier tipo de contaminación, después se secó con pañuelos desechables (sin frotar). Cada 10 muestras se verificó el funcionamiento del equipo con las disoluciones amortiguadoras. De ser necesario se calibró nuevamente el equipo.

b) Medición de conductividad eléctrica

Método de referencia: SSSA Book Series No. 5 parte III Glossary of Soil Science Terms. Soil Science Society of America, USA (1996).

Equipo

- Conductímetro marca CORNING 441
- Agitador orbital marca ENVIRONMENTAL EXPRESS

Material

- Pañuelos desechables
- Frascos de vidrio de boca ancha con capacidad de 150 mL

Reactivos

- Solución estándar de cloruro de potasio (KCl) de 12.88 mS/cm y 1413 $\mu\text{m}/\text{cm}$
- Agua desionizada Tipo I con resistividad de 17 m Ω /cm

Procedimiento

Las suspensiones que se prepararon para medir el pH, se utilizaron también para medir conductividad eléctrica. El conductímetro se calibró con 2 puntos, el primer punto fue aire y el segundo punto fue una solución estándar de KCl, de alta o baja conductividad eléctrica (12.88 mS/cm o 1413 $\mu\text{m}/\text{cm}$), según el intervalo donde se encontraron las muestras. El conductímetro se enjuagó con agua desionizada Tipo 1 entre cada lectura, se verificó el funcionamiento del equipo cada 10 lecturas con las soluciones estándar de KCl, de ser necesario se recalibró el equipo.

c) Medición de potencial redox

Método de referencia indicado en suelos y lodos (ISO11271, 2002; NRES 381, 2002; Patrick *et al.*, 1996).

Equipo

- Potenciómetro marca BECKMAN Φ 720
- Agitador orbital marca ENVIRONMENTAL EXPRESS

Material

- Pañuelos desechables
- Frascos de vidrio de boca ancha con capacidad de 150 mL

Reactivos

- Solución buffer de pH 4
- Agua desionizada Tipo I con resistividad de 17 mΩ/cm

Procedimiento

Las suspensiones que se prepararon para medir pH y conductividad eléctrica se utilizaron para medir potencial redox. El potenciómetro constó de un electrodo combinado de platino y como referencia, un electrodo de Ag/AgCl. Antes de medir las muestras, se verificó el equipo con la respuesta del electrodo, la cual fue de 179.5 mV con la solución buffer de pH 4 según el fabricante de ese electrodo. El electrodo se enjuagó con agua desionizada Tipo 1 entre cada lectura, se verificó el funcionamiento del equipo cada 10 muestras con la solución buffer de pH 4.

d) Fluorescencia de rayos X

Esta técnica se utilizó para obtener valores de concentraciones totales mediante un método no invasivo y rápido, y comparar estos resultados con los obtenidos de las digestiones con HNO₃ en horno de microondas, con este último se recuperó la llamada fracción total ambiental.

Método de referencia: U.S. EPA 6200, Espectrometría de Fluorescencia de rayos X portátil, determinación en campo de concentraciones elementales en suelo y sedimento (2007).

Equipo

- Molino marca SPEX CertiPrep, modelo 8000-115
- Equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X marca Thermo Scientific, modelo NITONXL3t

Reactivos

- Materiales de referencia estándar (SRMs) Montana soil 2710a y Montana soil 2711 obtenidos del National Institute of Standards and Technology (NIST) TILL-4 (Thermopar # 180-601)
- Dióxido de silicio (SiO₂)

Material

- Brocha de cerdas suaves

- Pañuelos desechables o algodón

Procedimiento

La muestra que se tamizó por malla # 60 (menor a 250 μm), se colocó en el molino SPEX CertiPrep 8000-115 durante 1 min para disminuir la heterogeneidad de la muestra, al transcurrir ese tiempo se almacenó en bolsas de polietileno para su posterior análisis. Las muestras se molieron antes de utilizarse en el equipo de fluorescencia de rayos X Thermo Scientific.

Antes de analizar las muestras, se verificó el funcionamiento del equipo con un blanco que es óxido de silicio, además de materiales de referencia estándar (SRMs): Montana soil 2710a y Montana soil 2711 obtenidos del National Institute of Standards and Technology (NIST), y TILL-4 (Thermopar # 180-601).

El equipo de Fluorescencia de Rayos X constó de una pistola emisora de rayos X, una ventana de análisis y una cámara de plomo.

La muestra a analizar se colocó encima de la ventana de análisis dentro de la cámara de plomo, y se inició la emisión de rayos X, una vez transcurrido el tiempo de análisis se abrió la cámara, se homogenizó la muestra nuevamente dentro de la bolsa y se procedió a realizar las repeticiones necesarias. Una vez terminado el análisis se retiró la muestra, se limpió la cámara con un algodón y se procedió con la siguiente muestra, verificando el funcionamiento del equipo cada 10 muestras con controles, los cuales fueron un blanco (dióxido de silicio), y los materiales de referencia estándar.

e) Digestiones con ácido nítrico (HNO_3) por reacción en microondas

Esta digestión permitió mediante lixiviación ácida drástica extraer todos los EPT que tienen significado desde un punto de vista ambiental, por medio de una descomposición parcial de la muestra.

Método de referencia: U.S. EPA 3051, Digestión ácida asistida en microondas de sedimentos, lodos, suelos y aceites (1994).

Equipo

- Molino SPEX CertiPrep 8000-115
- Horno de Microondas marca CEM modelo MarsXpress

Reactivos

- Material de referencia Montana Soil 2710 con concentraciones elevadas de elementos traza (US Department of commerce National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD 20899)
- Material de referencia interno
- Solución estándar multielemental de As, Cd y Pb 100 µg/mL marca HIGH PURITY STANDARDS
- Ácido nítrico concentrado (HNO₃) marca BAKER ACS pureza 64.9%
- Agua desionizada Tipo I con resistividad de 17 mΩ/cm

Material

- Papel filtro Wathman # 42
- Matraces aforados de 100.0 mL

Procedimiento

Las muestras se procesaron en el molino SPEX CertiPrep 8000-115 durante 1 min para disminuir la heterogeneidad de la muestra. Una vez que se molió la muestra, se colocaron 0.5±0.0001 g de muestra en tubos especiales para digestión ácida asistida por microondas (liners). Además de las muestras, se colocaron en otros liners controles de calidad, los cuales fueron material de referencia Montana Soil 2710, material de referencia interno, blanco adicionado (1.0 mL de solución estándar multielemental) y un blanco.

Para el control analítico, por cada lote se colocaron controles de calidad y por lo menos 20 % de las muestras por duplicado.

Posteriormente se agregaron 10.0 ± 0.1 mL de HNO₃, se dejó transcurrir tiempo, aprox. 30 min en predigestión hasta no observar reacción con carbonatos o material alcalino. Se taparon los *liners* con tapón y contratapa cuidando que estuvieran bien sellados. Los *liners* se colocaron en el carrusel de microondas, se seleccionó el método en el equipo e inició la reacción (programa utilizado: 3051 LAFQA-HP500).

El procedimiento de digestión constó de 3 etapas: una rampa de calentamiento, una etapa de calentamiento constante a máxima temperatura y una etapa de enfriamiento.

La rampa de calentamiento se desarrolló desde temperatura ambiente hasta 175 °C durante 15 min, la etapa de calentamiento constante se mantuvo a 175 °C y el tiempo de duración fueron 25 min, durante esta etapa se eliminó cualquier radiación, finalmente la etapa de enfriamiento de los *liners* ocurrió hasta llegar a temperatura ambiente.

Posteriormente, los *liners* se abrieron con cuidado, evitando la posible emisión de gases y/o vapores, y derrames. Se vertió el contenido en papel filtro Wathman # 42, previamente doblado y colocado en embudos de filtración rápida sobre matraces aforados de 100.0 mL. Se realizaron 3 o 4 lavados por *liner* y también en el papel filtro, para asegurar la total transferencia de metales, una vez que se realizaron los lavados, se aforaron los matraces a 100.0 mL. Las muestras se analizaron lo antes posible y se mantuvieron en refrigeración para su mejor conservación.

f) Cuantificación de elementos potencialmente tóxicos por espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y espectrómetro de absorción atómica (flama y generador de hidruros)

Equipo:

- Espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) Thermo Electron Corporation
- Espectrofotómetro de absorción atómica Varian SpectrAA 110 Thermo Electron Corporation

Para determinar el contenido de EPT, las digestiones se analizaron por espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) o espectrofotómetro de absorción atómica flama (AA-flama), con base en el método de referencia EPA 6010B (1996).

g) Fracción soluble (geodisponibilidad)

Método de referencia: método modificado de ASTM D3987-85 (1992), Standard Test Method for Shake Extraction of solid Waste with water.

Equipo

- Potenciómetro marca BECKMAN Φ 720
- Agitador orbital marca ENVIRONMENTAL EXPRESS

Material

- Frascos de polietileno con capacidad para 150 mL
- Membranas de nitrocelulosa marca Millipore de 0.45 μm de apertura

Reactivos

- Agua meteórica (agua en equilibrio con CO_2 a pH 5.5)
- Solución de HCl 0.01 N

Procedimiento

En un frasco de polietileno, se colocaron 5.0 g de muestra (que se tamizó por malla # 10). Se preparó la cantidad suficiente de agua meteórica para agregar 100.0 mL por frasco, el lote constó de blancos y por lo menos el 20 % de las muestras por duplicado. Para preparar el agua meteórica, se burbujeó aire en agua destilada hasta alcanzar un pH de 5.5 ± 0.2 , si al burbujear no se lograba el pH requerido, se adicionó HCl 0.01 N.

Una vez que se agregó el agua a las muestras, los frascos se cerraron herméticamente con contratapa y tapa, ya que se mantuvieron en agitación orbital a 30 rpm durante 18 horas. Transcurrido ese tiempo, los frascos se sacaron del agitador, se esperó hasta que sedimentaron o se procedió a centrifugar, después se filtraron con jeringas que se adaptaron a un dispositivo de filtración (swinex), a través de membranas de nitrocelulosa de 0.45 μm de poro.

El filtrado se guardó en frascos de polietileno y se conservó en refrigeración hasta su análisis por ICP-AES o AA-flama, en base al método de referencia EPA 6010B (1996).

h) Especiación de As(III) y As(V) en la fracción soluble por generador de hidruros acoplado a absorción atómica (AA-GH)

Método de referencia: generador de hidruros acoplado a absorción atómica (AA-GH) con base en el método EPA 7061A

Para cuantificar As(V) se utilizó $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. En la curva de calibración se emplearon 8 puntos a partir de una solución madre de 50,000 (mg/L), posteriormente se ajustó el pH a 3 con H_2SO_4 concentrado.

El As(V) se cuantificó en una longitud de onda de 197.3 nm y con ancho de banda espectral de 0.5 nm. El límite de cuantificación del método fue 1 (mg/L).

El As(III) se analizó por AA-GH, se preparó una curva con 8 puntos a partir de una solución madre de 1,000 (mg/L) de As_2O_3 en una solución de NaOH al 5%, posteriormente se ajustó el pH a 3 con H_2SO_4 concentrado. El As(III) se cuantificó con una longitud de onda de 197.3 nm y con ancho de banda espectral de 0.5 nm. El límite de cuantificación del método fue 3 ($\mu\text{g/L}$).

i) Fraccionamiento con H_2O , HCl y NaOH

Método de referencia: método modificado de Shiwatana *et al.*, (2001) para la extracción secuencial del arsénico (As)

Equipo

- Agitador orbital marca ENVIRONMENTAL EXPRESS

Reactivos

- Solución de HCl 1 M
- Solución de NaOH 0.1 M
- Nitrógeno UAP (N_2)

Procedimiento

En todas las extracciones se mantuvo la relación 1:20 de suelo:extractante, se burbujeó nitrógeno (para desplazar el oxígeno y tener una atmósfera inerte) y después se colocaron las tapas y contratapas. Las muestras se mantuvieron en agitación orbital a 30 rpm durante una semana, específicamente se llevó a cabo hasta 185 horas. Transcurrido el tiempo de agitación, se filtraron los extractos a través de membranas de 0.45 μm , los extractos se conservaron 2 días en refrigeración a 4°C, hasta su posterior análisis. Se cuantificaron los metales por AA-flama y en el caso de arsénico extraído en agua se realizó la especiación de As(III), As(V) y As total por AA-GH.

j) Bioaccesibilidad de As, Cd y Pb

Se evaluó la bioaccesibilidad de As, Cd y Pb por dos métodos, el primero según la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, el cual solo considera la fase gástrica, el segundo método se realizó según Ruby *et al.*, (1996), denominado Physiologically Based Extraction Test (PBET), el cual considera dos fases, fase gástrica y fase intestinal.

Método de referencia para medir la bioaccesibilidad, NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

Equipo

- Potenciómetro BECKMAN Φ 720
- Agitador con control de temperatura Modelo IDH-30 marca Lumistell

Material

- Frascos de boca ancha de polietileno de alta densidad (HDPE), con tapón de sello hermético, con capacidad para 125 mL
- Membranas de nitrocelulosa marca Millipore de 0.45 μ m de apertura

Reactivos

- Agua desionizada Tipo I con resistividad de 17 m Ω /cm
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl) marca BAKER ACS pureza 36.0 %
- Glicina marca SIGMA pureza \geq 99.0%
- Material de referencia Montana Soil 2710 con concentraciones elevadas de elementos traza (US Department of commerce National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD 20899)
- Solución estándar de As, Cd y Pb 100 μ g/mL marca HIGH PURITY STANDARDS

Procedimiento

En un frasco de boca ancha de polietileno, se depositó 1.0 g de muestra (que se tamizó por malla # 60) y se adicionó a cada muestra 100.0 mL de una solución de glicina. La solución de glicina se preparó con 30.0 g de glicina en 990 mL de agua desionizada Tipo 1, el agua se mantuvo a 37°C y se ajustó el pH a 1.50 ± 0.05 con HCl concentrado. Una vez que se alcanzó el pH requerido, se completó el volumen a 1.0 L con matraz aforado.

Para el control analítico, se agregó por lote un blanco, material de referencia Montana Soil 2710 con concentraciones elevadas de elementos vestigiales, blanco adicionado (1.0 mL de solución estándar de As, Cd y Pb de 100 μ g/mL) y por lo menos 20 % de las muestras por duplicado. Los frascos se colocaron en el agitador con control de temperatura a $37 \pm 2^\circ\text{C}$, se mantuvo la agitación a velocidad de 30 rpm durante 1 hora (Figura 2.3).

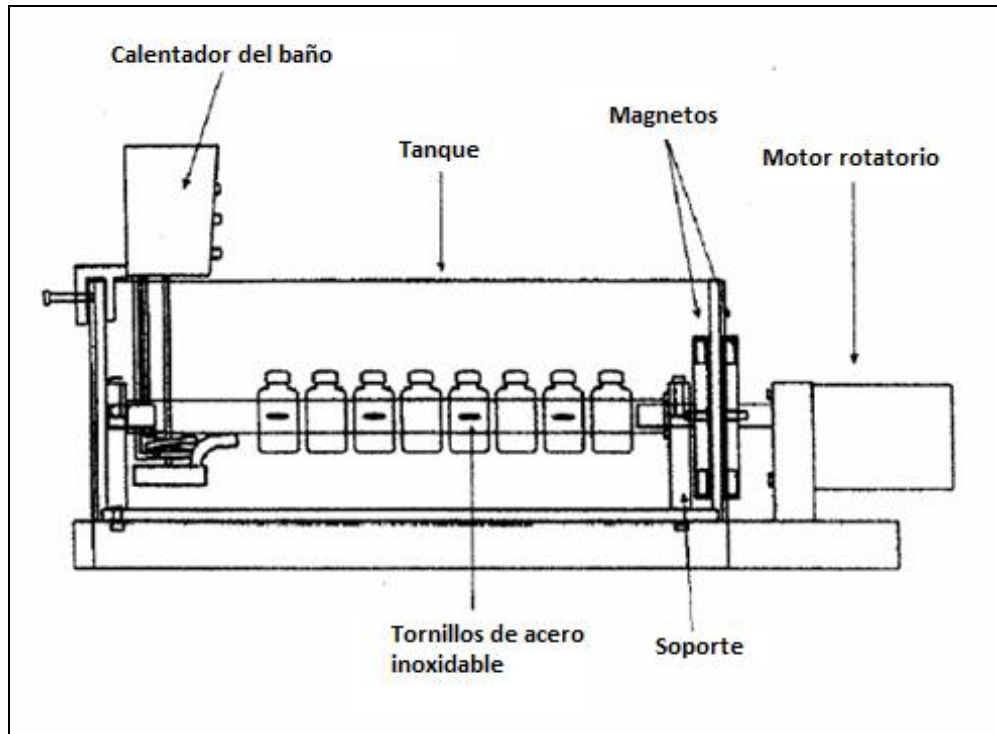


Figura 2.3 Dispositivo utilizado en el método de NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (imagen obtenida de NOM-147, 2004)

Transcurrida una hora, los frascos se sacaron del agitador y se esperó hasta que sedimentó el suelo o se procedió a centrifugar, después se filtró con jeringas que se adaptaron a un dispositivo de filtración (*swinex*), a través de membranas de nitrocelulosa de 0.45 μm .

Los filtrados se conservaron en refrigeración hasta su análisis en AA-flama o ICP-AES.

Método de referencia para la bioaccesibilidad: Physiologically Based Extraction Test (PBET) según Ruby *et al.*, (1996)

Equipo

- Potenciómetro BECKMAN Φ 720
- Dispositivo para determinar bioaccesibilidad según Ruby *et al.*, (1996)
- Microondas CEM MarsXpress

Material

- Membranas de nitrocelulosa marca Millipore de 0.45 μm de apertura

- Frascos de polietileno de 25 mL

Reactivos

- Agua desionizada Tipo I con resistividad de 17 mΩ/cm
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl) marca BAKER ACS pureza 36.5 %
- Solución estándar de As, Cd y Pb 100 µg/mL marca HIGH PURITY STANDARDS
- Ácido acético (CH₃COOH) marca ACS ALDRICH pureza 99.7%
- Ácido cítrico marca SIGMA pureza 99.5%
- Ácido Láctico marca SIGMA pureza 85% (m/m)
- Ácido Málico marca SIGMA pureza 99%
- Antiespumante (Decanol) marca ALDRICH pureza 99%
- Argón de alta pureza marca PRAXAIR
- Pepsina marca SIGMA ALDRICH pureza 914 unidades/mg proteína
- Sales biliares marca SIGMA (contiene glicina, taurina, conjugados de ácido hiodeoxicólico y otros)
- Pancreatina marca SIGMA (cultivo de células probadas a 20°C)
- Solución saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) marca SIGMA ACS pureza 99.7-100.3%

Procedimiento

Primeramente se prepararon dos soluciones, una gástrica y otra intestinal. La solución gástrica se preparó con 1.25 g de pepsina, 0.5 g de citrato de sodio, 0.5 g de ácido málico, 420 µL de ácido láctico y 500 µL de ácido acético en 990 mL de agua desionizada Tipo 1, posteriormente se ajustó el pH a 2.00 ± 0.05 con HCl concentrado y se completó el volumen a 1.0 L en matraz aforado. La solución intestinal se preparó con 525 mg de sales biliares y 150 mg de pancreatina en 600 mL de agua desionizada Tipo 1.

En un embudo de separación de polietileno se colocó 1.0 g de muestra (que se tamizó por malla # 60), se agregaron 100.0 mL de solución gástrica y 3 gotas de decanol como antiespumante. Cabe recordar que los embudos se encontraban sumergidos en baño de agua a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ (Figura 2.4).

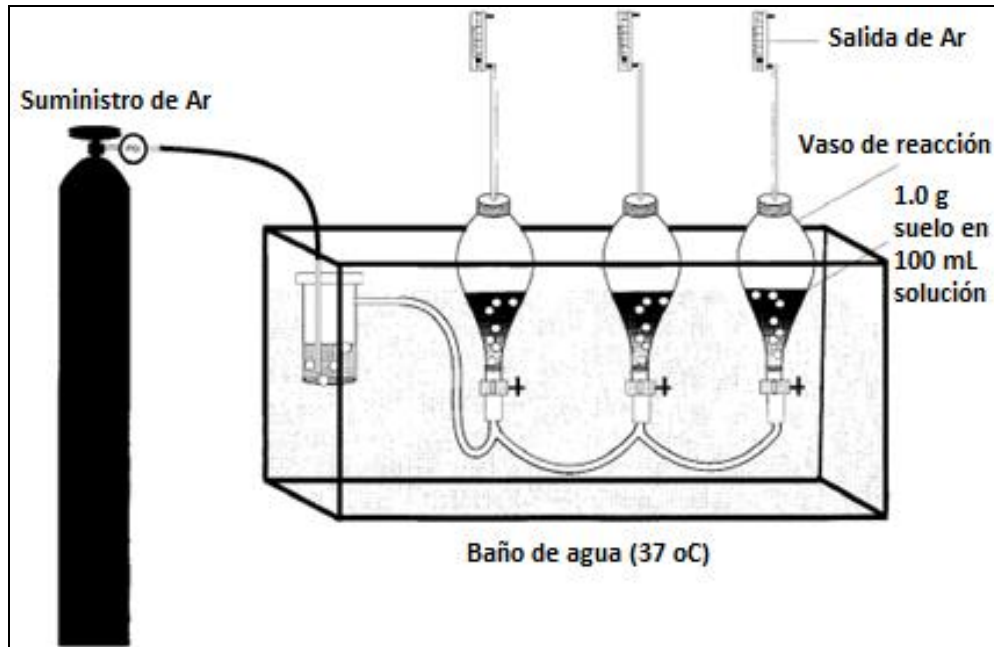


Figura 2.4 Dispositivo para determinar bioaccesibilidad según método PBET de Ruby *et al.*, (1996)

Se abrieron las llaves del dispositivo (Figura 2.4) que dejaba pasar argón de alta pureza (debajo de los embudos), se verificó que el pH se mantuviera en 2.0 ± 0.5 , si el pH cambiaba después de agregar la solución gástrica se ajustaba nuevamente, se taparon los embudos y se mantuvo en agitación.

Transcurridos 30 min de agitación, se tomó una alícuota de 5.0 mL de la solución de cada embudo, la alícuota se filtró con jeringas adaptadas a un dispositivo de filtración (swinex), a través de membranas de nitrocelulosa de $0.45 \mu\text{m}$, el filtrado se vertió en matraces aforados de 10 mL y después se completó el volumen de aforo con agua desionizada Tipo 1. Al transcurrir la hora de agitación, se tomó nuevamente una alícuota de 5.0 mL y se realizó la misma operación de filtrar y aforar. Posteriormente se aumentó el pH de la solución de cada embudo, el pH se incrementó hasta 7.0 ± 0.5 al agregar gotas de una solución de bicarbonato de sodio saturada, (la agitación se mantuvo). Después de estabilizar el pH se agregó una alícuota de 10.0 mL de solución intestinal a cada embudo y se taparon nuevamente los embudos.

Al transcurrir 1 hora después de agregar la solución intestinal, se tomó una alícuota de 5.0 mL de la solución de los embudos, la alícuota se filtró a través de membranas de 0.45 μm , el filtrado se depositó en frascos de polietileno de 25 mL. Los embudos se mantuvieron en agitación durante 1.5 horas, después de este último paso, transcurrido ese tiempo, se dejaron los embudos en incubación (baño de agua) durante otros 30 min. Posteriormente, se filtraron 20 mL de la solución de los embudos, nuevamente a través de membranas de 0.45 μm , el filtrado se depositó en frascos de polietileno de 25 mL.

Todos los filtrados se etiquetaron y se conservaron en refrigeración. La solución restante de los embudos se trató como residuo. Finalmente, para analizar los filtrados de la fase gástrica e intestinal, se evitó interferencias de matriz en el análisis, para ello se realizaron digestiones con ácido nítrico (HNO_3) en microondas. Las digestiones se llevaron a cabo con 7.0 mL de filtrado y 3.0 mL de HNO_3 concentrado, las condiciones de reacción en microondas se explicaron anteriormente (en concentraciones totales).

Las digestiones de las fases gástrica e intestinal, se conservaron en refrigeración hasta su posterior análisis, el cual se realizó lo antes posible para evitar la desnaturalización de reactivos proteicos. Para determinar el contenido de EPT, las digestiones se analizaron por ICP-AES o AA-flama, con base en el método de referencia EPA 6010B (1996).

3. Resultados y discusión

3.1 Parámetros generales de caracterización de muestras

En el Cuadro 3.1 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras del sitio de estudio, que corresponden a los siguientes parámetros: pH, conductividad eléctrica (C.E.), potencial ($E_{Ag/AgCl}$) y los valores calculados de pE y (pH + pE).

Cuadro 3.1 Parámetros de caracterización de las muestras

clave lab	pH	C.E. (mS/cm)	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	Eh (mV)	pE = (Eh (V)/0.059)	pH+pE
1	6.1	0.3	197	417	7.1	13.2
2	2.7	6.8	298	518	8.8	11.5
3	6.2	2.5	213	433	7.3	13.5
4	4.6	0.8	198	418	7.1	11.7
5	5.0	0.5	173	393	6.7	11.7
6	6.7	0.4	173	393	6.7	13.4
7	4.3	0.6	267	487	8.3	12.6
8	6.5	1.4	222	442	7.5	14.0
9	5.2	0.1	236	456	7.7	12.9
10	5.7	0.8	246	466	7.9	13.6
11	6.4	0.2	217	437	7.4	13.8
12	5.4	0.1	237	457	7.7	13.1
13	6.6	0.4	208	428	7.3	13.9
14	6.4	0.1	230	450	7.6	14.0
15	5.4	0.3	232	452	7.7	13.1
mínimo	2.7	0.1	173	393	6.7	11.5
máximo	6.7	6.8	298	518	8.8	14.0
media	5.5	1.0	223	443	7.5	13.1
mediana	5.7	0.4	222	442	7.5	13.2
Desv. Est.	1.1	1.7	32	32	0.5	0.8

Nota: Eh significa potencial de óxido-reducción, medido con respecto al electrodo de hidrógeno

La media del valor de pH es 5.5, el cual es un valor ligeramente ácido, el intervalo de pH en la zona de estudio es de 2.7-6.7. El valor más ácido corresponde a la muestra 2, que procede de un área cercana a la planta de plomo y resulta atípica respecto al resto de las muestras. En el sitio hay residuos ácidos llamados jarositas y una planta que

produce ácido sulfúrico a partir del SO_2 generado durante los procesos de fundición, lo que explica la acidez de este suelo afectado con residuos.

Los valores de conductividad eléctrica son muy variables y es un parámetro que mide la concentración de sales solubles y, por consiguiente, la presencia de alta fuerza iónica. La media de este valor es 1.0 mS/cm y la mediana de 0.4 mS/cm, con un intervalo de 0.1 a 6.8 mS/cm. La conductividad más alta es de 6.8 mS/cm y de nuevo corresponde a la muestra 2, lo que es una evidencia más de que puede contener jarositas.

La media del valor de potencial de óxido-reducción es de 223 mV, la mediana de 222 mV, el intervalo de 173-298 mV y la desviación estándar de solamente 32 mV. Es el parámetro que presenta menor variabilidad, lo cual indica que predomina un ambiente subóxico en toda el área de estudio (Sposito, 2008). Como se observa en la Figura 3.1, con excepción de la muestra 2, el resto presentan valores de pH y Eh reportados para suelos naturales en ambientes húmedos, pero como la zona de estudio presenta un clima seco-semidesértico, los valores indican la posible presencia de algunas sustancias químicas reducidas. A partir del valor de Eh se determinó el $\text{pE} = -\log(e^-)$ que es un parámetro que mide el valor redox, el cual puede sumarse directamente al pH, por ser ambas cantidades logarítmicas. De acuerdo a los valores de $\text{pH} + \text{pE}$ la especie de arsénico que predomina es la pentavalente $[\text{As(V)}]$, ya que los valores de $\text{pH} + \text{pE}$ son mayores de 7 (Sadiq, 1997).

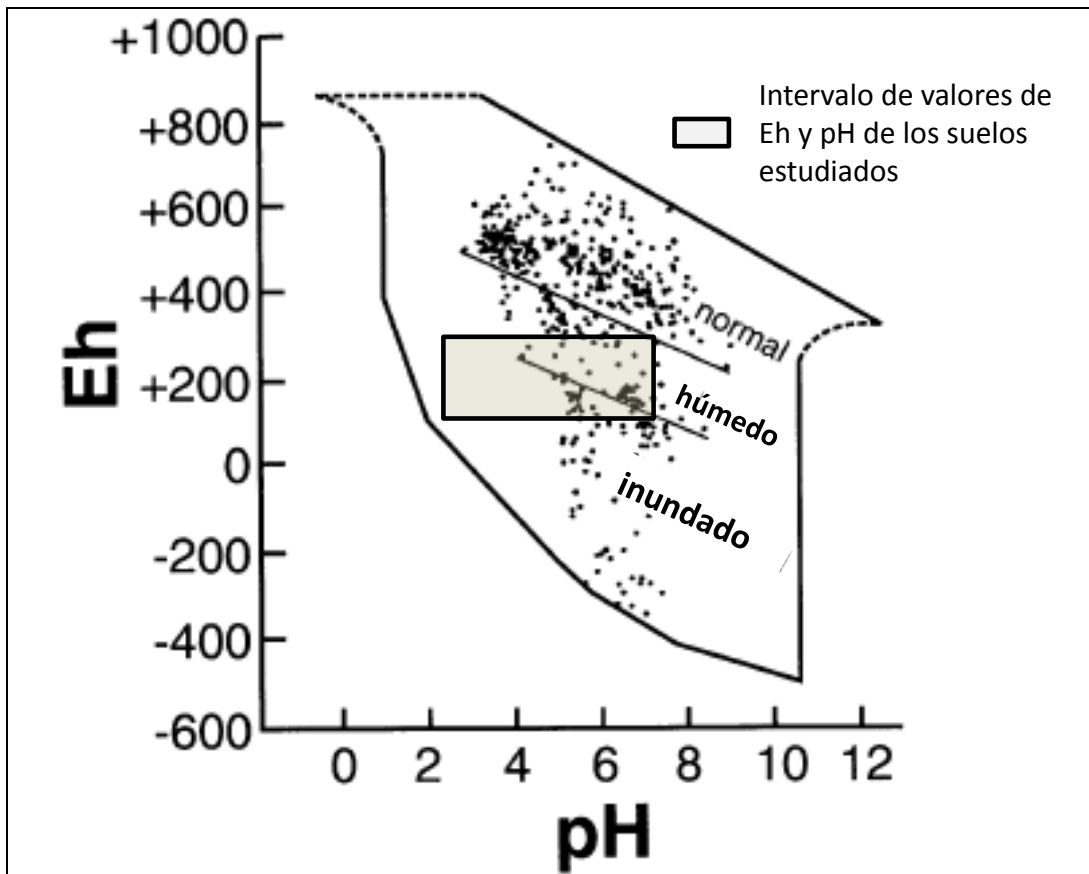


Figura 3.1 Valores de Eh y pH de las muestras de suelo afectadas con residuos respecto al intervalo reportado para suelos no afectados por Baas *et al.*, (1960).

Como puede verse en la Figura 3.2, la especie dominante del As, es el arseniato diprotonado $H_2AsO_4^-$. Sin embargo, dado que la gráfica corresponde a valores medidos bajo condiciones estándar de concentración y temperatura, las muestras 2, 4 y 5 presentan los menores valores de pH y de pE bajo las condiciones de campo, por lo cual pueden contener As(III).

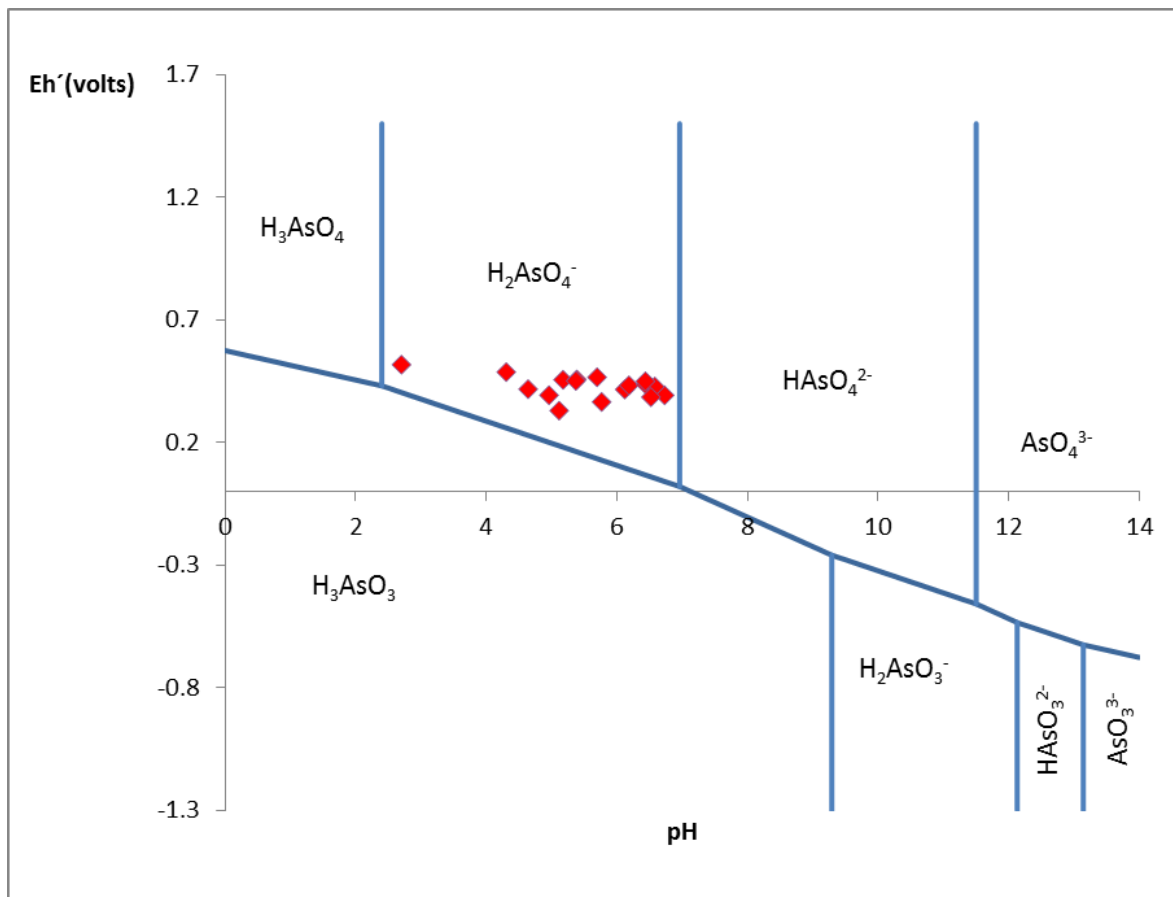


Figura 3.2 Diagrama de Pourbaix para As (1 M). Se muestran los intervalos de valores de Eh' , pH y las especies dominantes del arsénico, con los datos experimentales de los suelos estudiados (rombos).

En el siguiente Cuadro 3.2, se muestran las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos determinados en los suelos. Las medias de las concentraciones en g/kg de estos elementos, son: Fe=27.0, S=19.4, Al=16.0, Pb=8.4, Ca=7.8, Zn=7.4, Cu=6.7, As=4.5, Mg=1.0, Mn=1.0 y Cd= 0.4. La abundancia con base en los valores promedio en orden decreciente, es la siguiente: Fe>S>Al>Pb>Ca>Zn>Cu>As>Mg≅Mn>Cd. La muestra 1 presenta las concentraciones más altas de As, Cd, Pb, Cu y Fe que respectivamente son 21.1, 1.9, 67.9, 56.1 y 66.7 g/kg, además de que contiene Ni (293 mg/kg), lo cual indica que es un suelo que contiene residuos del tipo de las calcinas o escorias, que contienen altas cantidades de estos elementos.

Cuadro 3.2 Concentraciones totales de los elementos mayores analizados ICP-AES mediante digestiones con HNO₃ en microondas, y sulfatos analizados por espectrometría de UV-visible

clave lab	As	Cd	Pb	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	S	Zn	sulfato
	g/kg											
1	21.1	1.9	67.9	8.8	19.6	56.1	66.7	1.8	0.7	51.0	17.4	0.8
2	14.2	0.3	7.4	0.8	26.1	1.8	52.1	0.8	0.6	178.1	24.0	63.6
3	5.8	1.2	10.9	15.3	9.7	28.1	49.3	2.7	0.4	27.3	5.5	10.9
4	7.1	0.1	5.6	8.0	1.5	0.8	18.3	0.5	0.3	4.1	1.3	2.1
5	5.4	0.3	7.1	13.9	1.2	1.6	30.9	0.6	0.5	3.9	7.4	1.4
6	4.5	0.2	5.6	20.9	5.4	1.6	18.5	0.9	0.4	2.7	1.7	0.7
7	0.6	0.1	0.9	15.2	1.0	0.5	14.1	0.7	0.2	3.3	1.3	1.6
8	4.7	0.5	7.9	15.6	36.8	2.6	22.7	1.4	0.9	7.0	3.8	5.0
9	2.6	0.1	4.0	18.1	0.9	0.9	21.5	0.8	0.4	1.8	1.2	0.3
10	0.9	0.8	6.8	12.6	2.5	5.0	35.8	0.6	7.2	5.3	16.1	3.0
11	0.2	0.2	0.7	18.3	2.3	0.9	16.7	0.8	1.4	2.4	9.5	0.4
12	0.3	0.1	0.6	21.4	0.7	0.4	16.3	0.7	0.9	1.0	2.3	0.3
13	0.2	0.1	0.4	27.7	4.5	0.2	13.7	1.1	0.4	1.0	1.9	1.3
14	0.2	0.1	0.7	21.8	4.1	0.7	16.7	1.7	0.7	1.8	18.0	0.2
15	0.1	0.1	0.1	22.0	0.9	0.1	11.6	0.7	0.4	0.2	0.3	0.4
mínimo	0.1	0.1	0.1	0.8	0.7	0.1	11.6	0.5	0.2	0.2	0.3	0.2
máximo	21.1	1.9	67.9	27.7	36.8	56.1	66.7	2.7	7.2	178.1	24.0	63.6
media	4.5	0.4	8.4	16.0	7.8	6.7	27.0	1.0	1.0	19.4	7.4	6.1
mediana	2.6	0.2	5.6	15.6	2.5	0.9	18.5	0.8	0.5	3.3	3.8	1.3
Desv. Est.	5.8	0.5	16.2	6.5	10.6	14.8	16.1	0.6	1.7	44.4	7.5	15.6

Como se puede observar en el Cuadro 3.2, las desviaciones estándar son altas lo que indica una gran dispersión de los datos, y las diferencias entre la media y la mediana también son notorias (Figura 3.3). Sin embargo, son las primeras tres muestras las que presentan las concentraciones extremas de As, Cd, Pb, Cu, Fe, Mg, S y Zn, y debido a ellas se presentan los valores altos de la desviación estándar.

Los sulfatos proceden de la oxidación de los sulfuros en las plantas que operaban en el sitio de estudio, en las que se realizaba la fundición de minerales sulfurados de metales y metaloides (Pb, Cu y As). Las concentraciones son muy variables, ya que el intervalo es muy amplio de 0.2 a 63.6 (g/kg) con una media de 6.1 (g/kg) y una mediana de 1.3 (g/kg). La muestra que contiene más sulfatos es la 2, que presenta un pH muy ácido, y

después de la muestra 1, es la que contienen mayor concentración de As y Fe. Con base en estas características se considera que contiene jarositas, que es un residuo generado durante el tratamiento hidrometalúrgico de los sulfuros de zinc, el cual es un mineral estable en medio ácido, y rico en Fe y sulfatos.

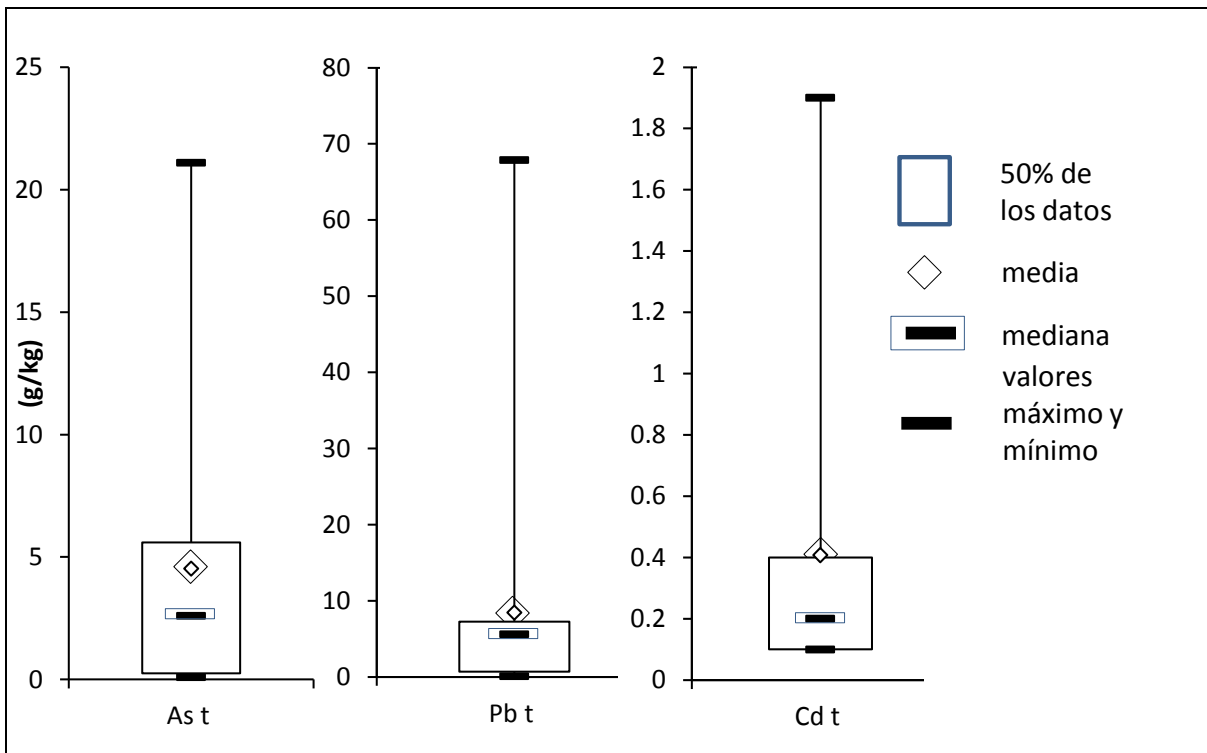


Figura 3.3 Medidas de tendencia central de las concentraciones totales de As, Cd y Pb

Es importante mencionar que, en el sitio se depositaron diversos residuos entre los que se encuentran: subproductos comercializables que corresponden a Polvillos de Casa de sacos; Polvillo y grasa Deutsch; calcina de plomo; costras de As negro (As_2O_3 y Sb_2O_3); escombros de limpieza de las plantas de As, Cu y Pb y As blanco con alto contenido de Sb.

3.2 Comparación de concentraciones totales con valores permisibles de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 y con los valores de fondo

Para evaluar la influencia de las plantas de cobre, de plomo y de trióxido de arsénico, se formaron grupos de muestras en función de su distancia a las plantas. El Grupo 1 está formado por las muestras 1, 2, 3, 4, 5 y 6 que pertenecen a la zona ubicada entre las plantas de plomo y cobre. El Grupo 2 agrupa a las muestras 7, 8, 9, 11 y 13 que se tomaron en el área entre las plantas de cobre, zinc y de trióxido de arsénico; y el grupo 3 está formado por las muestras 10, 12, 14 y 15 que pertenecen a la zona de influencia de la planta de Zinc (ver Figura 3.4)

Los resultados de los promedios de las concentraciones de As, Cd, Ni, Ag, Pb, Tl y V de cada grupo, se compararon con las concentraciones de referencia de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (NOM-147), que corresponden a valores de la bibliografía obtenidos bajo un escenario de riesgo muy estricto, así como con los valores de fondo determinados en suelos del área de estudio que no ha sido afectada por la actividad industrial (ver Cuadros 3.3, 3.4 y 3.5).

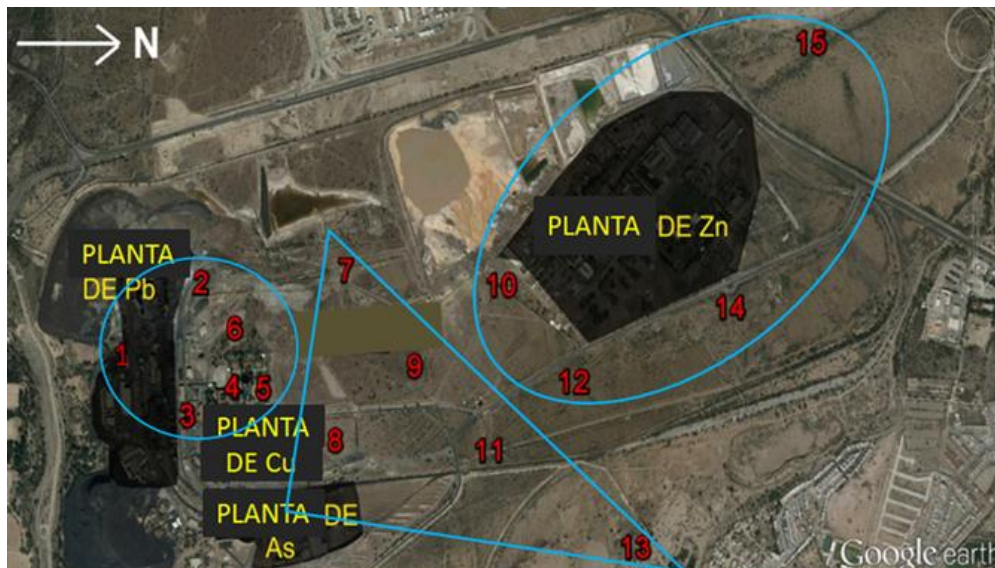


Figura 3.4 Grupos de muestras formados en función de su cercanía a las plantas ubicadas en la zona de estudio. Grupo 1 (zona ubicada entre las plantas de plomo, cobre y trióxido de arsénico, n=6), Grupo 2 (zona ubicada entre las plantas de cobre, zinc y trióxido de arsénico, n =5) y Grupo 3 (zona de influencia de la planta de zinc, n=4)

Las concentraciones totales de referencia de la NOM-147 se dividen en dos categorías, la primera se refiere a usos de suelo agrícola, residencial o comercial y la segunda a uso industrial. En el sitio de estudio, las concentraciones naturales (valores de fondo) son mayores que las concentraciones señaladas en la norma a uso de suelo agrícola para As (Cuadro 3.3).

Las muestras del grupo 2 sobrepasan por un factor de entre 500 y 1,000 el valor de referencia para As señalado por la NOM-147 para identificar suelos que representan un riesgo potencial, incluyendo los valores para sitios con uso industrial. En el caso del Pb también todas las concentraciones son mayores al límite de uso de suelo industrial, que es el más alto de todos los tipos de uso de suelo, por un factor de alrededor de 1,000. En el caso del Cd solamente las muestras 1 y 3 presentan concentraciones mayores al límite para uso de suelo industrial.

Las concentraciones de Ag y Tl en todas las muestras son similares a los valores de fondo. En el caso del Ni, solamente sobrepasan los valores de fondo las muestras 1 y 3. Todas las concentraciones de vanadio son superiores al valor de fondo aunque mucho menores al límite para uso agrícola, residencial o comercial, y naturalmente del límite para uso industrial.

Cuadro 3.3 Concentraciones totales en suelos del Grupo 1, en mg/kg y determinadas por la técnica de ICP-AES, comparadas con los valores de referencia de la NOM-147 y valores de fondo de la zona de estudio

Contaminante	Concentraciones de referencia totales para la remediación de suelos NOM-147		Valores de fondo de los suelos de la zona de estudio (LAFQA, 2010) mediana	Claves y concentraciones totales de EPT de las muestras del Grupo 1					
	Uso agrícola, residencial o comercial	Uso industrial		1	2	3	4	5	6
Arsénico	22	260	59	21,129	14,242	5,752	7,147	5,424	4,536
Plomo	400	800	94	67,941	7,418	10,875	5,575	7,067	5,629
Cadmio	37	450	<10	1,947	256	1,162	105	287	217
Níquel	1 600	20 000	<16	293	<16	748	<16	<16	<16
Plata	390	5 100	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Talio	5.2	67	<10.	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Vanadio	78	1 000	<10	106	20	35	39	37	38

Para el caso del As y Pb, las concentraciones totales de las muestras 1 a la 6 (Grupo 1) son mayores que las concentraciones de fondo (As=59 mg/kg, Pb=94 mg/kg) y de las de referencia de la NOM-147, tanto para uso agrícola, comercial y residencial, como para el industrial. Sin embargo, solamente en las muestras 1 y 3 se observan valores de Cd mayores a los de fondo y a todas las concentraciones de la NOM-147. En el caso de Ni, Ag, Tl y V, las concentraciones totales de las muestras 1 a la 6, son menores que la mediana de los valores de fondo de la región y, en consecuencia, a todas las concentraciones de referencia señaladas en la norma antes citada.

En el caso de las muestras 7, 8, 9, 11 y 13 (Grupo 2), que proceden de sitios localizados entre las plantas de trióxido de arsénico, cobre y zinc; las muestras 7, 8 y 9 presentan concentraciones totales de As y Pb mayores a los valores de fondo y a todos los valores de referencia de la NOM-147. Respecto al Cd, solamente la muestra 8 presenta una concentración total (518 mg/kg) mayor que el valor de referencia para uso

industrial (450 mg/kg). Las muestras 11 y 13, presentan concentraciones mayores a los valores de fondo de As, Pb y Cd. En el caso del Ni, Ag, Tl y V todas las muestras de este grupo (7, 8, 9, 11 y 13) presentan valores menores a los de referencia para cualquier tipo de uso, y son menores o iguales a los valores de fondo (Cuadro 3.4).

Cuadro 3.4 Concentraciones totales en suelos del Grupo 2, en mg/kg y determinadas por la técnica de ICP-AES, comparadas con los valores de referencia de la NOM-147 y los valores de fondo de la zona de estudio

Contaminante	Concentraciones de referencia totales para la remediación de suelos NOM-147		Valores de fondo de los suelos de la zona de estudio (LAFQA, 2010)	Claves y concentraciones totales de EPT de las muestras del Grupo 2				
	Uso agrícola, residencial o comercial	Uso industrial	mediana	7	8	9	11	13
Arsénico	22	260	59	649	4,651	2,619	245	160
Plomo	400	800	64	871	7,923	4,037	722	400
Cadmio	37	450	<10	62	518	57	195	60
Níquel	1 600	20 000	<16	<16	<16	<16	<16	<16
Plata	390	5 100	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Talio	5.2	67	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Vanadio	78	1 000	<10	20	41	52	38	26

Las muestras del Grupo 3 (10, 12, 14 y 15) se tomaron en sitios cercanos a planta de Zn. En esta zona se observa una menor concentración de EPT. Por ejemplo, las concentraciones totales de As solamente son mayores a los valores de fondo y de referencia de la NOM-147 en las muestras 10 (944 mg/kg) y 12 (325 mg/kg). Para el Cd, todas las muestras presentan un valor mayor al de fondo (≤ 10 mg/kg), pero únicamente en la muestra 10 (765 mg/kg), la concentración determinada es mayor a la de referencia para uso industrial (450 mg/kg). Respecto al Pb, solamente la muestra 10 presenta una concentración más alta al valor de referencia para uso industrial de la NOM-147 (800 mg/kg). Con respecto al Ni, Ag, Tl y V ninguna muestra presenta concentraciones mayores a los valores de fondo (Cuadro 3.5).

Cuadro 3.5 Concentraciones totales en suelos del Grupo 3, en mg/kg y determinadas por la técnica de ICP-AES, compradas con los valores de referencia de la NOM-147 y los valores de fondo de la zona de estudio

Contaminante	Concentraciones de referencia totales para la remediación de suelos NOM-147		Valores de fondo de los suelos de la zona de estudio (LAFQA, 2010)	Claves y concentraciones totales de EPT de las muestras del Grupo 3			
	Uso agrícola, residencial o comercial	Uso industrial	mediana	10	12	14	15
Arsénico	22	260	59	944	325	196	103
Plomo	400	800	94	6,777	619	664	136
Cadmio	37	450	<10	765	83	144	16
Níquel	1,600	20,000	<16	<16	<16	<16	<16
Plata	390	5 100	<30	<30	<30	<30	<30
Talio	5.2	67	<10	<10	<10	<10	<10
Vanadio	78	1 000	<10	36	35	39	25

En la Figura 3.5 se observa que el Grupo 1 es el que presenta las más altas concentraciones, seguido del 2 y finalmente el menos afectado es el Grupo 3, lo cual se explica por las diferencias en distancia a las fuentes de contaminación (Figura 3.4).

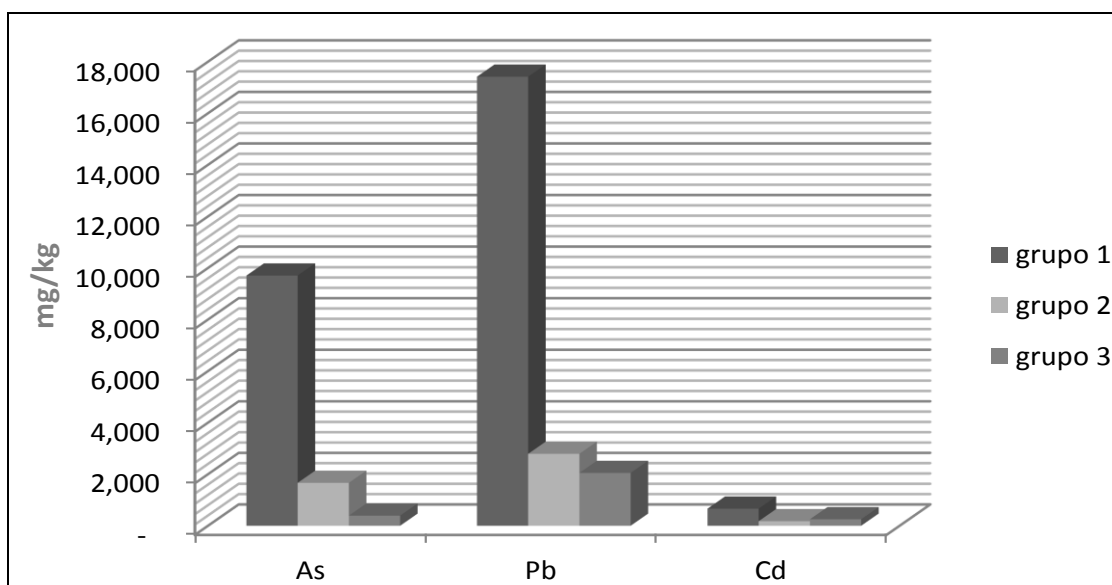


Figura 3.5 Comparación de las medias de As, Pb y Cd de los grupos 1, 2 y 3

Respecto al pH y pE (Cuadro 3.1) los valores de las medias son respectivamente: Grupo 1= 5.2 y 7.3, Grupo 2= 5.8, 7.6 y el Grupo 3= 5.7 y 7.7. Las diferencias no son significativas pero el primer grupo presenta una mayor acidez y relativamente menor pE.

En el cuadro 3.6 se presentan las concentraciones geodisponibles de los elementos analizados, que corresponden a las concentraciones solubles en agua meteórica, la cual simula el agua de lluvia. El método se describe en la NOM-147, y básicamente se refiere a realizar una extracción del suelo durante 16 horas con agua saturada de CO₂. Es la fracción de mayor movilidad en el ambiente, por lo que es la que representa mayor riesgo para el medio abiótico para suelos, agua y aire, y, en consecuencia, para la biota y población humana.

Cuadro 3.6 Concentraciones geodisponibles de As, Cd y Pb, y algunos elementos mayores analizados por ICP-AES, siguiendo el método de la NOM-147

clave lab	As	Cd	Pb	Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	Ca	S
	mg/L									dg/L	
1	0.5	0.2	0.3	0.1	0.4	0.1	0.8	0.1	2.1	2.2	1.4
2	2.2	5.4	0.7	2.9	22.8	141.8	7.9	18.6	371.1	31.4	78.2
3	0.1	4.0	0.1	0.1	0.9	0.1	4.1	0.5	8.1	12.5	16.2
4	5.9	0.4	0.2	0.5	0.7	0.1	4.5	3.3	3.3	2.0	2.9
5	9.0	0.7	0.2	0.3	0.7	0.1	1.0	2.1	5.4	1.6	2.2
6	7.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	1.2	0.6	0.2	3.1	1.2
7	0.1	0.9	0.1	0.3	1.5	0.1	1.0	2.1	13.3	1.7	2.2
8	2.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.9	0.7	0.1	9.0	7.1
9	0.9	0.1	0.2	1.0	0.3	0.4	0.2	0.1	0.9	0.3	0.4
10	0.1	2.2	0.1	0.1	0.2	0.1	1.5	1.1	14.5	3.6	4.5
11	0.1	0.1	0.1	3.1	0.1	1.3	1.2	0.2	1.4	1.0	0.6
12	0.1	0.1	0.1	4.1	0.1	1.6	0.2	0.3	1.7	0.1	0.2
13	0.3	0.1	0.1	4.2	0.1	1.4	2.3	0.1	0.2	2.0	1.5
14	0.1	0.1	0.1	0.9	0.1	0.4	0.4	0.1	1.5	0.4	0.2
15	0.1	0.1	0.1	1.4	0.1	0.4	0.9	0.8	1.1	0.6	0.6
mínimo	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2
máximo	9.0	5.4	0.7	4.2	22.8	141.8	7.9	18.6	371.1	31.4	78.2
media	1.9	1.0	0.2	1.3	1.9	9.9	1.9	2.0	28.3	4.8	8.0
mediana	0.3	0.1	0.1	0.5	0.2	0.1	1.2	0.6	1.7	2.0	1.5
Desv. Est.	2.8	1.6	0.2	1.5	5.6	35.3	2.0	4.5	91.7	7.9	19.2

La mayor concentración de As geodisponible se encontró en la muestra 5 (180 mg/kg), mientras que la muestra 2 presenta las concentraciones más altas de Cd (108 mg/kg) y Pb (14 mg/kg). Cabe mencionar que el método indica que se utilicen filtros de 0.45 µm para filtrar la solución, lo cual implica que estas concentraciones corresponden no solamente a iones solubles sino también a coloides de tamaño menor al del filtro.

Los valores promedio de las fracciones solubles del As, Cd y Pb, son respectivamente en mg/kg 38, 4 y 20. El Pb es menos soluble que el As y Cd, debido a que principalmente se encuentra como sulfato que es bastante insoluble (producto de solubilidad, 2.53×10^{-8}). En orden decreciente de solubilidad, las concentraciones promedio del resto de los elementos cuantificados, son Zn>Fe>S>Ca>Mn>Mg=Cu>Al (Zn=566, Fe=198, S=1,600, Ca=960, Mn=40, Mg y Cu=38 y Al=26 mg/kg). El Zn es el que presenta mayor concentración, pues precipita a más altos pH que otros metales, y forma complejos solubles especialmente con materia orgánica (Saeed, M. and Fox, R. L 1977).

3.3 Especiación y fraccionamiento del As de los suelos

En el Cuadro 3.7 se presentan las concentraciones de As(III) y As(V) y la fracción soluble de algunos elementos. Esta fracción se asocia, principalmente, a la concentración de iones de la solución del suelo, aunque puede contener algunos de los que estaban adsorbidos a los coloides del suelo por interacciones polares (adsorción física), con moléculas de agua intermedias (complejos de esfera externa), y los cuales no están fuertemente retenidos. El experimento se llevó a cabo agitando la suspensión hasta alcanzar el equilibrio (185 horas), a diferencia del método para medir esta fracción por el método señalado en la NOM-147, que exige únicamente 16 horas de agitación, como se comentó anteriormente.

Las muestras donde el pH + pE es ≤ 11.7 , presentan concentraciones altas de As(III) soluble, que van desde el 100 % (muestra 2) hasta el 59.45 % (muestra 4), y pertenecen al Grupo 1. El resto de los suelos analizados mayoritariamente contienen As(V) (muestras 6, 8, 9 y 13 que pertenecen al grupo 1 y 2) y van desde valores de

8.02 mg/L hasta 0.33 mg/L. En el resto de las muestras de los tres grupos las concentraciones de As son $\leq 0.3 \mu\text{g/L}$.

Las muestras que contienen más As soluble son también las que contienen más As(III), pero no necesariamente las que contienen más As total (ver cuadros 3.3, 3.4 y 3.5). Las muestras que pertenecen al grupo 2 y 3 y que presentan muy bajos niveles de As soluble, presentan concentraciones muy variables de As total, pues el intervalo de valores es de 103 a 4,536 mg/kg. Los suelos del grupo 1 presentan valores mucho más altos de As total y muy bajos de As soluble, especialmente la muestra 1 que contiene 21,129 mg/kg de As total y solamente 0.97 mg/L corresponde a As soluble, en el cual el 97% es As(V). Estos resultados indican que se han formado compuestos de As de muy baja solubilidad, ya sea dentro del proceso o en el suelo, como ya ha sido informado para el sitio (Villalobos *et al.*, 2010).

Cuadro 3.7 Especiación de As y fracción soluble de algunos elementos en agua durante 185 horas (al equilibrio)

clave lab	As(III)	As(V)	As t soluble	% As(III)	% As(V)	pH+pE	Ca	Cu	Fe	Na	Mn	Pb
	mg/L						mg/L					
1	0.02	0.94	0.97	3	97	13.2	30.0	0.5	0.1	0.9	0.1	0.5
2	4.86	<L.D.	4.86	100	0	11.5	450.2	15.3	176.9	10.4	12.3	0.3
3	<L.D.	<L.D.	<L.D.	N.A.	N.A.	13.5	173.9	0.8	0.1	32.1	0.5	0.1
4	5.63	3.84	9.47	59	41	11.7	34.0	1.8	0.1	8.8	5.6	0.1
5	8.73	2.89	11.61	75	25	11.7	26.1	1.2	0.1	3.3	3.0	0.1
6	0.85	8.02	8.87	10	90	13.4	34.4	0.1	0.1	1.2	0.7	0.1
7	<L.D.	<L.D.	<L.D.	N.A.	N.A.	12.6	14.1	1.3	0.1	1.6	2.2	0.1
8	0.32	1.98	2.30	14	86	14.0	61.5	0.1	0.1	1.2	0.5	0.1
9	0.04	0.41	0.44	8	92	12.9	2.5	0.2	0.1	0.7	0.1	0.1
10	<L.D.	<L.D.	<L.D.	N.A.	N.A.	13.6	39.2	0.3	0.1	2.4	1.4	0.3
11	<L.D.	<L.D.	<L.D.	N.A.	N.A.	13.8	19.5	0.1	0.1	3.4	0.3	0.1
12	<L.D.	<L.D.	<L.D.	N.A.	N.A.	13.1	2.3	0.1	1.0	2.6	0.3	0.1
13	0.03	0.33	0.36	8	92	13.9	41.8	0.1	0.1	1.8	0.1	0.1
14	<L.D.	<L.D.	<L.D.	N.A.	N.A.	14.0	12.8	0.1	0.1	2.0	0.1	0.1
15	<L.D.	<L.D.	<L.D.	N.A.	N.A.	13.1	6.4	0.1	0.9	2.5	1.1	0.1
mínimo	<L.D.	<L.D.	<L.D.	N.A.	N.A.	11.5	2.3	0.1	0.1	0.7	0.1	0.1
máximo	8.73	8.02	11.61	75	69	14.0	450.2	15.3	176.9	32.1	12.3	0.5
media	1.37	1.23	2.59	53	47	13.1	63.2	1.5	12.0	5.0	1.9	0.1
mediana	0.02	<L.D.	0.36	7	1	13.2	30.0	0.2	0.1	2.4	0.5	0.1
Desv. Est.	2.64	2.16	3.94	67	55	0.8	111.0	3.7	44.1	7.7	3.1	0.1

Nota: la especiación de As se realizó por AA-GH, los elementos mayores se cuantificaron por ICP-AES. El As total es igual a la suma de As(III) más As(V). El L.D. de As(III) y As total es 0.3 (µg/L) cuantificado por AA-GH.

Cuando la extracción se lleva al equilibrio, las concentraciones solubles aumentan respecto a las obtenidas con 16 horas de agitación. Para el grupo 1 (muestras 1, 2, 3, 4, 5, y 6) en que las concentraciones solubles de As son importantes se recuperan entre un 20 a un 55 % más. Sin embargo, el factor de correlación entre ambos grupos de valores, solubles a 16 horas y al equilibrio, es del 0.98%. Asimismo, el valor de las fracciones solubles de los elementos mayores cuando se alcanza el equilibrio difiere del también obtenido con 16 horas de agitación. En este caso la abundancia en orden decreciente de los valores promedio, es Ca>Fe>Na>Mn>Cu>Pb. La concentración media de los elementos medidos es: Ca (63.2 mg/L), Fe (12.0 mg/L), Na (5.0 (mg/L), Mn (1.9 mg/L), Cu (1.5 mg/L) y Pb (0.1 mg/L) respectivamente. Debido a la abundancia

de azufre en los residuos mineros, en los suelos afectados con estos desechos, se forma una gran cantidad de yeso (CaSO_4), que es el mineral que domina la solución. En cambio, el sulfato de plomo es mucho más insoluble al pH de extracción (5.5), como ya se comentó, así como los arseniatos de este metal, por lo que sus concentraciones en solución son notablemente bajas en el caso de As y Pb.

En el Cuadro 3.8 se presentan las concentraciones de los elementos cuantificados que se recuperaron con NaOH 0.1M, fracción que contiene iones solubles, adsorbidos físicamente, y adsorbidos químicamente. Éstos últimos están unidos directamente al coloide por fuerzas covalentes o iónicas, sin moléculas de agua intermedias (complejos de esfera interna); y puede también contener los iones de precipitados solubles en medio básico. Además, en el mismo cuadro se reportan las concentraciones recuperadas con HCl 1 M de los iones de los elementos sorbidos a los carbonatos y aquellos que forman parte de los precipitados solubles a pH ácido.

Cuadro 3.8 Concentraciones de elementos en las fracciones recuperadas con NaOH 0.1 M y HCl 1 M, al equilibrio (185 horas de agitación)

clave lab	Extracciones en NaOH 0.1M			Extracciones en HCl 1 M								
	As	Cu	Fe	As	Pb	Al	Ca	Cu	Na	Fe	Mg	Mn
	mg/L											
1	102.2	23.3	2.9	397.8	437.6	77.4	605.8	979.1	8.2	1,196.8	23.5	17.5
2	6.1	0.1	0.1	1,284.8	681.2	11.3	1,718.6	44.7	5.1	3,000.9	27.5	27.3
3	19.8	2.8	0.1	210.6	485.9	153.1	458.0	1,100.4	0.0	995.6	40.5	16.9
4	361.3	2.8	5.3	539.0	415.2	146.4	79.3	59.4	15.9	643.7	15.7	20.3
5	203.5	5.4	33.5	325.9	406.7	213.2	75.1	68.2	10.0	629.6	7.6	19.8
6	153.5	13.2	22.3	204.5	252.3	238.4	270.4	58.4	4.2	350.6	14.1	20.8
7	18.7	2.7	7.0	24.9	45.6	112.0	38.8	14.7	5.8	245.1	5.9	10.7
8	51.1	11.2	7.9	180.4	285.1	161.5	1,919.5	65.6	5.7	351.1	24.6	43.2
9	83.3	11.7	29.1	91.9	188.4	138.9	32.8	22.3	4.4	368.7	6.3	23.5
10	11.5	8.5	2.3	2.8	25.7	143.7	121.2	22.0	3.9	265.9	13.4	66.8
11	7.3	6.3	0.1	27.2	205.8	114.4	125.8	291.4	8.0	526.0	7.6	147.7
12	10.5	4.9	38.9	7.9	24.3	178.5	25.4	7.9	4.4	297.0	6.5	46.3
13	3.9	4.2	8.8	5.1	14.2	219.8	230.0	6.9	4.0	155.0	17.8	15.9
14	4.9	7.0	1.4	5.8	24.4	176.3	206.3	19.1	3.3	203.7	18.9	29.1
15	4.9	1.4	47.5	4.1	5.2	169.9	39.1	1.1	4.1	140.4	9.0	20.9
mínimo	3.9	0.1	0.1	2.8	5.2	11.3	25.4	1.1	0.0	140.4	5.9	10.7
máximo	361.3	23.3	47.5	1284.8	681.2	238.4	1919.5	1100.4	15.9	3000.9	40.5	147.7
media	69.5	7.0	13.8	220.8	233.2	150.3	396.4	184.1	5.8	624.7	15.9	35.1
mediana	18.7	5.4	7.0	91.9	205.8	153.1	125.8	44.7	4.4	351.1	14.1	20.9
Desv. Est	98.0	5.7	15.5	326.9	206.7	55.4	581.6	343.1	3.5	700.0	9.5	33.2

Nota: las extracciones con NaOH 0.1 M se analizaron por AA-flama y las extracciones con HCl 1 M por la técnica de ICP-AES

En el caso de la fracción de As que se extrae con NaOH se ha informado que corresponde principalmente a los iones adsorbidos a los oxi-hidróxidos de Fe (McLaren *et al.*, 1998), los cuales presentan cargas positivas en su superficie, en un gran intervalo de pH; y además a los precipitados de arseniatos de Pb y Cu que se disuelven en un medio alcalino (Gutiérrez, 2009). Los valores promedio (medias) de las concentraciones extraídas con NaOH 0.1 M en mg/L son: As=69.5, Cu=7.0 y Fe=13.8.

La fracción de As que se extrae en HCl se relaciona con el As unido a carbonatos de calcio y otros óxidos. Además, se solubilizan los minerales solubles a pH ácido (McLaren *et al.*, 1998). La media de la solubilidad de HCl, en orden descendente es

Fe>Ca>Pb>As>Cu>Al>Mn>Mg>Na donde Fe presenta 624 (mg/L), Ca (396.4 mg/L), Pb (233.2 (mg/L), As (220.8 mg/L), Cu (184.1 mg/L), Al (150.3 mg/L), Mn (35.1 mg/L), Mg (35.1mg/L), Mg (15.9 mg/L) y Na (5.8 mg/L).

Para calcular los porcentajes extraídos se utilizaron los valores de As total obtenidas con FRX, debido a que las muestras 1, 2, 4, 5 y 6 (Grupo 1) presentan diferencias importantes entre las concentraciones de As_{total} medidas por vía húmeda y por FRX (Figura 3.6); lo cual indica que contienen materiales refractarios que no se disuelven bajo las condiciones de la digestión ácida de HNO₃-horno de microondas, los cuales posiblemente son escorias.

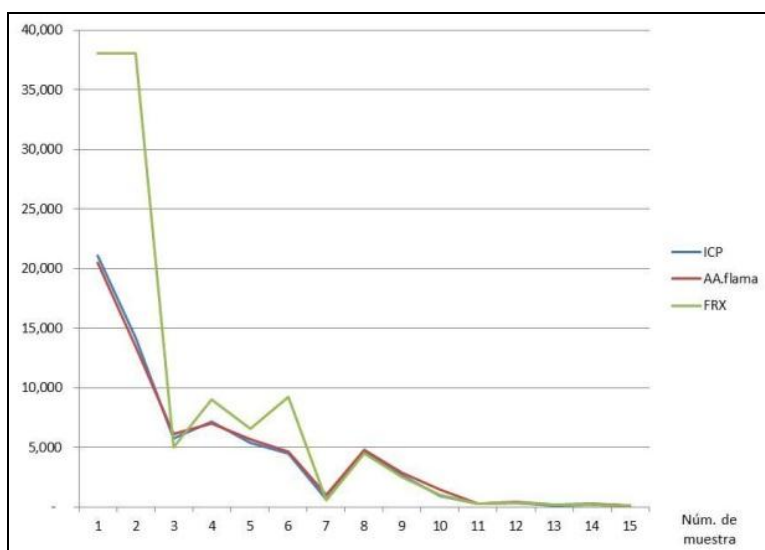


Figura 3.6 Concentraciones de As total, medidos en vía húmeda por digestión con HNO₃ en horno de microondas (ICP y AA-flama) y por difracción de rayos X (FRX).

En la Figura 3.7 se presentan dos imágenes de barras con los resultados del fraccionamiento de As. En la primera aparece la fracción residual que corresponde a los compuestos de As que no se disuelven bajo las condiciones de las extracciones, e inclusive con la digestión ácida con HNO₃ en horno de microondas; y la segunda imagen solamente contiene las barras de las fracciones recuperadas con agua, base y ácido. En esta figura se señalan con flechas las muestras 2, 4 y 5 que presentan pH ácidos, valores de pH + pE \cong 11.5 y contienen As(III) soluble. En la muestra 2 no se

recuperan cantidades importantes de As con NaOH, ya que es la que presenta condiciones más reductoras y domina la forma trivalente (Cuadro 3.7), y los arsenitos no presentan carga a pH menores de 9, por lo que no pueden ser adsorbidos a oxihidróxidos y no precipitan formando minerales estables bajo las condiciones ambientales.

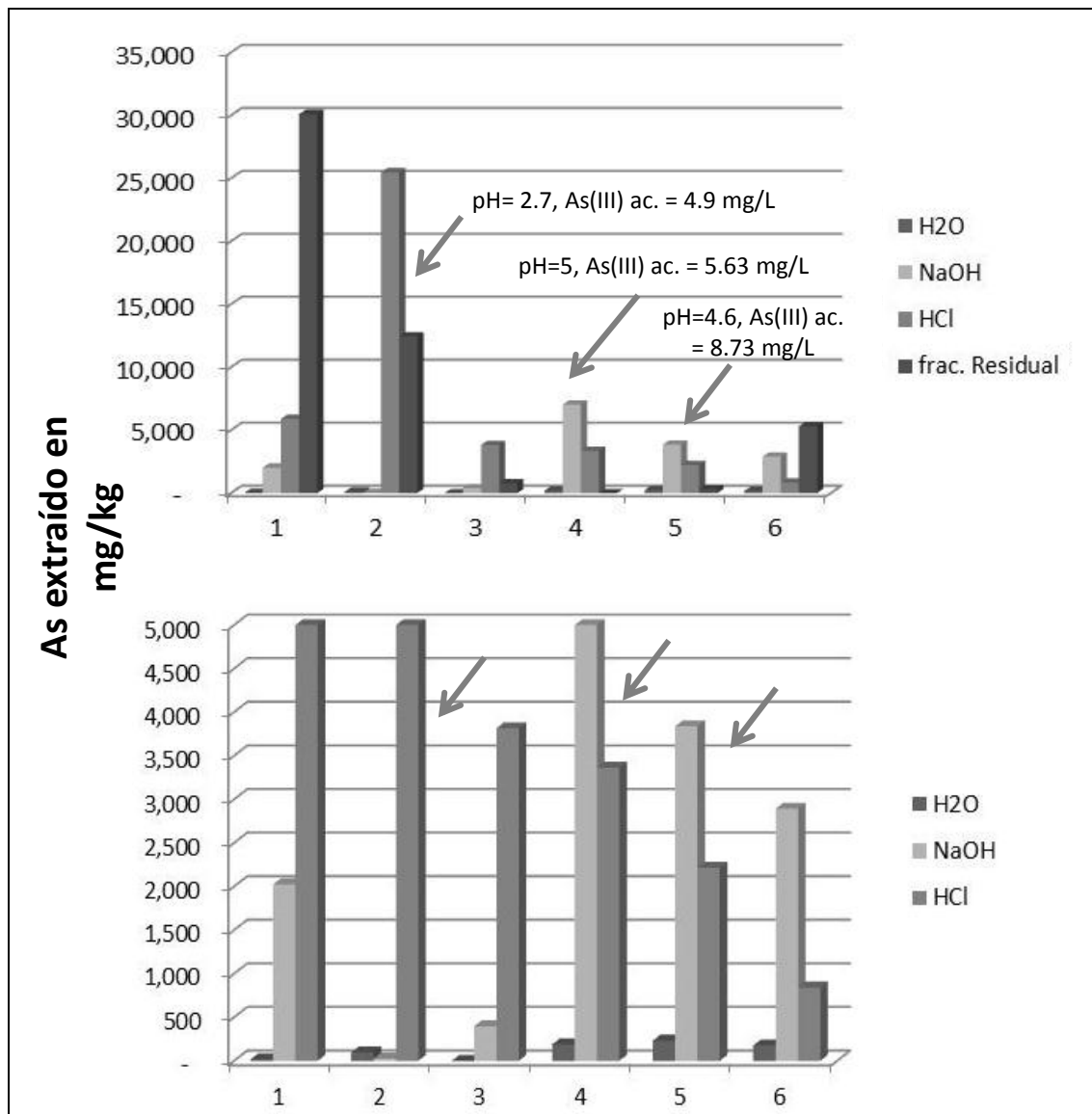


Figura 3.7 Resultados del fraccionamiento de As en los suelos del Grupo 1 en que los suelos presentan los más altos valores de As total. Se señalan con flechas las 3 muestras que contienen As (III) en la fase soluble y presentan los menores valores de pH+pE (≈ 11.5)

La fracción residual, es decir la fracción estable, es importante solamente en las muestras 1 y 6. Posiblemente **estos suelos contienen escorias que son compuestos refractarios** que para solubilizarse requieren de un ataque con HF o una fusión alcalina. En cambio los polvos de las chimeneas contienen óxidos solubles y el As puede estar soluble, retenido formando complejos de sorción, o precipitado como arseniatos de metales; los cuales se recuperan con NaOH o HCl.

En la muestra 2, no se recupera As en la fracción de NaOH, ya que es rica en arsenitos, como ya se comentó, que no se sorben, y pobre en oxi-hidróxidos de Fe (que se disuelven a pH ácidos). En esta muestra 2, así como en la 1 y 3 la mayor parte se recupera con HCl, aunque en la muestra 1, la fracción residual es la más importante mientras que en las otras dos es la fracción de HCl la que domina. En las muestras 4, 5 y 6 la mayor concentración de As recuperado corresponde a la fracción de NaOH, lo que indica como ya se ha planteado anteriormente que contienen arseniatos adsorbidos y/o precipitados.

En el Cuadro 3.9 se presentan los factores de correlación mayores a 0.66 que se encontraron entre las concentraciones de As total, As soluble y las concentraciones de las fracciones de HCl y NaOH.

Cuadro 3.9 Factores de correlación entre concentraciones de As total, soluble y el recuperado en las fracciones de NaOH y HCl

As III soluble al equilibrio	As soluble (16 h)	0.80
As V soluble al equilibrio	As soluble (16 h)	0.82
As t sol especiación	As soluble (16 h)	0.98
As fracción NaOH	As soluble (16 h)	0.66
As fracción NaOH	As III soluble al equilibrio	0.79
As fracción NaOH	As V soluble al equilibrio	0.68
As fracción NaOH	As total soluble al equilibrio	0.82
As fracción HCl	As total	0.72

En el Cuadro 3.9, se observa que el As soluble a 16 h (geodisponible) está correlacionado con el As soluble al equilibrio. Asimismo que la fracción de As recuperada con NaOH está correlacionada con el As soluble a 16 horas y al equilibrio; mientras que la fracción de As recuperada con HCl solamente está correlacionada con el As total, lo cual ya se había comentado.

Otras correlaciones entre los valores obtenidos durante la caracterización de las muestras (Cuadro A.4 del apéndice analítico) son: 1) a mayor concentración de S menor pH y mayor C.E.; 2) el S total está correlacionado con Fe, As, Ca, Pb y Mg geodisponibles, con Fe y Pb solubles al equilibrio, con Ca, Pb, Fe y As extraíbles con HCl, lo cual indica que el azufre forma sulfatos principalmente de calcio (yeso) y está presente en sitios donde hay polvos de las chimeneas ricos en óxidos; 3) a mayor E mayor concentración de Fe soluble; 4) el Al total está inversamente correlacionado con S, Cd, Pb, Fe y As total; 5) el Al total está inversamente relacionado al As, Fe y Pb extraíbles con HCl (los cuales pueden ser óxi-hidróxidos y carbonatos); y 6) el As(III) soluble al equilibrio está correlacionado con el As extraído con HCl (f.c. =0.61).

Estas correlaciones aportan más evidencias de que en los suelos hay dos fuentes de As: 1) residuos ricos en Al, Fe y As, y otros EPT, los cuales seguramente contienen escorias que son refractarias y muy insolubles, por lo que los suelos contaminados presentan altas concentraciones totales de EPT y fracciones residuales importantes; y 2) polvos ricos en óxidos de As, Fe y Pb, que contienen As(III) y son más solubles, especialmente bajo condiciones ácidas.

Por último, cabe señalar que en la muestra 2 puede haber jarositas que es un mineral complejo, el cual es estable a pH ácidos con fórmula $KFe(III)_3(OH)_6(SO_4)_2$ en las que el potasio puede ser sustituido con otros metales (alcalinos o alcalinotérreos del grupo s) y los sulfatos por aniones similares, como son los arseniatos. La jarosita presenta capacidad de intercambio por lo que adsorbe aniones y cationes, incluyendo al As (Elwood *et al.*, 2004).

3.4 Bioaccesibilidad de As, Cd y Pb con el método NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

El método para medir la bioaccesibilidad señalado en la NOM-147 simula, mediante una medición “*in vitro*”, la biodisponibilidad de un elemento tóxico presente en un suelo cuando se ingiere y entra al sistema digestivo; es decir que simula la absorción gastrointestinal en el organismo humano. En la norma solamente se recomienda medir la bioaccesibilidad para el caso del Pb, y únicamente considerando la fase gástrica, debido a que los valores de Pb de esta fase se correlacionan linealmente con los valores obtenidos en experimentos “*in vivo*”. La solución para la extracción se prepara con glicina y se ajusta el pH a 1.50 ± 0.05 con HCl. Los resultados se expresan como porcentaje bioaccesible, que se calcula con base en las concentraciones totales. Este método resulta generalmente conservador, ya que la absorción de iones inorgánicos se lleva a cabo principalmente en el intestino, cuyo pH es neutro y este aspecto no se considera en el método de la NOM-147; pero no siempre la NOM-147 puede dar valores más altos a los reales, pues en el caso de elementos de frontera potencialmente tóxicos, puede suceder lo contrario.

En este estudio, el método de la NOM-147 se aplicó para determinar los valores de bioaccesibilidad de As, Pb y Cd en las muestras de suelo y los resultados se presentan en el Cuadro 3.10

Cuadro 3.10 Valores de la bioaccesibilidad de EPT determinados con el método NOM-147

clave lab	bioaccesibilidad absoluta (mg/kg)			bioaccesibilidad (%)					
	As	Cd	Pb	As		Cd		Pb	
				(ICP)	(FRX)	(ICP)	(FRX)	(ICP)	(FRX)
1	14,735	1,498	53,790	70	39	77	78	79	77
2	3,909	85	377	27	10	33	31	5	3
3	3,446	1,029	9,638	60	69	89	88	89	123
4	1,626	34	1,420	23	18	33	32	25	23
5	1,602	82	2,940	30	24	29	29	42	39
6	2,627	167	4,420	58	28	77	77	79	60
7	156	48	43	24	26	77	77	5	5
8	2,539	414	6,593	55	57	80	77	83	97
9	882	14	2,339	34	36	25	24	58	67
10	589	456	6,311	62	59	60	59	93	105
11	116	129	649	47	39	66	105	90	76
12	98	49	401	30	29	58	59	65	67
13	71	38	325	44	41	64	63	81	72
14	114	82	608	58	55	57	58	91	96
15	30	5	57	29	22	32	31	42	36
mínimo	30	5	43	23	10	25	24	5	3
máximo	14,735	1,498	53,790	70	69	89	105	93	123
media	2,169	275	5,994	43	37	57	59	62	63
mediana	882	82	1,420	44	36	60	59	79	67
Desv. Est.	3,591	418	13,083	16	16	21	24	30	34

Nota: el análisis de los EPT de la fase gástrica se realizó por ICP-AES. Los porcentajes se calcularon con los valores de EPT totales medidos en la digestión con HNO₃ por ICP-AES y por FRX de la fracción que se tamiza por malla # 60

Se observa en el Cuadro 3.10 que las muestras que presentan mayor porcentaje de bioaccesibilidad del As cuando se utilizan los valores totales cuantificados en la digestión ácida HNO₃ horno de microondas, tal y como lo señala la NOM-147, son las muestras 1, 2, y 6. Sin embargo, los porcentajes calculados con base en los datos obtenidos por FRX son mucho menores, para la muestra 1, el valor de 70% (ICP) se reduce al 39% (FRX) y la muestra 6 el porcentaje cambia del 58% al 28%. Estos resultados conforman una evidencia más de que estas muestras contienen escorias en diferentes proporciones, en las cuales el As queda vitrificado formando un material refractario, que solamente puede destruirse con HF o una fusión alcalina.

En el cuadro 3.10 se aprecia que la medias de las concentraciones bioaccesibles en mg/kg, son: As = 2,169, Cd = 43 y Pb = 5,994.

La concentración de Pb en el extracto ácido es alta pues este elemento en su mayor parte está como sulfatos pero también como carbonatos y óxidos (Lindsay, 1979).

No obstante bajo las condiciones de pH del intestino, se esperaría que, la mayor parte de los iones tóxicos que se encuentran como compuestos insolubles, no se absorban y sean desechados en alta proporción en la excreta.

En la Figura 3.8 se comparan los porcentajes de bioaccesibilidad para As, Cd y Pb obtenidos con el método de la NOM-147. Se observa un comportamiento similar entre los tres grupos, ya que los porcentajes aumentan y disminuyen con un patrón parecido excepto para el caso del Cd en la muestra 7.

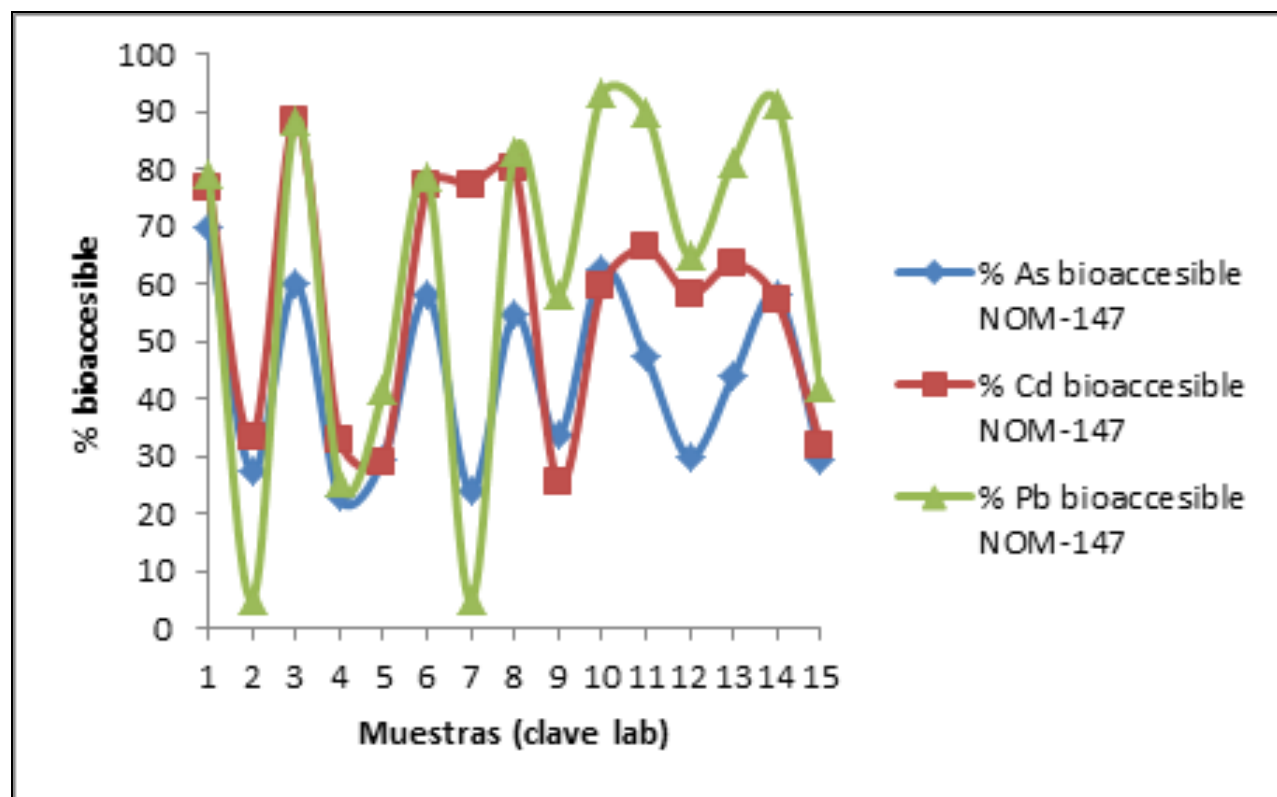


Figura 3.8 Comparación de porcentajes de bioaccesibilidad de As, Cd y Pb determinados con el método de la NOM-147

En la Figura 3.8 se comparan los valores de bioaccesibilidad absoluta de As, Cd y Pb.

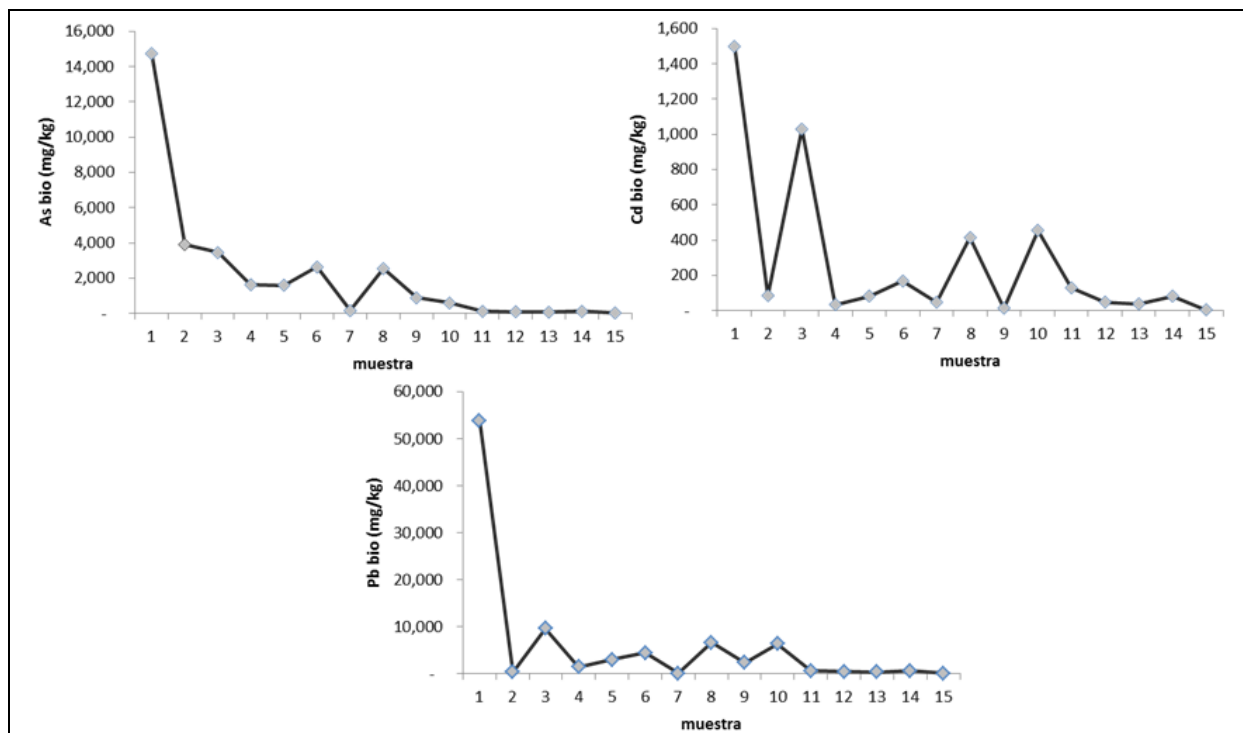


Figura 3.9 Comparación de los valores de bioaccesibilidad absoluta en mg/kg, de As, Cd y Pb con el método de la NOM-147

El As, Cd y Pb presentan comportamientos diferentes, pues no se observa un patrón similar entre las muestras, aunque hay un ligero parecido entre el comportamiento del Cd y del Pb (figura 3.9). En general, para todos los casos entre mayor es la concentración total más alta es la cantidad bioaccesible, lo cual indica que posiblemente el tiempo de contacto de los suelos con el extracto ácido (1 hora) no es suficiente para alcanzar el equilibrio en el cual domina el mineral más insoluble, y también explica que los porcentajes de bioaccesibilidad de las muestras con menos As sean mayores, pues en esas muestras con poco contenido total, el tiempo de extracción alcanza para disolver relativamente mayor cantidad de As, que en las que presentan altas concentraciones totales de este elemento.

3.5 Método de Extracción fundamentado fisiológicamente, PBET (por sus siglas en inglés Physiologically Based Extraction Test) de Ruby et al., (1996)

El método PBET a diferencia del método de la NOM-147, incorpora condiciones en el método representativas de la fisiología humana. La extracción ocurre en dos fases, en primer lugar la gástrica que simula las condiciones del estómago humano, para lo cual se adiciona al extracto ácidos orgánicos (cítrico, málico y acético) y pepsina, y se ajusta el pH a 2.0 ± 0.5 con HCl. Posteriormente, en la fase intestinal se aumenta el pH a 7.0 ± 0.5 con NaHCO_3 , y se agrega una solución de pancreatina y sales biliares. La agitación no es orbital sino se lleva a cabo burbujando argón, que evita la aireación de la solución. En la fase gástrica se toman muestras a los 30 min y 1 hora; y en el intestino después de 1 hora y a las 3 horas. La cantidad de EPT extraídos en ambas fases, se expresa como concentraciones en mg/kg (bioaccesibilidad absoluta), y también como porcentaje con respecto a las concentraciones totales.

Las muestras para las cuales se observa una fuerte diferencia en los porcentajes de bioaccesibilidad cuando se realizan los cálculos utilizando los datos de As total obtenidos mediante la digestión ácida y con los valores de la FRX, son los suelos 1, 2 y 6. El suelo 2 es el que presenta un comportamiento más peculiar, pues es la muestra que presentó mayor concentración de As soluble y en su totalidad éste era As(III), sin embargo los porcentajes de bioaccesibilidad medidos en este suelo fueron los menores de todo el conjunto estudiado. Como ya se planteó anteriormente, puede ser un efecto cinético, pues, es posible que el tiempo de digestión no sea suficiente para lograr disolver todos los EPT solubles y por ese motivo las muestras que presentan mayores porcentajes bioaccesibles son las que contienen menor As total y viceversa.

Cuadro 3.11 Concentraciones bioaccesibles de As según método PBET de Ruby et al., (1996)

clave lab	As (método de Ruby)											
	bioaccesibilidad (mg/kg)				bioaccesibilidad en % (As total vía húmeda)				bioaccesibilidad en % (As total FRX)			
	Fase gástrica		Fase intestinal		Fase gástrica		Fase intestinal		Fase gástrica		Fase intestinal	
	0.5 h	1 h	1 h	3 h	0.5 h	1h	1 h	3 h	0.5 h	1h	1 h	3 h
1	2,632	2,691	2,605	2,684	12	13	12	13	7	7	7	7
2	503	595	495	546	4	4	3	4	1	2	1	1
3	2,148	2,976	1,761	2,047	37	52	31	36	43	59	35	41
4	446	668	720	713	6	9	10	10	5	7	8	8
5	652	985	3,357	3,444	12	18	62	63	10	15	51	52
6	1,047	1,557	1,747	1,846	23	34	39	41	11	17	19	20
7	104	113	128	129	16	17	20	20	17	19	21	21
8	700	1,177	824	856	15	25	18	18	16	26	18	19
9	176	243	313	373	7	9	12	14	7	10	13	15
10	754	758	323	334	80	80	34	35	75	76	32	33
11	87	85	74	82	35	35	30	34	29	29	25	28
12	74	97	67	71	23	30	21	22	22	29	20	21
13	134	152	75	59	83	95	47	37	77	88	43	34
14	151	162	81	76	77	83	41	39	73	78	39	37
15	48	62	66	35	47	60	64	34	35	45	48	26
mínimo	48	62	66	35	4	4	3	4	1	2	1	1
máximo	2,632	2,976	3,357	3,444	83	95	64	63	77	88	51	52
media	644	821	842	886	32	38	30	28	29	34	25	24
mediana	446	595	323	373	23	30	30	34	17	26	21	21
Desv. Est.	751	904	1,008	1,055	27	28	18	15	26	28	15	13

Nota: As se midió en ICP-AES, el L.D. del método es 5 (mg/kg)

El As recuperado en la fase gástrica y el intestinal para el conjunto de muestras analizadas con el método de Ruby, son estadísticamente similares, de acuerdo a la prueba de "t", que se aplicó suponiendo varianzas iguales no hay una diferencia estadísticamente significativa al 95% de confianza (Cuadro A.1 del apéndice analítico). Esto implica que el arsénico se solubiliza preferencialmente a pH ácido y en el intestino no precipita. Solamente se observa que en la muestra 5, la concentración de As bioaccesible en la fase intestinal es significativamente mayor a la de la fase gástrica. Estas diferencias se pueden observar claramente en la Figura 3.10, en donde se ve que los valores expresados en % para el As son más altos en las muestras con bajas

concentraciones de As total y cuando se expresan en mg/kg solamente la muestra 5 presenta valores muy diferentes.

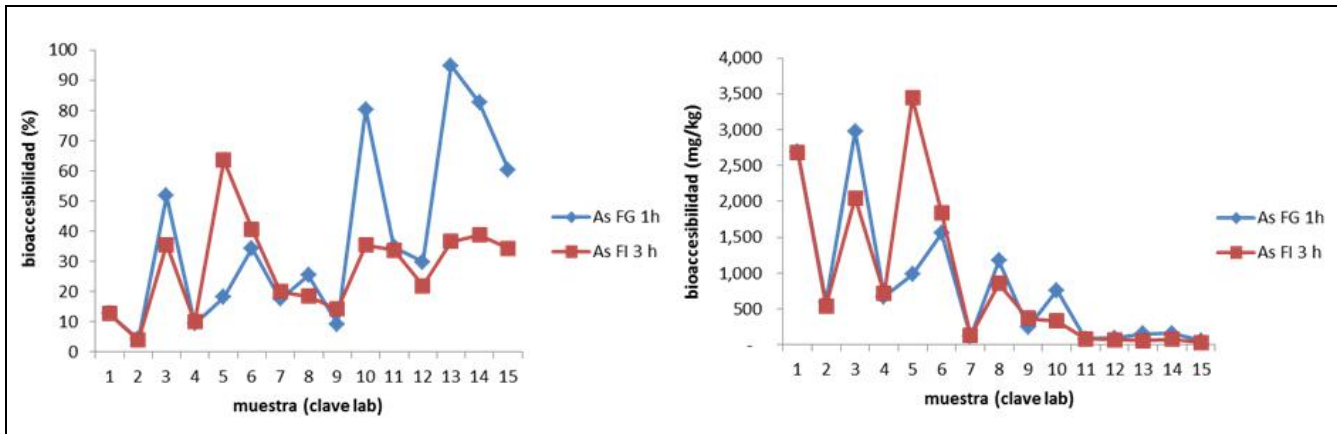


Figura 3.10 Graficas en que se comparan los resultados de la bioaccesibilidad absoluta del As, obtenidos con el método de Ruby, en sus fases gástrica e intestinal, con los porcentajes calculados con los valores totales medidos por ICP.

En el cuadro 3.12 se presentan los coeficientes de correlación entre la fracciones bioaccesibles, la fracción soluble, medida al equilibrio y a las 16 horas (fracción geodisponible). Los resultados indican que únicamente en el caso de la fase intestinal existe una correlación más significativa que en los otros casos. Es un resultado no esperado pues al no haber diferencias significativas entre las cantidades obtenidas en la fase gástrica e intestinal, se hubiera esperado que los coeficientes de correlación de ambas fases fueran similares. Es importante hacer notar que aunque es común utilizar los valores de la geodisponibilidad como un indicador de la bioaccesibilidad, en el caso del As no puede generalizarse para todo tipo de muestras.

Cuadro 3.12 Coeficientes de correlación lineal entre las concentraciones bioaccesibles obtenidas con el método de Ruby y las concentraciones solubles al equilibrio

Etapa	Tiempo	As soluble al equilibrio (185 h)	As soluble (16 h)
Fase gástrica (mg/kg)	0.5 h	0.1	0.1
	1 h	0.1	0.2
Fase intestinal (mg/kg)	1 h	0.6	0.6
	3 h	0.6	0.6
Fase gástrica (%)	0.5 h	-0.5	-0.4
	1 h	-0.4	-0.4
Fase intestinal (%)	1 h	0.1	0.2
	3 h	0.2	0.3

Cuando se comparan los porcentajes de bioaccesibilidad de As medidos en la fase gástrica a 1 hora con el método de Ruby *et al.*, (1996) con los obtenidos con el método de la NOM-147 (Figura 3.10), se observa un comportamiento relativamente similar, pero con algunos valores individuales diferentes. Los datos obtenidos con el método de Ruby son ligeramente menores para las muestras con más altas concentraciones de As total (Cuadro 3.2) y ligeramente mayores para el resto, que los resultados de la NOM-147. Estas diferencias posiblemente se deben a que en el método de Ruby se adicionan un mayor número de sustancias orgánicas al extracto (citrate de sodio, ácido málico, ácido acético y ácido láctico) y el pH es 2, ligeramente más alto que el señalado en el método de la NOM-147 que es de 1.5, en el cual además solamente se utiliza glicina.

Al contrario de lo observado para el caso del As, las concentraciones bioaccesibles de Cd de la fase gástrica y de la fase intestinal son diferentes (Figura 3.12 y Cuadro 3.13). Se observan valores menores en la fase intestinal que en la fase gástrica, es decir la bioaccesibilidad del Cd disminuye lo cual se explica ya que cuando aumenta el pH, puede precipitar o sorberse sobre superficies cargadas negativamente (U.S. EPA, 1992).

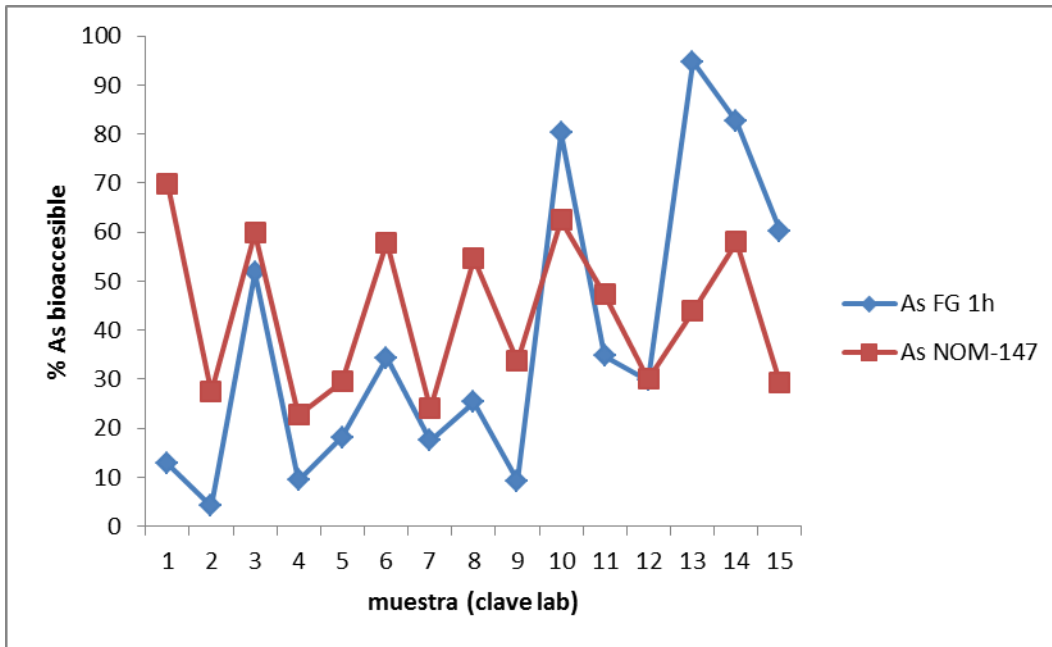


Figura 3.11 Comparación de los porcentajes de bioaccesibilidad del As obtenidos con el método de NOM-147 y en la fase gástrica del método de Ruby.

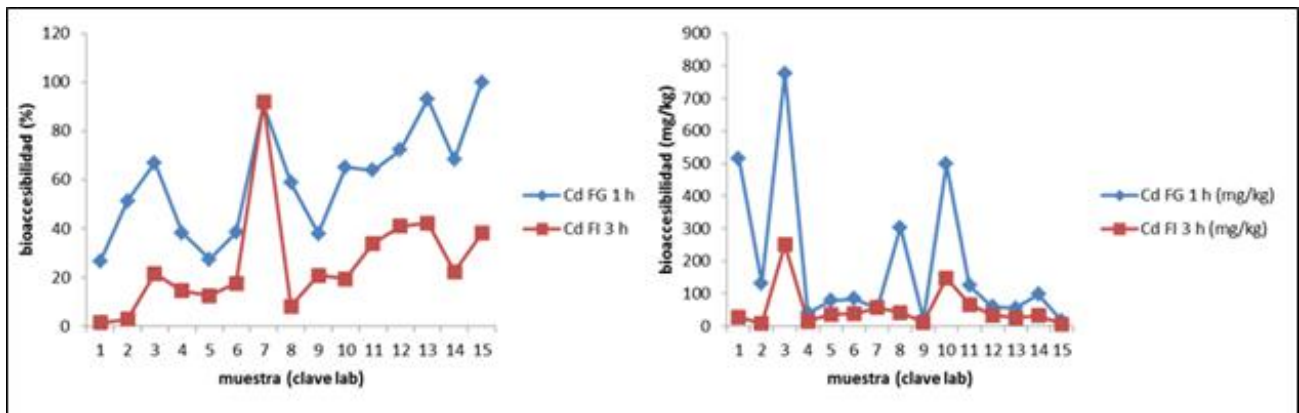


Figura 3.12 Comparación de los valores de bioaccesibilidad absoluta y porcentajes del Cd medidos con el método de Ruby en las fases gástrica (1 h) e intestinal (3 h).

La media de los valores de bioaccesibilidad de Cd en la fase gástrica a 1 hora, expresados en mg/kg es de 191 y en la fase intestinal en el mismo lapso, es de 53, valor que permanece después de 3 horas de reacción (Cuadro 3.13). La media de los porcentajes bioaccesibles de Cd es de 60% para la fase gástrica a 1 hora y de 26% en

la fase intestinal a las 3 horas. En la fase intestinal el mínimo es de 1% que corresponde a la muestra 1, muy rica en Cd y otros elementos, que en la fase gástrica presenta un valor de 26%. La muestra 15 presenta el porcentaje máximo en la fase gástrica que es del 100%, pero este valor se reduce en la fase intestinal hasta 38%, por fenómenos de sorción o precipitación (Puls *et al.*, 1991).

Estas diferencias que se observan en el fraccionamiento de As en las muestras pueden afectar la biodisponibilidad y toxicidad de este elemento en los organismos, pues la distribución de estos elementos en las diferentes fases del suelo: solución, complejo de sorción y precipitados) que pueden ser afectados por los fenómenos de intemperismo, los procesos biológicos, los movimientos de agua y los efectos de la actividad humana afectan el transporte y biodisponibilidad de los EPT, variando el nivel de riesgo para el ambiente y la salud humana en forma muy importante (Ruby *et al.*, 1999). Además el As fácilmente cambia su estado de oxidación, como se observó en los datos antes presentados; y cuando se encuentra en su estado trivalente es más soluble y tiene una alta afinidad por los grupos tióliticos (de azufre) de las proteínas, y, por lo tanto, es mucho más tóxico que el As(V) (Kreppel *et al.*, 1993).

Cuadro 3.13 Bioaccesibilidad del Cd obtenida con el método PBET de Ruby et al., (1996)

clave lab	Cd (Ruby)							
	Fase gástrica (mg/kg)		Fase intestinal (mg/kg)		Fase gástrica (%)		Fase intestinal (%)	
	0.5 h	1h	1 h	3 h	0.5 h	1h	1 h	3 h
1	473	515	39	29	24	26	2	1
2	121	132	13	8	47	51	5	3
3	687	778	267	250	59	67	23	22
4	35	40	40	15	33	38	38	14
5	67	79	45	36	23	27	16	13
6	77	84	42	38	36	38	19	18
7	46	56	58	57	74	91	94	92
8	276	304	48	42	53	59	9	8
9	20	22	15	12	35	38	26	21
10	437	498	172	148	57	65	23	19
11	111	124	73	66	57	64	37	34
12	55	60	39	34	66	72	47	41
13	49	56	34	25	81	93	56	42
14	90	98	41	32	63	68	28	22
15	14	16	10	<7	91	100	65	38
mínimo	14	16	10	7	23	26	2	1
máximo	687	778	267	250	91	100	94	92
media	171	191	62	53	53	60	33	26
mediana	77	84	41	34	57	64	26	21
Desv. Est.	197	221	66	62	20	23	24	22

Nota: Cd se midió en AA-flama, el L.D. del método es 2 (mg/kg) y el L.C. es 7 (mg/kg)

En el caso del Cd y del Pb, las concentraciones totales medidas en la digestión ácida y por FRX son similares (Cuadro A.1 del apéndice analítico), lo que indica que los compuestos presentes de estos elementos son solubles cuando se digieren con HNO₃-horno de microondas, lo cual no sucede con el As, y explica que en la fase gástrica (pH=2) las concentraciones de Cd sean altas.

En la Figura 3.13, se observa un comportamiento similar en la mayoría de las muestras analizadas, entre los resultados de la fase gástrica del método de Ruby y el método de la NOM-147, lo cual indica, que en general, los reactivos orgánicos que se utilizan en el primer método no influyen considerablemente, pero, dado que en dos muestras si se ven diferencias significativas, esta observación debe ser estudiada con mayor detalle, en una siguiente etapa.

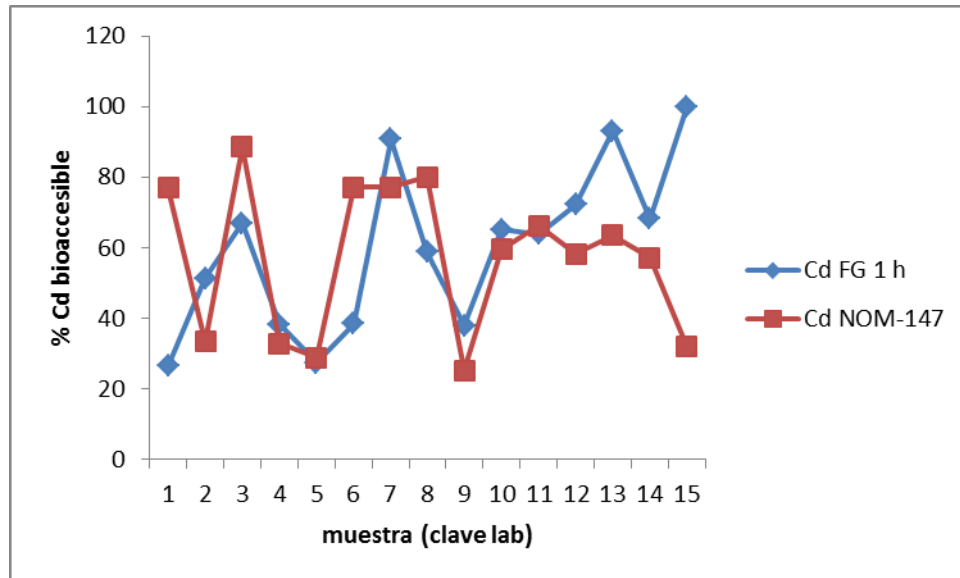


Figura 3.13 Comparación de los porcentajes de bioaccesibilidad del Cd en porcentaje con el método de NOM-147 y la fase gástrica del método de Ruby *et al.*, (1996)

La bioaccesibilidad de Cd presenta un comportamiento similar entre la fase gástrica del método de Ruby *et al.*, (1996) y el método de la NOM-147, sin embargo las muestras 1 y 15 tienen un comportamiento opuesto entre métodos, la muestra 1 presenta un porcentaje bajo en la fase gástrica del método de Ruby pero a su vez presenta un porcentaje alto con el método de la NOM-147. La muestra 15 presenta un comportamiento inverso al que tiene la muestra 1 (ver Figura 3.13). Por lo tanto, indica que estas dos muestras, contienen sustancias que reaccionan con los reactivos orgánicos, que se utilizan en el método de Ruby, y que conforma un tema de estudio interesante para estudios posteriores.

En el Cuadro 3.14 se presentan los valores de la bioaccesibilidad del Pb, obtenidos aplicando el método de Ruby. La media de Pb bioaccesible en la fase gástrica a 1 hora es de 642 mg/kg, y en la fase intestinal a las 3 horas de 281 mg/kg. La tendencia a reducir la concentración absoluta y los porcentajes indican que ocurren fenómenos de precipitación o sorción en el intestino, reduciendo la bioaccesibilidad del Pb. Las concentraciones mínimas son muy bajas, cercanas al límite de detección de 5 mg/kg. La media de los porcentajes de bioaccesibilidad de Pb es 13 % en la fase gástrica a 1

hora y 7 % en la fase gástrica a 3 horas. El porcentaje mínimo en la fase gástrica a 1 hora es de 1 % (muestras 2 y 7) y 0 % en la fase intestinal a 3 horas (muestra 2). El porcentaje máximo en la fase gástrica a 1 hora es de 29% (muestra 13) y en la fase intestinal a 3 horas de 19 % (muestra 14).

Cuadro 3.14 Valores de bioaccesibilidad del Pb determinados con el método PBET de Ruby

clave lab	Pb (Ruby)							
	Fase gástrica (mg/kg)		Fase intestinal (mg/kg)		Fase gástrica (%)		Fase intestinal (%)	
	0.5 h	1 h	1 h	3 h	0.5 h	1 h	1 h	3 h
1	1,780	2,479	1,342	1,003	3	4	2	1
2	63	68	<5	<5	1	1	0	0
3	1,078	1,132	272	251	10	10	2	2
4	336	421	129	72	6	8	2	1
5	645	869	468	480	9	12	7	7
6	707	945	875	937	13	17	16	17
7	<5	13	<5	<5	1	1	1	1
8	687	1,148	213	201	9	14	3	3
9	373	543	230	279	9	13	6	7
10	1,101	1,508	668	677	16	22	10	10
11	109	150	87	76	15	21	12	10
12	70	70	37	33	11	11	6	5
13	103	116	72	63	26	29	18	16
14	156	158	103	123	23	24	16	19
15	<5	<5	7	<5	4	11	5	4
mínimo	5	5	5	5	1	1	0	0
máximo	1,780	2,479	1,342	1,003	26	29	18	19
media	481	642	301	281	10	13	7	7
mediana	336	421	129	123	9	12	6	5
Desv. Est.	501	685	373	327	7	8	6	6

Nota: el Pb se midió en ICP-AES y el L.D. es 5 mg/kg

Las muestras con menores valores de bioaccesibilidad absoluta, presentan los porcentajes más altos (ver Figuras 3.14 y 3.15).

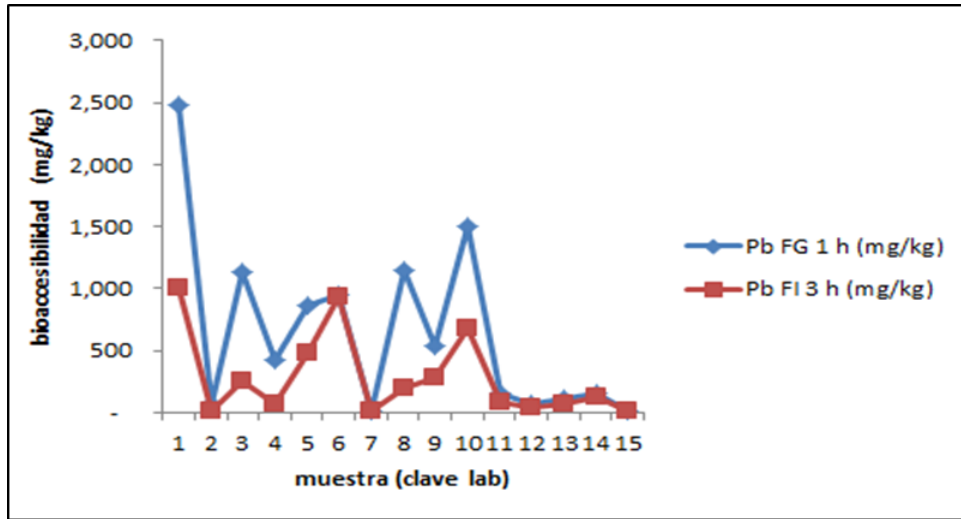


Figura 3.14 Gráfica de la tendencia de bioaccesibilidad del Pb, en valores absolutos con el método de Ruby *et al.*, 1996

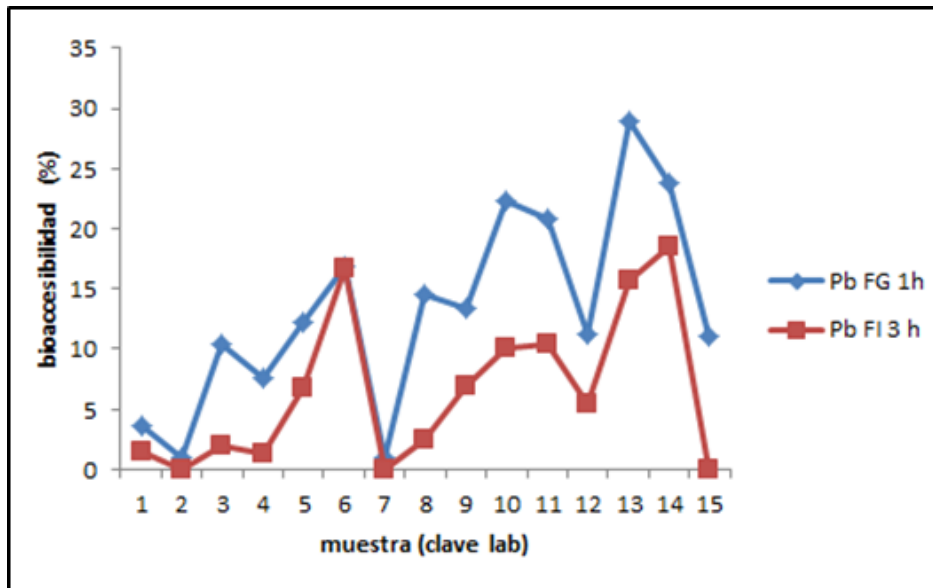


Figura 3.15 Gráfica de la tendencia de bioaccesibilidad del Pb, representada en porcentaje con el método de Ruby *et al.*, 1996

En la Figura siguiente (3.16), se muestra gráficamente que la bioaccesibilidad de Pb es mayor en el método de la NOM-147 que en la fase gástrica del método de Ruby, excepto en las muestras 6 y 7 que presentan concentraciones similares.

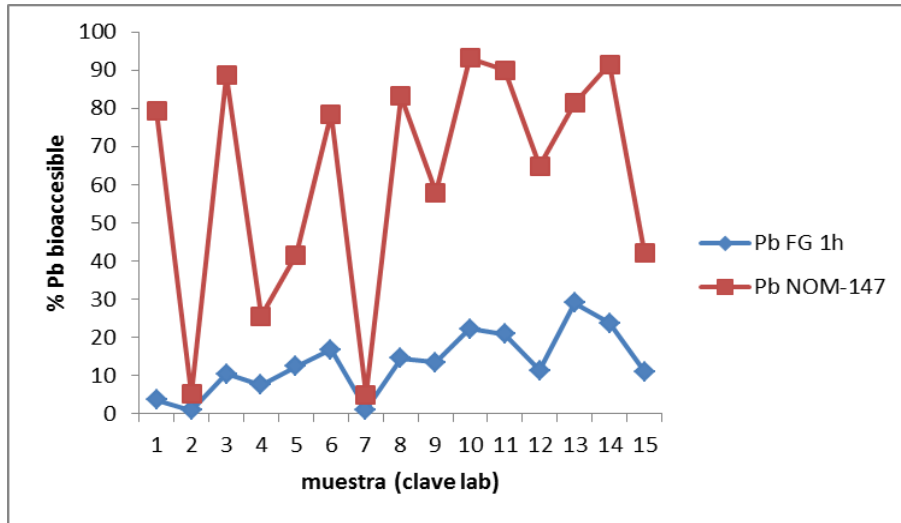


Figura 3.16 Comparación de bioaccesibilidad de Pb en porcentaje con el método de NOM-147 y la fase gástrica del método de Ruby *et al.*, (1996)

En la Figura 3.17 se observa que la bioaccesibilidad de As y Pb en la fase gástrica (método de Ruby) presentan tendencias relativamente similares en algunas muestras, lo que permite sugerir que en éstas, el As puede estar relacionado con el Pb en los residuos, o presentan características mineralógicas comunes.

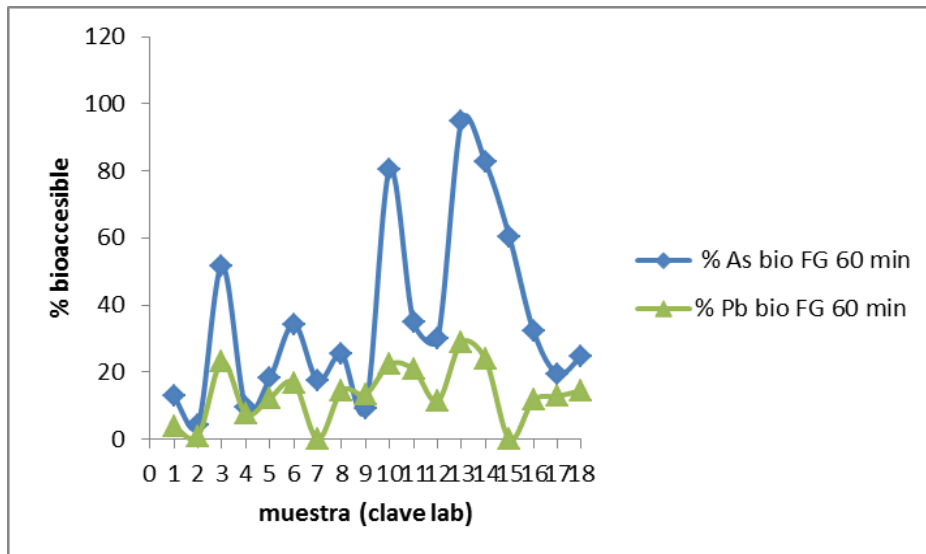


Figura 3.17 Comparación de porcentajes bioaccesibles de As y Pb en fase gástrica con el método de Ruby *et al.*, (1996)

En el Cuadro A.4 del apéndice analítico, se listan los valores de los factores de correlación entre todas las variables determinadas en este estudio. A continuación se presentan aquellas relaciones que se consideran importantes:

- a. Los suelos con mayor pH presentan mayor concentración de Pb total, y entre más alta es la concentración total de Pb, mayor es la bioaccesibilidad absoluta en fase gástrica. Sin embargo, esta correlación no se observa con la fracción de HCl, lo cual indica que hay otros factores aparte de la acidez que condicionan la extracción del Pb, como el tiempo de reacción, que en el caso del fraccionamiento fue de 185 h y para la medición de bioaccesibilidad en la fase gástrica solamente de 1 hora; así como la presencia de compuestos orgánicos en la solución que simula el jugo gástrico, que aumentan la solubilidad del plomo. Los aniones de gran tamaño favorecen la solubilidad de un catión grande como es el Pb, ya que aumentan la energía de hidratación (Rochow E. 1981); por ejemplo, el acetato de plomo es soluble.
- b. Los suelos con menor pH presentan mayor CE y las concentraciones geodisponibles (16h) del Pb, Cu, Fe, Mn, Zn y S son más altas, sin embargo, al alcanzar el equilibrio (185 h) los elementos que se solubilizan más, son únicamente el Cu y Fe. Posiblemente el resto de los elementos precipitan como por ejemplo, el sulfato de Pb.
- c. A mayor Eo presentan menor concentración de: As soluble (16 y 185h), As recuperado con NaOH y bioaccesibilidad absoluta en la fracción intestinal (Ruby). Lo cual se explica ya que disminuye la concentración de As(III) que es el más soluble.
- d. El As geodisponible en los suelos está correlacionado con As(III) y As(V) solubles al equilibrio, As extraíble con NaOH y la bioaccesibilidad absoluta de As en la fracción intestinal (1 y 3 h); el As total está correlacionado con la bioaccesibilidad absoluta de As en la fracción gástrica (0.5 y 1 h). El As total está correlacionado negativamente con As bioaccesible en la fase intestinal (0.63 y

0.62). Estos resultados indican que la fracción geodisponible permite inferir la absorción dentro del organismo humano de un suelo contaminado, y la concentración total aporta datos para inferir la solubilidad del As en el estómago pero no en el intestino.

- e. Las concentraciones de Pb total en los suelos están correlacionadas con los valores de Pb soluble al equilibrio, y éstos parámetros, a su vez, con la bioaccesibilidad absoluta en la fracción gástrica (0.5 y 1 h) y con la fracción intestinal (1 y 3 h), aunque para esta última fracción el valor del factor de correlación es bajo (f.c.=0.65).
- f. El Cd total y el Cd geodisponible no están correlacionados con ninguna de las mediciones de las fracciones solubles: Cd soluble al equilibrio, Cd recuperado con HCl, Cd recuperado con NaOH, y bioaccesibilidad en las fases gástrica e intestinal.

Tal y como se observó para el caso de la bioaccesibilidad medida tanto con el método de la NOM-147, y con el método de Ruby, los porcentajes de bioaccesibilidad de los suelos con más bajos contenidos de As total, son más altos que los suelos con altas concentraciones totales. Esto se debe a que la concentración bioaccesible absoluta (mg/kg) de estos suelos es alta en relación al total, ya que posiblemente el tiempo de contacto del suelo con la solución que simula el jugo gástrico, es suficiente para disolver en mayor grado los compuestos de As, mientras que en las muestras con más As total y que contienen compuestos más refractarios, se disuelve proporcionalmente una menor cantidad de este elemento (ver Figura 3.18).

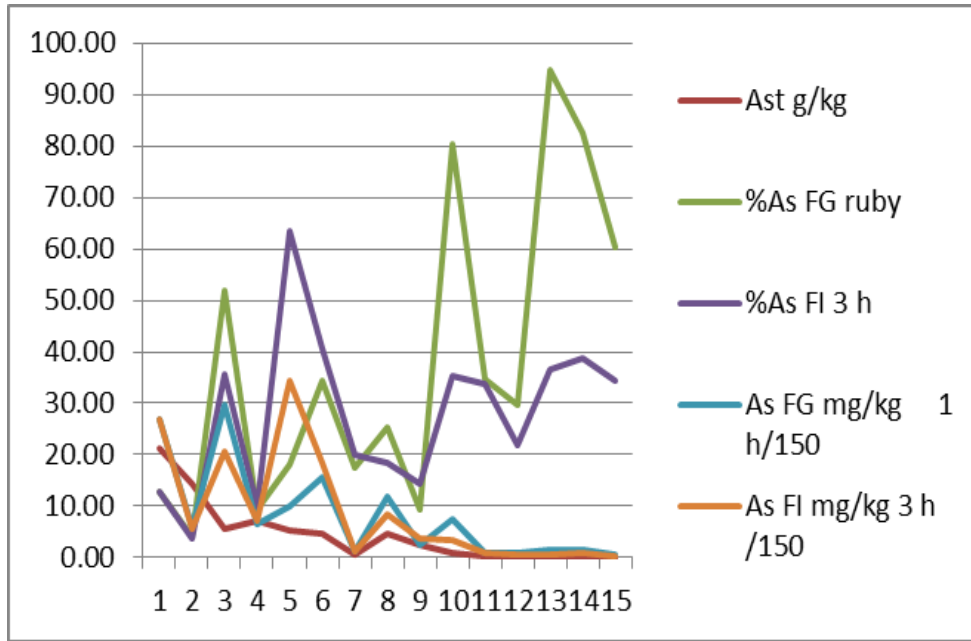


Figura 3.18 Comparación de la concentración total y la bioaccesibilidad absoluta de As (fracciones gástrica e intestinal) determinada con el método de Ruby, con los % de bioaccesibilidad

Como puede observarse en la siguiente Figura (3.19), en la que se presentan los valores totales, bioaccesibilidad absoluta y porcentaje de bioaccesibilidad de As, Cd y Pb, el comportamiento de los tres elementos es similar. Todas las muestras con menores concentraciones totales (muestras 10, 11, 12, 13, 14 y 15), en general presentan altos porcentajes de bioaccesibilidad, ya sea en la fase gástrica como en la fase intestinal. Esto se debe a que en el sitio de estudio, hay suelos con baja contaminación (concentración total) ya que solamente fueron afectados con polvos de las chimeneas, pero en los que el porcentaje de bioaccesibilidad es alto pues estos residuos son relativamente solubles.

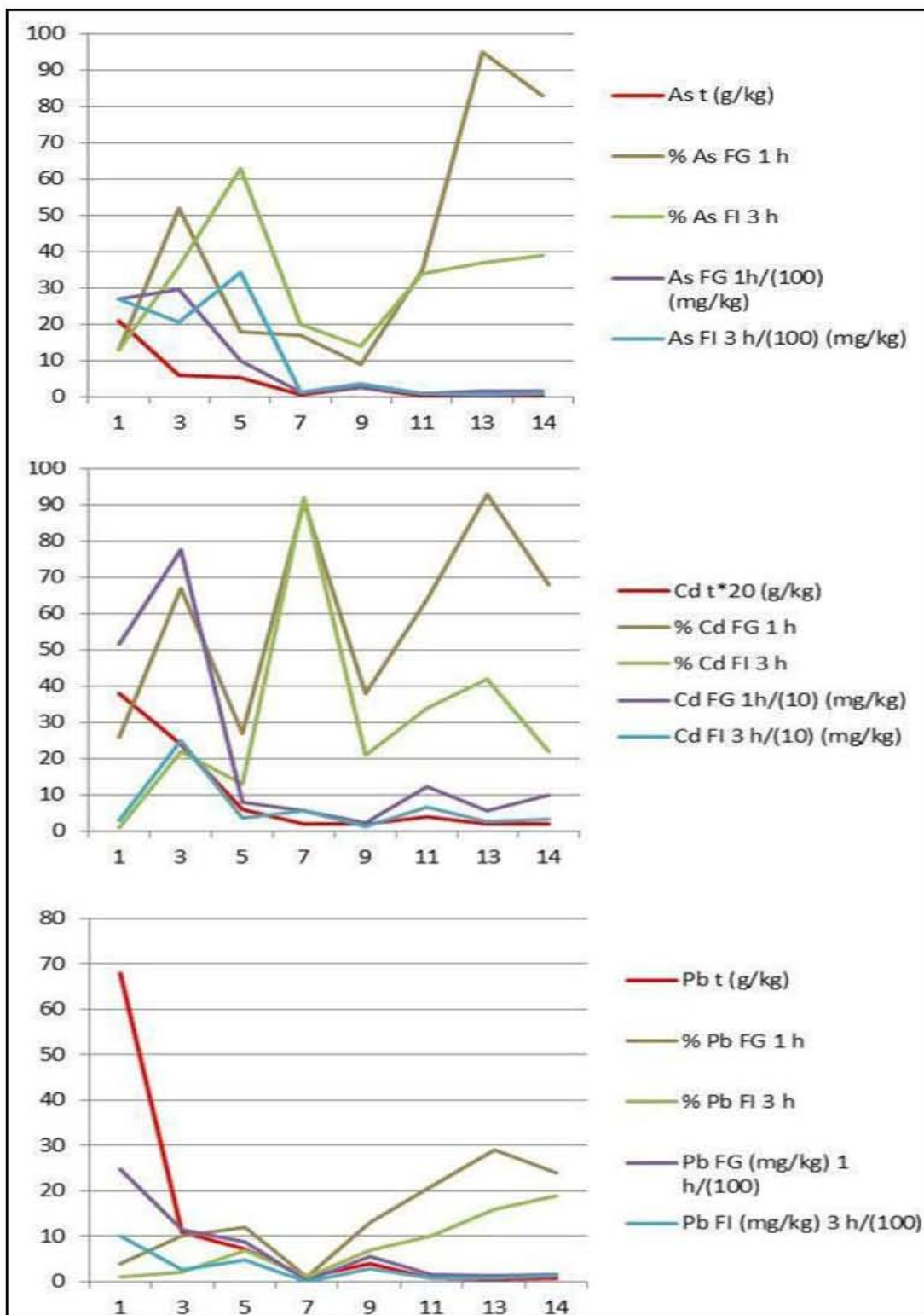


Figura 3.19 Valores de concentración total, bioaccesibilidad absoluta (mg/kg) y porcentajes de bioaccesibilidad para las fases gástrica e intestinal

En el resto de los suelos (muestras 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 15) las concentraciones totales son mucho más altas, ya que están ubicados en la zona de operación industrial donde se depositaban a cielo abierto diferentes residuos, incluyendo escorias que son poco solubles, y al igual que el resto del terreno recibieron polvos de las chimeneas transportados por las corrientes de aire. En consecuencia, la concentración total de EPT en estos suelos es muy alta, pero la soluble que en términos ambientales es muy importante, en porcentaje resulta baja.

Estos resultados son muy importantes, pues para calcular la concentración específica de limpieza de los suelos contaminados se utiliza la ecuación 1 del apartado 5.4.7-2 de la NOM-147, pero su aplicación conlleva un error conceptual grave. El porcentaje de bioaccesibilidad y, por ende, también el valor de bioaccesibilidad (BA) indican el nivel de peligro de la concentración total del suelo que se pretende limpiar; pero en la citada ecuación, que se muestra a continuación, no se incluye la concentración total de los EPT de los suelos del sitio a remediar, sino que se utiliza un valor internacional de referencia que aparece en la Tabla 1 de la NOM-147.

Ecuación 1. $CE_T = \text{concentración específica mg/kg} = CR_T/BA$, en donde,

CR_T = concentración de referencia total mg/kg de la Tabla 1 de la NOM-147, que para el Pb es de 400 mg/kg para uso agrícola/residencial y comercial, y 800 mg/kg para uso industrial.

$BA = \text{Fracción o valor de la bioaccesibilidad} = \text{concentración del extracto } in vitro, \text{ mg/L} \times 0,1 \text{ L} / \text{Concentración en sólido, mg/kg} \times 0,001 \text{ kg} = \% \text{ de bioaccesibilidad } in vitro / 100$

Con el objetivo, de visualizar el error antes señalado, se aplica la ecuación a dos casos extremos:

- Caso A, suelos con concentración total de Pb de 1,500 mg/kg y porcentaje de bioaccesibilidad en la fracción gástrica del 50% ($BA=0.5$)
- Caso B, suelos con concentración total de Pb de 50,000 mg/kg y porcentaje de bioaccesibilidad es del 5% ($BA=0.05$)

En el primer caso hay 750 mg de Pb/kg de suelo que son potencialmente absorbibles por el intestino humano (50 % del total), mientras que en el segundo caso hay más de

tres veces esta cantidad, ya que 2,500 mg de Pb son absorbibles por cada kg de suelo (5% del total). No obstante, cuando se calcula la concentración específica de acuerdo a la ecuación 1 de la NOM-147, se encuentra que entre mayor es la cantidad absoluta bioaccesible (caso B) y mayor es el riesgo a la salud, menor es el valor de limpieza. En el Cuadro 3.15 se presenta los cálculos efectuados para los casos A y B, se observa que para el que contiene los suelos de menor riesgo la concentración específica de remediación del suelo es 800 (mg/kg), mientras que para el más contaminado y que representa mayor riesgo de 8,000 (mg/kg).

Cuadro 3.15 Resultados obtenidos al aplicar la ecuación 1 de la NOM-147 para calcular la concentración específica de remediación de suelos de dos sitios hipotéticos

Caso	Bioaccesibilidad (%)	BA	Concentración Pb total (mg/kg)	Concentración Pb bioaccesible (mg/kg)	Concentración de Pb permitido, para uso de suelo residencial (mg/kg)
A	50	0.5	1,500	750	800
B	5	0.05	50,000	2,500	8,000

Nota: la concentración bioaccesible en (mg/kg) se obtiene del producto de BA por la concentración total. La concentración de Pb permitido para uso de suelo residencial, se obtuvo de la Ec. 1 de la NOM-147

A continuación en el Cuadro 3.16 se presenta un cálculo de la concentración específica de remediación para As, utilizando los datos reales de muestras del sitio de estudio. Se observa que los límites de limpieza en mg/kg (concentración específica) para los suelos que representan mayor riesgo, también son menores y por lo tanto, más permisibles que para la muestra con menor contenido total y menor bioaccesibilidad absoluta.

Cuadro 3.16 Resultados obtenidos al aplicar la ecuación 1 de la NOM-147 para calcular la concentración específica de remediación de los suelos 3 y 14 del sitio de estudio

Muestra	As bioaccesible (%) durante la fase gástrica (1 h)	BA	Concentración As total (mg/kg)	Concentración As bioaccesible (mg/kg)	Concentración de As permitido, para uso de suelo residencial (mg/kg)	Concentración de As permitido, para uso de suelo industrial (mg/kg)
3	52	0.52	5,752	2,991	42	500
14	83	0.83	196	163	27	313

Nota: la concentración bioaccesible en (mg/kg) se obtiene del producto de BA por la concentración total.

Resultados anteriores, se puede concluir que es esencial que se revise la norma y que solamente se utilice el valor de bioaccesibilidad para calcular la concentración específica, aplicando un modelo de riesgo a la salud humana en el cual se considere la concentración total del contaminante en los suelos que se van a remediar; o se utilicen los valores de referencia directamente, sin considerar el porcentaje de bioaccesibilidad del elemento en cuestión.

Otras de las debilidades metodológicas de la NOM-147 que quedaron en evidencia en este estudio son:

- a) La norma solamente contempla la fracción gástrica y no la intestinal, lo cual magnifica el efecto de metales que precipitan en un medio neutro como es el caso del Pb y Cd, y en cambio minimiza la concentración bioaccesible de elementos de frontera, como el As, ya que en la fase intestinal se solubiliza (ver muestras 5 y 6).
- b) La concentración total se cuantifica de acuerdo al método señalado en la norma, mediante una digestión ácida con HNO₃, la cual no destruye los compuestos refractarios que contienen a los EPT, aumentando artificialmente los porcentajes de bioaccesibilidad (muestras 1 y 2). Se requieren aplicar métodos no destructivos como FRX o por vía húmeda, pero más drásticos, como son la digestión total con HF o la fusión alcalina.

4. Conclusiones y recomendaciones

Los suelos del sitio de estudio presentan una gran variabilidad respecto al nivel de contaminación y el comportamiento de los EPT, sin embargo con estos factores se identificaron dos zonas, que corresponden a las muestras de suelos del área industrial que se contaminaron directamente con residuos de las plantas de cobre, plomo y trióxido de arsénico (escorias, jarositas, polvos de chimeneas ricos en trióxido de arsénico y calcinas de plomo); y una segunda zona situada, que fue afectada con polvos provenientes de las chimeneas y en, menor proporción, con las fracciones más finas de los suelos contaminados de la zona industrial.

Los resultados indican que en la mayor parte de los suelos, el As(III) que es el principal componente de los polvos de chimeneas y es la especie más tóxica de arsénico por su alta afinidad con los grupos -SH de las proteínas como por su alta solubilidad; se oxidó a As(V) que es una especie menos tóxica, y que se retiene en mayor proporción en la fase sólida del suelo y sedimentos de los cuerpos de agua, ya sea formando complejos de esfera interna o precipitados.

Los valores absolutos y en porcentaje de bioaccesibilidad determinados por el método de Ruby correspondieron al As de los suelos con mayores concentraciones totales de este elemento, en las cuales se identificó la presencia de As(III).

A pesar de haberse observado valores atípicos, en el caso de arsénico no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre la bioaccesibilidad medida en la fase gástrica y en la intestinal (método de Ruby).

Las concentraciones totales de As correlacionan con la bioaccesibilidad del As en la fase gástrica y, en menor grado, con la fase intestinal; además los valores geodisponibles correlacionan con la bioaccesibilidad medida en la fase intestinal. Por lo tanto, las concentraciones totales junto con la fracción geodisponible permiten, en primera instancia evaluar el riesgo a la salud y determinar que suelos requieren ser estudiados a detalle.

La NOM-147 no incluye la fase intestinal en el método para medir la bioaccesibilidad, que es donde se lleva a cabo la mayor parte de la absorción, especialmente de especies inorgánicas. Por lo tanto, este método magnifica o minimiza la bioaccesibilidad de los elementos potencialmente tóxicos, dependiendo de sus características químicas.

Los ácidos orgánicos que están presentes en el estómago humano y que se utilizan en el caso del método de Ruby, aumentan la solubilidad de los EPT en la fase gástrica, especialmente de los metales blandos como el plomo. Sin embargo, como este método incluye la fase intestinal a pH neutro, al final de este proceso la concentración de As, Cd y Pb es menor que la concentración determinada con el método de la NOM-147.

En resumen, y a pesar de las limitaciones antes señaladas, la bioaccesibilidad conforma un buen trazador para evaluar el riesgo ecológico que representa un suelo contaminado. Junto con los datos de la geodisponibilidad, que es un parámetro específico para evaluar el riesgo para el ambiente abiótico, la bioaccesibilidad puede utilizarse para evaluar en primera instancia el riesgo en mamíferos con sistemas digestivos similares a los humanos. Cabe señalar que la bioaccesibilidad no sustituye los estudios de biodisponibilidad "in vivo", pero dada la complejidad de las pruebas con animales, es un instrumento muy útil para definir los niveles de limpieza de los suelos contaminados, y para establecer controles que eviten el transporte de contaminantes presentes en los suelos.

En el caso del sitio de estudio, dadas las grandes diferencias en la magnitud de la contaminación y de los valores de geodisponibilidad y bioaccesibilidad de los EPT, es necesario evaluar el riesgo por zonas, y aplicar diferentes métodos de remediación en cada una, dependiendo las características de los suelos; y las peculiaridades del elemento de mayor riesgo; y no se recomienda establecer un valor genérico de remediación para todo el terreno, como usualmente se hace.

En los suelos del sitio de estudio, en donde se determinaron los mayores valores de geodisponibilidad y bioaccesibilidad de As, Cd y Pb se recomienda remediar mediante métodos químicos que permitan formar compuestos estables bajo las condiciones

ambientales, con la finalidad de evitar su transporte en medio natural y reducir su bioaccesibilidad. Se aconseja que una vez que se hayan estabilizado los suelos, se midan ambos parámetros adicionalmente a los análisis señalados por la normatividad vigente.

Con base en los resultados obtenidos de este estudio, se recomienda que se revisen los siguientes aspectos de la NOM-147:

- a) Se debe cambiar el procedimiento para calcular la concentración específica de remediación señalada en la NOM-147, proponiendo una nueva ecuación en la cual, se relacione el factor de bioaccesibilidad con la concentración total del elemento contaminante en los suelos del sitio que se quiere remediar; o en su defecto se señale que se debe utilizar un modelo de riesgo aceptado internacionalmente ya que siempre incluyen las concentraciones totales. Este resultado es el más importante de la tesis, pues se demostró que al aplicar la ecuación antes citada de la NOM-147, los límites de limpieza para los suelos con mayor posibilidad de liberar contaminantes, y por lo tanto los más peligrosos, resultaron más permisibles que los suelos que presentaron menores valores bioaccesibilidad absoluta y menor riesgo.

- b) Se debe de modificar el método de digestión señalado en la NOM-147 para cuantificar la concentración total de los EPT, por un tratamiento que destruya todos los minerales presentes incluyendo los refractarios (digestión con HF o fusión alcalina, FRX, etc.), cuando se utilicen estos valores para determinar el porcentaje de bioaccesibilidad. La digestión parcial con HNO_3 en horno de microondas solamente solubiliza los compuestos importantes para el ambiente, por lo que los datos que obtienen pueden resultar menores o iguales a los totales. Cuando los suelos contienen compuestos refractarios, como por ejemplo escorias los porcentajes de bioaccesibilidad de los EPT resultan más altos de lo que en realidad son.

Por último se recomienda evaluar los siguientes aspectos generales sobre los métodos para la determinación de la bioaccesibilidad: a) modificar el equipo de extracción para lograr un control mayor sobre las condiciones de pH y E durante el tiempo de reacción; y b) determinar la pertinencia de utilizar una apertura de filtro de 0.45 μm , el cual es el tamaño recomendado para evaluar la fracción coloidal y soluble del contaminante que se puede transportar en el suelo, pero no necesariamente corresponde a la fracción absorbible en el intestino humano, que es la fracción que se busca cuantificar.

Es importante realizar estudios complementarios para entender con mayor profundidad la química de óxido-reducción del As(III) bajo las condiciones del método, pues no se confirmó que esta especie fuera la más bioaccesible, como se esperaba con base en su solubilidad. Asimismo, se requiere evaluar el efecto de cada reactivo utilizado en el método de Ruby por separado y en conjunto, y de ser posible correlacionar los resultados de la NOM-147 con experimentos "in vivo", pues la omisión de la fase intestinal puede magnificar los resultados

BIBLIOGRAFÍA

Acosta y Asociados Proyecto CEC-01 (2001). Informe Final, Inventario Preliminar de Emisiones Atmosféricas de Mercurio en México, p. 6

Adriano D.C. (2001). Trace Elements in the Terrestrial Environment, segunda edición. Springer-Verlag, New York.

Albores Medina, Arnulfo; Quintanilla Vega, Betzabet; Razo, Luz María del; Cebrián García, Mariano E (1997). Introducción a la toxicología ambiental. Metepec, ECO, p. 247-61.

ASTM D3987-85 (1992). Standard test method for shake extraction of soil waste in water. American Society for Testing Materials, USA.

Baas Becking (1960) en Sparks, D. L. Environmental Soil Chemistry. 2o Ed. Academic Press, pp. 346

Badillo Germán, José Francisco (1985). Cadmio. Curso básico de toxicología ambiental ECO; Instituto Nacional de Investigaciones sobre Recursos Bióticos. Metepec, p. 165-181, 205 - 229

Basta, N. y Gradwohl, R. (2000). Estimation of Cd, Pb, and Zn Bioavailability in Smelter-Contaminated Soils by a Sequential Extraction Procedure. J. of Soils Cont. Vol. 9, No. 2. pp 149-164.

Basta N. T., Foster J. N., Dayton E. A., Rodríguez R. R. y Casteel S. W. (2007). The effect of dosing vehicle on arsenic bioaccessibility in smelter-contaminated soils. J Environ Sci Health A;42:1275–81.

Becas Carrillo Oñativia (2006). Epidemiología del HACRE en la República Argentina. Informe final. Abril, p. 5.

Bello Gutiérrez José, López de Cerain Salsamendi Adela (2001). Fundamentos de ciencia toxicológica, Ediciones Díaz de Santos, p. 64.

Canales Margarita (1999). FISICOQUÍMICA, Volumen 1: Teoría, UNAM, México, p. 174

Carrillo Rivera, Joel, A. Cardona y D. Moss (1996). Importance of the Vertical Component of Groundwater Flow: a Hydrogeochemical Approach in the Valley of San Luis Potosi. Mexico: J. Hydrol.

Castells Xavier Elías (2000). Reciclaje de residuos industriales: aplicación a la fabricación de materiales para la construcción. Ediciones Díaz de Santos, p. 542 y 562.

CETENAL (1973). Carta Edafológica F-14-C-14. Comisión de Estudios del Territorio Nacional, S.P. México

Charlet, L., and Manceau, A. (1993). Structure, formation, and reactivity of hydrous oxide particles: Insights from x-ray absorption spectroscopy. In "Environmental Particles" (J. Buffle and A.P. vanLeeuwen, eds.). Lewis Publishers, Boca Raton, FL. p. 117–164

Coll Hurtado, A.; Sánchez S., M. T. y Morales J. (2001). La Minería en México, Temas selectos de geografía de México. UNAM, p. 15-18

Corey, Germán; Galvao, Luiz Augusto Cassanha (1989). PLOMO, ECO. Serie Vigilancia, 8. Metepec, ECO, p. 95-109

Cortinas de Nava Cristina, Vega Gleason Sylvia (1993). Los residuos peligrosos en México y en el mundo. Instituto Nacional de Ecología, SEDESOL, México, 1ª edición, serie monografías No. 3, p. 48 y 49.

Daniel C. Harris (2001). Análisis Químico Cuantitativo, 2ª edición, Editorial Reverté S.A., p. 598-618.

Davis A., Ruby M. V., Bloom M., Schoof R., Freeman G., Bergstrom P. D. (1996). Mineralogical constraints on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils. Environ. Sci. Technol. Vol. 30, Issue 2, 392-39.

Delgado Wise Raúl y del Pozo Mendoza Rubén (2001). “Minería, Estado y gran capital en México”. Economía e Sociedade, Campinas, (16): 105-114 127.

Diamond GL, Goodrum PE, Felter SP, Ruoff WL (1997). Gastrointestinal absorption of metals. Drug Chem Toxicol 20:345–368.

Draper, H. H. (1992). Evidence for the essentiality of arsenic, nickel and vanadium and their possible nutritional significance. In Advances in Nutritional Research-3, Ed, Plenum Press, New York, New York, p. 157-172.

Drexler J.W. y Brattin W.J. (2007). An in vitro procedure for estimation of lead relative bioavailability: with validation. Hum Ecol Risk Assess;13:383–401.

Dudley, L. M., J. E. McLean, T. H. Furst, and J.J. Jurinak (1991). Sorption of Cd and Cu from an acid mine waste extract by two calcareous soils: column studies. Soil Sci. 151:121-135.

Elwood Madden, M. E.; R. J. Bodnar & J. D. Rimstidt (2004). Jarosite as an indicator of water-limited chemical weathering on Mars”. Nature 431, 821-823 doi: 10.1038/nature02971.

EPA Ground Water Issue (1992). Behavior of metals in soils. Realizado por: Joan E. McLean y Bert E. Bledsoe, Octubre, p. 1- 10.

Epstein, E. (1972). Mineral nutrition of plants: principles and perspectives. Ed. John Wiley and Sons, Inc. UK, p. 412.

Fernández Linares Luis C., Rojas Avelizapa Norma G. (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados, Instituto Mexicano del Petróleo, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, 2006, p. 22-25 y 57-59

Fitz Patrick E.A, (1980). Suelos, su formación, clasificación y distribución, CECSA, México, p. 430.

Ford, R. G.; Scheinost, A. C. y Sparks, D.L. (2001). Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. Advances in agronomy. Volume 74, 2001, p. 41–62

Galvao, Luiz Augusto Cassanha; Corey, Germán (1987). “Serie vigilancia 3, Arsénico”, Metepec, ECO, p 1-7.

Geotimes, American Geophysical Union (1989). U.S. Bureau of Mines. Volumen 34, p. 19

Gil Hernández Ángel (2010). Tratado de Nutrición: Bases Fisiológicas y bioquímicas de la nutrición. Volumen 1, 2ª edición, Ed. Médica Panamericana, España, p. 334.

Gildardo Acosta-Ruiz y Bill Powers (2001). Preliminary Atmospheric Emissions Inventory of Mercury in Mexico. Final Report, Prepared for: Commission for Environmental Cooperation.

Glossary of Soil Science Terms. (1987). Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wi.

González Machín, Diego (2002). Introducción a la toxicología clínica y ambiental. Lima, CEPIS, p.1-37.

Grupo de biogeoquímica ambiental (2009). Elaboración de un mapa regional de valores de fondo de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en suelos de México, CONABIO, Informe Final p. 57.

Grupo de Biogeoquímica ambiental (2012). Identificación del destino del arsénico en el sistema suelo-agua y planteamiento de posibles métodos de remediación del predio de ocupa la planta “Cobre de México”. Informe final, p. 47-86.

Gschwend, P. M. and M. D. Reynolds (1987). Monodisperse ferrous phosphate colloids in an anoxic groundwater plume. *J. of Contaminant Hydrol.* 1:309-327.

Gutiérrez Ruiz. M. (1998). Evaluación de la peligrosidad de las escorias de la planta de San Luis Cobre, S.L.P., Informe técnico, p. 33.

Gutiérrez Ruiz. M. E. (2000). Diagnóstico Ambiental de la Planta Monterrey, N.L., Informe técnico, p. 233.

Gutiérrez Ruiz M.E. (2009). Estudio de los procesos geoquímicos del As en ambientes afectados por actividades minero metalúrgicas y su aplicación para la remediación de sitios contaminados. Universidad Nacional Autónoma de México. Posgrado en ciencias de la tierra.

Gutiérrez Ruiz M.E. y Moreno Turrent M. (1995). Residuos peligrosos en México, SEMARNAT-INE. Primera edición, p. 126.

Gutiérrez-Ruiz Margarita, M. Romero Francisco y González-Hernández Galia (2007). Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 24, núm. 2, p. 170-184

Gutiérrez-Ruiz, M. E., Cenicerós-Gómez A., Luna-González, L., Morales-Manilla, L. M., Romero, F., Martínez-Jardines, L. G., Rosas, H. y J. López Blanco. (2009). Elaboración de un mapa regional de valores de fondo de elementos potencialmente tóxicos (EPT) de México. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geografía. Informe final. SNIBCONABIO proyecto No. GS002. México, D.F.

Guyton, Arthur C. y Hall (1981). In: *Textbook of Medical Physiology*, 6th ed.; W. B. Saunders Co.: Philadelphia, PA, p. 792

Hamel SC, Buckley B, Lioy PJ (1998). Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to solid ratios in synthetic gastric fluid. *Environ Sci Technol* 32:358–362.

Hernández Hernández Lucas, González Pérez Claudio. (2002). Introducción al Análisis Instrumental. Editorial Ariel, p. 120 y 121.

Herrera Carlos H., Bolaños V. Nuria y Lutz C. Giselle (2003). Química de Alimentos: Manual de Laboratorio. Ed. Universidad de Costa Rica, Costa Rica, p. 43.

ISO 11271 (2002). Soil quality - determination of redox potential. Field method.

Jenny Webster y D. Nordstrom (2003). Geothermal Arsenic: The source, transport and fate of arsenic in geothermal systems, en: ARSENIC IN GROUND WATER. Geochemistry and Occurrence. 125, DOI: 10.1007/0-306-47956-7_4

Johnson, R.H., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Jambor, J.L. (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario: *Journal of Contaminant Hydrology*, 41(1-2), 49-80.

Kreppel, H.; Bauman, J. W., Liu, J., y cols. (1993). Induction of metallothionein by arsenics in mice. *Fund Appl. Toxicol.* **20**: 184-189.

LAFQA (Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente), (2003). Diagnóstico Ambiental de la Planta de Cobre San Luis Potosí. Proyecto residuos peligrosos. Grupo México.

La Grega M., Buckingham P. y Evans J. (1996). Gestión de Residuos Tóxicos. Traducción de la primera versión del inglés "Hazardous Waste Management". Editor Antonio García Brage. México.

Lara Cabañas, A.; Gutiérrez, R. M.; Romero F. M. y Rosas H. (2007). Impacto de las pilas portátiles gastadas en el ambiente. *Geos*, Vol. 27, No. 1, p. 67

La Velle J. M.; Poppenga, R.H.; Thacker, B. J.; Giesy, J. P.; Weis, C.; Othoudt, R.; et al.. (1991). Bioavailability of lead in mining waste: an oral intubation study in young swine. *Sci Tech Lett*;3:105–111.

LEGEPA (2012). (Ley general del equilibrio ecológico y la protección al ambiente), p. 63-65

Le Vay David (2008). Anatomía y Fisiología Humana, 2ª edición, Ed. Paidotribo, España, p. 224.

LGPGIR (2003). (Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos), p. 14 y 15.

Lin, Z., (1997). Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfi de mines, Sweden: *Science of the Total Environment*, 198(1), 13-31.
Maekawa, N.; Mikawa, K.; Yaku, H.; Nishina, K.; Obara, (1993). *Acta Anaesthesiol. Scand.* 37, 783-787.

Lin, Z. P. (2000). “Adsorption, desorption, oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process”. *Environmental Geology*, 39, 2029-2034.

Lindsay, W. (1979). *Chemical Equilibria in soils*, John Wiley & Sons, USA, pp. 450

López de Azcona Juan Manuel (1992). Minería iberoamericana: colección de notas biográficas de geógrafos, geólogos. Biografías 1492-1892. Editores Ignacio González Casasnovas, Esther Ruiz de Castañeda. España, p. 262

McGeer J., Henningsen G., Lanno R., Fisher N. y Drexler J. (2004). Issue paper on the bioavailability and accumulation of metals, EPA , p. 7

Marin A, López-González A, Barbas C. (2001). Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound Application to heavy metal study in mud and soils. *Analytical Chemical Act* 442, 305–318.

Martínez Jardines G. (2012). Manejo integral de residuos metalúrgicos a través de su estabilización química y el uso de barreras geoquímicas permeables. Tesis doctoral. Posgrado en ciencias de la tierra.

Mattigod, S. V., G. Sposito, and A. L. (1981). Factors affecting the solubilities of trace metals in soils. In D. E. Baker (Ed.). Chemistry in the soil environment. ASA Special Publication No 40. Amer. Soc. Agronomy, Madison, WI.

McCann Michael (1998). Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, Industrias Manufactureras, Metalurgia y Metalisteria, Gestión editorial Chantal Dufresne, BA, capítulo 82.

McLaren, R.G., Naidu R., Smith J. y Tiller G.K. (1998). Fractionation and distribution of arsenic in soils contaminated by cattle dip. J. Environ. Qual. 27:348–354.

NAP (2000). (National Academy Press) Bioavailability of contaminants in soils and sediments: Processes, tools, and applications. Washington, D.C. www.nap.edu

Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006, Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra, (p. 4-14).

Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales (p. 1-10).

Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. p. 30-50.

Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. (p. 3-64).

Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros, p. 4 – 10.

Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros, p. 4

Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros, p. 4 a 6.

Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros (p.1-6).

NRES 381 (2002). Soil pH and Eh measurement by electrode and a pHmeter. College of Agricultural, Consumer and Environmental Sciences.

Nriagu, J.O. (1988). A silent epidemic of environmental metal poisoning: Environmental Pollution, 50, 139-161.

Nriagu, J.O., (1988). A silent epidemic of environmental metal poisoning: Environmental Pollution, 50, 139-161.

Ochial, E. (1995). Toxicity of heavy metals and biological defense. *Journal of Chemical Education*; 72 (6), 479-484.

Odetti Héctor y Bottani (2006). Introducción a la Química Inorgánica. 3ª edición, ediciones UNL, Argentina, p. 329

Olsen Eugene D. (1990). Métodos ópticos de Análisis. Editorial Reverté, p. 512.

Oomen, A. G.; Hack, A.; Minekus, M.; Zeijdner, E.; Cornelis, C.; Schoeters, G.; Verstraete, W.; Van De Wiele, T.; Wragg, J.; Rompelberg, C. J. M.; Sips, A. J. A. M.; Van Wijnen, J. H. (2002). Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3326-3334.

Osorio Saldívar, Liliana; Tovar Tovar, Araceli; Fortoul van der Goes, Teresa I. (1987). Introducción a la toxicología ambiental. Metepec, ECO, p. 211-26.

Palacios Albert, Lilia América (1997). Introducción a la toxicología ambiental. Metepec, ECO, p.247-254.

Patrick W., Gambrell R., Faulkner S. (1996). Redox measurements of soils en Sparks, D. Methods of soil analysis, Parte 3: Chemical methods. Soil Science Society of America, Madison, Wi.

Prasad R y Power J. F. (1997). Soil Fertility Management for Sustainable Agriculture. CRC Press.

PROFEPA (2000). (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente). Disposiciones y procedimientos para la caracterización y restauración de suelos contaminados: México, D.F., Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Subprocuraduría de Auditoria Ambiental, Dirección General de Emergencias Ambientales, p. 225

PROFEPA (2000). Documento: Disposiciones y Procedimientos para la Caracterización y Restauración de Suelos Contaminados.

Puls, R. W. and H. L. Bohn (1988). Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. Soil Sci. Soc. Am. J. 52:1289-1292.

Puls, R. W., R. M. Powell, D. Clark, and C. J. Eldred (1991). Effect of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite. Water, Air, and Soil Pollution 57-58: 423-430.

Química Ambiental de Suelos (2012). Curso de posgrado en ciencias de la Tierra, UNAM

Ramírez Augusto (2002). Toxicología del cadmio, conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. Universidad Mayor de San Carlos, Lima, Perú, año/vol. 63, número 001, p. 57,

Reglamento de la ley general para la prevención y gestión integral de los residuos (2006). México, p. 3 - 10.

Rocha Castro E. (2000). PRINCIPIOS BÁSICOS DE ESPECTROSCOPIA; Editorial UACH, México (2000), p. 123-203.

Rochow Eugene G. (1981). Química inorgánica descriptiva. Ed Reverté, p. 55

Rodríguez R., Basta N., Casteel S., Pace L. (1999). An In Vitro Gastrointestinal Method to Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and Solid Media. Department of Plant and Soil Sciences, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma 74078. *Environ. Sci. Technol.* 4 (33): 642-649

Roussel, C., Bril, H., Fernandez, A. (2000). Arsenic speciation: Involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes: *Journal of Environmental Quality*, 29(1), 182-188.

Ruby, M. V.; Davis, A.; Schoof, R.; Eberle, S.; Sellstone, C. M. (1996). Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30,422-430.

Ruby, M. V.; Schoof, R.; Brattin, W.; Goldade, M.; Harnois, M.; Casteel, S. W.; Berti, W.; Carpenter, W.; Edwards, D.; Cragi, N. D. y Chappell, W. (1999). Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health. *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, Issue 21, p. 3697-3706.

Ruby, M.W., A. Davis, R. Schoof, S. Eberle, and C.M. Sellstone (1996). Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ. Sci. Technol.* 30(2):422-430.

Sadiq M. (1995). Arsenic Chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations, *Water Air Soil Pollut.* 93,117-136.

Saeed, M. and Fox, R. L (1977). Relations Between Suspension pH and Zinc Solubility in Acid and Calcareous Soils. Soil Science. Volume 124 (4):199-204

SEMARNAT (2001). (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales) Elementos a considerar para integrar las bases de política para la prevención de la contaminación del suelo y su remediación. Preparado por Medina R. José A.; Vallejo A. Sergio A., y Rocha J. María. México, p. 62

SEMARNAT (2003). (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales). Dirección General de Energía y Actividades Extractivas. Subsecretaría de Fomento y Normatividad Ambiental. Investigación documental y evaluación de la información sobre riesgo ecológico generado por suelos contaminados con elementos potencialmente tóxicos. Preparado por CIMA (Consultoría e Investigación en Medio Ambiente S.C.). Octubre, México, D.F.

SEMARNAT (2008). Programa Nacional para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos 2009-2012, Servicios y Publicaciones Grande, S.A. de C.V., p. 35, 36, 75.

Shiowatana, J., McLaren, R. G., Chanmekha, N., Samphao, A. (2001). Heavy Metals in the Environment Fractionation of Arsenic in Soil by a Continuous-Flow Sequential Extraction Method. Journal Environmental Quality, 30, 1940-1949.

Skoog Douglas A., Stanley R. Crouch, Holler James F. (2008). Principios de Análisis Instrumental, sexta edición, Cengage Learning Editores, p.237.

Skoog, D.A. James; Holler F. James (1998). Principios de análisis instrumental. 5° ed., Ed. McGraw-Hill, p. 219-239.

Smith, H. L.; Hollins, G. W.; Booth, I. W. (1993). *J. Pediatr. Gastroent. Nutr.* 1993, 17(2), 201-206.

Soil Science Society of America (1996). Glossary of Soil Science Terms, SSA Book. No.5 part III, USA.

Soil Science Society of América (1997). Glossary of Soil Science Terms, SSSA, USA.

Soto Higinio Jacinto (2006). El petróleo, origen, extracción y transporte. En: Potencial contaminación por cromo en el proceso de refinación del petróleo. Tesis monográfica. Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

Sparks Donald L. (2005). Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces. ELEMENTS v. 1 no. 4 p. 193-197.

Sparks D. L. (2005). Metal and oxyanion sorption on naturally occurring oxide and clay mineral surfaces. In: Grassian V (ed) Environmental Catalysts, Taylor and Francis Books Inc., Boca Raton, FL

Sparks D. L. (2003). Environmental Soil Chemistry. Segunda edición, Editorial Academic Press, Estados Unidos, p. 115 y 116

Sparks, D. L. (1989). Kinetics of Soil Chemical Processes. Academic Press, San Diego, CA.

Sparks, D. L. (1999). Kinetics of reactions in pure and mixed systems. In Soil Physical Chemistry (D. L. Sparks, Ed.), Segunda ed., p. 83–145.

Sparks, D. L., and Suarez, D.L., Eds. (1991). Rates of Soil Chemical Processes, SSSA Spec. Publ. 27. Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, p. 334

Sposito Garrison (1989, 2008). The Chemistry of Soils, Nueva York, Ed. Oxford University Press, p. 3 -13.

Stumm W., Morgan J. (1996). Aquatic Chemistry, equilibrium and rates in natural water. Wiley interscience, New York, U.S.A. (3).

Stumm, W., (1990). "Aquatic Chemical Kinetics." Wiley, New York, p. 480-500

Suess M.J. y Huisman J.W. (1983). Management of Hazardous Waste Policy. Guidelines and Code of Practice. WHO Regional Publication. European Series 14. Copenhagen.

Thermo Electron Corporation, IRIS Intrepid II (2002). Espectrómetro de Emisión de Plasma Acoplado por Inducción, Guía de Seguridad, p.10-15

Traina S., Laparche V. (1999). Contaminant bioavailability in soils, sediments and aquatic environments. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 95, 3365-3371.

Tripathi K.D. (2008). Farmacología en Odontología: Fundamentos, Ed. Panamericana, Argentina, p. 280.

U.S. DDF (2003). (Department of Defense Facilities) Guide for incorporating bioavailability adjustments into human health and ecological risk assessments at US. USA.

U.S. EPA (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I. Human Health Evaluation Manual (Part A). Office of Emergency and Remedial Response U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C. 20450.

U.S. EPA (1994). Guidance manual for the integrated exposure uptake biokinetic model for lead in children. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D.C.

U.S. EPA (1994). Método 3051. Digestión ácida asistida en microondas de sedimentos, lodos, suelos y aceites (Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments Sludges, Soils and Oils).

U.S. EPA (1996). Method 6010B. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. USA.

U.S. EPA (2000). Ecological Soil Screening Level Guidance. DRAFT. U.S. Office of Emergency and Remedial Response 1200 Pennsylvania Avenue, N.W. Washington D.C. 20460.

U.S. EPA (2004). Framework for Inorganic Metals Risk Assessment, Washington, D.C. sección 1.3, p. 43 y 290

U.S. EPA (2007). Método 6200. (United States Environmental Protection Agency). Field portable x-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment, p. 3, 10-30.

Uthus, E.O. y Poellot R. (1992). Effect of methionine deficiency on arsenic deprivation in rats: growth, blood parameters, organ weight/body weight ratios, and tissue trace element concentration. *J. Trace Elem. Exper. Med.* 5:153-164.

Valberg, P. A.; Beck, B. D.; Bowers, T.S.; Keating, J. L.; Bergstrom, P. D. y Boardman, P.D. (1997). Issues in setting health-based cleanup levels for arsenic in soil. *Regulatory toxicology and pharmacology* 26, 219-229.

Van Herreghe S., Swennen R., Cappuyns V., Van Decasteele C. (2002). Chemical associations of heavy metals and metalloids in contaminated soils near former ore treatment plants: a differentiated approach with emphasis on pH stat-leaching. *Physico-Chemical Geology*, K. U. Leuven, Celestijnenlaan, Department of Chemical Engineering, K.U. Leuven, de Croylaan, Belgium. *Journal of Geochemical Exploration* 76:113-138

Vega Gleason, Sylvia. (1985). Toxicología III; aspectos específicos de la toxicología de algunos contaminantes. *ECO, Evaluación Epidemiológica de Riesgos Causados por Agentes Químicos Ambientales*, 6. México, D.F; p. 200,

Villalobos, M; D. G. García-Payne; J. L. López-Zepeda; A. E. Cenicerros-Gómez; M. E. Gutiérrez-Ruiz (2010). Natural Arsenic Attenuation via Metal Arsenate Precipitation in Soils Contaminated with Metallurgical Wastes: I. Wet Chemical and Thermodynamic Evidences. *Aquatic Geochemistry* 16, 2:225-250.

Webster, J.G.; Nordstrom, D.K. (2003). Geothermal Arsenic, *in* Welch, A.H., and Stollenwerk, K.G., eds., Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence: Boston, Kluwer Academic Publishers, p. 101-126.

Weis, C.P.; Henningsen, G. M.; Poppenga, R. H. y Thacker, B. J. (1993). Pharmacokinetics of lead in blood of immature swine following acute oral and intravenous exposure [Abstract] *Toxicologist*;13:175.

Weis, C.P., R.H., Poppenga, B.J. Thacker, and G.M. Henningsen (1994). Design of pharmacokinetic and bioavailability studies of lead in an immature swine model. In: Lead in paint, soil, and dust: health risks, exposure studies, control measures, measurement methods, and quality assurance, ASTM STP 1226, M.E. Beard and S.A. Iske (Eds.). American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 19103-1187

WHO (1992). (World Health Organization) Cadmium. Environmental Aspects, Environmental Health Criteria. Series N° 135. Geneva.

Wragg Joanna; Cave M.; Basta N.; Brandon E.; Casteel S.; Denys S.; Gron C.; Oomen A.; Reimer K.; Tack K.; Van de Wiele T. (2011). An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil, *Sci Total Environ*, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.05.019. Article in press.

Páginas Web

Aminoaciduria. En: <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/003366.htm>

Revisado: 20 de marzo de 2012

CNN-Expansión. Miércoles, 01 de septiembre de 2010. En:

<http://www.cnnexpansion.com/expansion/2010/08/30/la-mineria-recupera-su-brillo>

Revisado: 5 de marzo de 2012

Concepto y origen de los residuos mineros. En:

<http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/YM1.html> Revisado: 7 de junio de 2012

Economía de México. En: <http://cuentame.inegi.org.mx/economia/default.aspx?tema=E>
Revisado: 19 de febrero de 2012

El sector minero en México; diagnóstico, prospectiva y estrategia.
http://cec.itam.mx/docs/Mineria_Mexico.pdf Revisado: 20 de febrero de 2012

Enfisema. En: <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/emphysema.html> Revisado:
20 de marzo de 2012

Fosfaturia. En: <http://salud.doctissimo.es/diccionario-medico/fosfaturia.html> Revisado:
20 de marzo de 2012

Glucosuria. En: <http://www.mapfre.com/salud/es/cinformativo/glucoosaria-renal.shtml>
Revisado: 20 de marzo de 2012

Guidance for Evaluating the Oral Bioavailability of Metals in Soils for Use in Human
Health Risk Assessment. En:
http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/bio_guidance.pdf
Revisado: 20 de marzo de 2011

Guidance for Evaluating the Oral Bioavailability of Metals in Soils for Use in Human
Health Risk Assessment. En:
http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/bio_guidance.pdf
Revisado: 20 de marzo de 2012

Hipofosfatemia. En:
<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/000307.htm> Revisado: 20 de
marzo de 2012

Industria minera, Importancia de la minería en México. En:
http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/16/parte3_12.html Revisado: 12 de marzo
de 2012

Los residuos en la minería mexicana. En:

http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/35/los_residuos.html Revisado: 8 de enero de 2012

Manejo de residuos sólidos en minería. En:

<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd65/15residuos.pdf> Revisado: 19 de febrero de 2012

Minería. En:

<http://cuentame.inegi.org.mx/economia/secundario/mineria/default.aspx?tema=E#>.
Revisado: 19 de febrero de 2012

Neumonitis química. En:

<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/000143.htm> Revisado: 20 de marzo de 2012

Osteoporosis. En: <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/000360.htm>
Revisado: 20 de marzo de 2012

Sarah Penney, Jacob Bell, John Balbus (2009). Estimating the Health Impacts of Coal-Fired Power Plants Receiving International Financing. Environmental Defense Fund. En: http://www.edf.org/sites/default/files/9553_coal-plants-health-impacts.pdf

U.S. EPA (1989). *Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I. Human Health Evaluation Manual (Part A)*. Final. Office of Emergency and Remedial Response U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C. 20450. En: <http://www.eepa.gov/superfund/programs/risk/sagsa/index.htm>.

U.S. EPA (1995). Method 9045C. Soil and Waste pH to Test Methods for Evaluating Solid. En: <http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/9045c.pdf>. Revisado: 6 agosto de 2011.

U.S. EPA (2000). Ecological Soil Screening Level Guidance (Eco-SSL) Guidance and Documents. DRAFT. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Emergency and

Remedial Response. En: <http://www.epa.gov/superfund/risk/ecorisk/index.htm> 1200
Pennsylvania Avenue, N.W. Washington D.C. 20460.

<http://geologia.unsl.edu.ar/~geo/materias/ExplorRecNat/documentos/teorias/tema1.pdf>

Lista de Cuadros del Apéndice Analítico

Cuadro A.1 Prueba t de Student para dos muestras suponiendo varianzas iguales en la fase gástrica e intestinal del método de Ruby

Cuadro A.2 Comparación de las condiciones de los métodos de bioaccesibilidad utilizados en el estudio: NOM-147 y Ruby

Cuadro A.3 Valores de tendencia central de las concentraciones de EPT de los Grupos 1, 2 y 3

Cuadro A.4 Coeficientes de correlación de todos los parámetros medidos en el estudio

Cuadro A.7 Controles de calidad de las digestiones en malla # 60 mediante ICP-AES

Cuadro A.6 Control de calidad en las pruebas de caracterización

Cuadro A.5 “*Repetibilidad*” en las pruebas de caracterización

Cuadro A.8 Controles de calidad en las digestiones de malla # 60 que se analizaron en AA-flama

Cuadro A.9 Parámetros estadísticos de los análisis realizados en digestiones de malla # 60 en ICP-AES y AA-flama (continuación)

Cuadro A.10 “*Repetibilidad*” en las pruebas de bioaccesibilidad por el método de la NOM-147

Cuadro A.11 Controles de calidad en a prueba de bioaccesibilidad por el método de la NOM-147

Cuadro A.12 “*Repetibilidad*” en bioaccesibilidad por el método de Ruby

Cuadro A.13 Controles de calidad en la prueba de bioaccesibilidad por el método de Ruby (continuación)

Apéndice analítico

A.1 Fundamento de las técnicas analíticas

Espectroscopia atómica

La técnica de espectroscopia atómica se basa en la descomposición de una muestra en átomos (atomización) mediante una llama, un horno calentado eléctricamente o un plasma²¹. La sensibilidad analítica y el grado de interferencia dependen de cómo se hace la atomización. La cantidad de un elemento que hay en la muestra se determina por absorción o emisión de la radiación visible o ultravioleta de sus átomos en estado gaseoso. Las muestras se vaporizan de 2000 a 6000 K, y la concentración de átomos se determina midiendo la absorción o la emisión a longitudes de onda características de cada elemento (Harris, 2001).

Espectrofotometría de absorción atómica

Los instrumentos para espectrometría de absorción atómica constan de una fuente de radiación, un soporte de muestra, un selector de longitud de onda, un detector y un procesador de señal y lectura (Skoog, 2008).

Las muestras se vaporizan y se convierten en átomos libres (atomización), lo cual se obtiene mediante una llama producida por la combinación de un combustible y un oxidante, (generalmente acetileno y aire), hasta alcanzar una temperatura de 2400 a 2700 K. Sobre el vapor atómico originado se hace incidir radiación electromagnética que será absorbida parcialmente por el analito (Hernández *et al.*, 2002).

²¹ Un plasma es un gas muy caliente formado por iones y electrones libres

La absorción atómica es el proceso que ocurre cuando átomos de un elemento en estado fundamental absorben energía radiante a una longitud de onda característica, lo cual se refleja con líneas de resonancia en su espectro por las transiciones a niveles energéticos superiores. La cantidad de radiación absorbida aumenta según el número de átomos presentes en el elemento muestra (Hernández, *et al.*, 2002). Dicha cantidad de radiación absorbida (fotones), está determinada por la ley de Beer, que relaciona la pérdida de energía en la fuente de radiación, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos que absorben dicha energía (Rocha, 2000).

La técnica permite determinar al menos 70 elementos, es selectiva, fácil de manipular, y se requiere una mínima cantidad de muestra (Hernández, *et al.*, 2002).

Las interferencias en espectroscopia de absorción atómica son de dos tipos: espectrales y químicas. Las interferencias espectrales surgen cuando la absorción o emisión de una especie se traslapa o está muy cerca de la absorción o emisión del analito, por consiguiente se vuelve imposible la resolución mediante el monocromador. Las interferencias químicas resultan de varios procesos químicos durante la atomización y por lo tanto alteran la absorción del analito (Skoog, 2008).

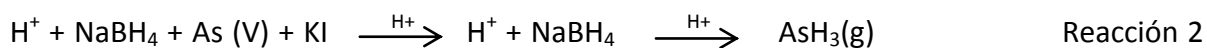
Generador de hidruros acoplado a absorción atómica (AA-GH)

Es un método de absorción atómica en el cual se detecta el hidruro del elemento en estado gaseoso. El hidruro se genera utilizando un reactor en el cual se introduce la muestra con un flujo de borohidruro de sodio (NaBH_4 catalizador) y ácido HCl (agente reductor).

Describir cómo se forma el As (III)

En el caso de la especiación de arsénico, las reacciones de reducción que presentan las especies inorgánicas As (III) (Reacción 1) y As (V) (Reacción 2) con el NaBH₄, para la formación de arsina tienen diferentes cinéticas, entonces se podrá hacer el análisis de especiación de As (III) y As (V).

Reacciones



Cuando se forma la arsina (hidruro en estado gaseoso) se separa espontáneamente de la solución y es transportado por un gas portador hasta una celda de cuarzo, ahí se calienta y se produce la atomización (separar las moléculas en átomos). Sin embargo, la celda de cuarzo se encuentra en el paso óptico de la radiación que es emitida por la lámpara de cátodo hueco (lámpara que emite la energía necesaria para excitar los electrones del átomo), posteriormente se obtiene el espectro de absorción del elemento que es proporcional a la concentración del analito.

Entre las ventajas de este método se encuentran que separa el analito de la matriz química, por lo cual se elimina el efecto de interferencia de matriz (aquellas que no formen hidruros gaseosos) en el proceso de atomización y que disminuyen la absorción de fondo; es un método más eficiente de atomización de los elementos. En el caso de arsénico, el método presenta interferencias analíticas con cromo, cobalto, cobre, mercurio, molibdeno, níquel y plata (método EPA 7060A).

Espectroscopia de emisión atómica (EEA)

En emisión atómica, las muestras se atomizan por la acción de un plasma, al ser la temperatura tan elevada, las colisiones de átomos permiten que los electrones alcancen estados electrónicos excitados, desde donde se pueden emitir fotones espontáneamente al volver a su estado fundamental. La intensidad de emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra (Harris, 2001).

Plasma acoplado por inducción (ICP)

La espectrometría de emisión por plasma acoplado por inducción, es una técnica que se emplea en la determinación de metales, semi-metales y algunos no metales por espectroscopia atómica de emisión. El plasma acoplado por inducción es una descarga eléctrica formada en una corriente de gas argón que fluye a través de una serie de tubos concéntricos de cuarzo rodeados por una bobina. Esta bobina está conectada a un generador de radiofrecuencia relativamente potente, el cual mediante un campo electromagnético de radiofrecuencia (RF), acelera los electrones y chocan con los átomos de argón para crear más iones y electrones de argón, este proceso continúa hasta que el gas está altamente ionizado (Thermo ELECTRON CORPORATION, 2002).

El ICP alcanza una temperatura superior a los 10 000 K, que es superior a la temperatura de las llamas ordinarias de combustión. Su elevada temperatura, su estabilidad y su entorno químico inerte del Ar, eliminan gran parte de las interferencias que se encuentran en llamas de combustión. Los plasmas se usan casi exclusivamente en emisión, porque la temperatura es tan alta que puede excitar a la mayoría de los átomos de los distintos elementos. La temperatura determina el grado en que se atomiza una muestra, lo cual afecta la magnitud de la señal observada (Harris, 2001).

Para analizar una muestra por ICP se requiere:

- Preparación de la muestra
- Nebulización. El líquido es convertido a aerosol.
- Volatilización. El agua es evaporada, los sólidos y líquidos remanentes son convertidos a gases
- Atomización. Se rompen las uniones en la fase gaseosa, quedan solamente átomos, es muy importante la temperatura del plasma y el ambiente químico inerte
- Excitación /emisión. Los átomos ganan energía de las colisiones y emiten luz de longitud de onda específica)
- Finalmente la separación/detección. La dispersión de luz es medida cuantitativamente (Skoog, *et al.*, 1998).

Las ventajas del plasma acoplado por inducción son: el plasma de Ar elimina muchas interferencias²² habituales; la temperatura del plasma es dos veces mayor que una llama convencional; el tiempo de residencia en la llama también es dos veces mayor que en el plasma (por lo tanto, la atomización del analito es más completa y la señal es mayor); la formación de óxidos e hidróxidos de analito es despreciable; las curvas de calibración son lineales por encima de 5 órdenes de magnitud, en las llamas y hornos el intervalo lineal cubre aprox. dos órdenes de magnitud, por último los instrumentos de ICP pueden determinar varios elementos simultáneamente (Harris, 2001).

²² Una interferencia es cualquier efecto que cambia la señal manteniendo invariable la concentración del analito

Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X

Cuando una muestra es irradiada con rayos X, la fuente de rayos X puede ser dispersada o absorbida por los átomos en la muestra, éste último proceso se conoce como efecto fotoeléctrico. Cuando un átomo absorbe la fuente de rayos X, la radiación incidente desaloja los electrones de las capas más internas y crea espacios vacantes. Los espacios vacantes son llenados por electrones de las capas más externas. A medida que los electrones caen en cascada a llenar los espacios vacantes emiten energía, el reordenamiento de los electrones da como resultado la emisión de rayos X característico de cada elemento, esta emisión es llamada fluorescencia de rayos X (Método EPA 6200, 2007).

El análisis cualitativo se basa en la medición de la longitud de onda de las líneas emitidas, y el análisis cuantitativo elemental se realiza midiendo las intensidades de las líneas emitidas (Olsen, 1990). Las ventajas del método son su simplicidad y especificidad. La simplicidad se debe a que los resultados son relativamente independientes del estado físico de la muestra, por lo que no se requiere ninguna preparación especial de la muestra. La especificidad se debida a que los rayos X emitidos son característicos del elemento que los emite, además el método es no destructivo. La mayor limitación radica en que el método solo es adecuado para elementos de número atómico entre el 22 (titanio) y el 55 (cesio), sin embargo se requieren condiciones especiales para analizar elementos que no se encuentren en este rango (Olsen, 1990).

A.2 Datos relacionados con el control de calidad analítico y el análisis de resultados

Este apartado contiene la información estadística relevante sobre los análisis realizados en el estudio, así como ecuaciones utilizadas y otros parámetros. En el cuadro A.1 se muestra que el valor absoluto del estadístico de la prueba de “t” es

1.18, y menor que el valor crítico a una y dos colas (1.69 y 2.03). Por lo tanto no hay evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula, las concentraciones medias de cada fase no presentan diferencia estadística significativa el 95% de confianza). Por otro lado, la probabilidad de que el valor observado de T (estadístico T) sea menor que el valor límite de t, es 0.12 a una cola y 0.25 a 2 colas, las probabilidades son mayores a 0.05 por lo tanto las fases gástrica e intestinal no difieren significativamente al 95% de confianza.

Cuadro A.1 Prueba t de Student para dos muestras suponiendo varianzas iguales en la fase gástrica e intestinal del método de Ruby

	<i>% As bio FG 60 min</i>	<i>% As bio FI 3 h</i>
Media	35.63	27.05
Varianza	742.98	206.93
Observaciones	18.00	18.00
Varianza agrupada	474.95	
Diferencia hipotética de las medias	0.00	
Grados de libertad	34.00	
Estadístico t	1.18	
P(T<=t) una cola	0.12	
Valor crítico de t (una cola)	1.69	
P(T<=t) dos colas	0.25	
Valor crítico de t (dos colas)	2.03	

En el Cuadro A.2 se comparan las condiciones de los métodos de bioaccesibilidad utilizados en el estudio, que fueron el señalado en la NOM-147 y el desarrollado por Ruby *et al.*, 1996.

Cuadro A.2 Comparación de las condiciones de los métodos de bioaccesibilidad utilizados en el estudio: NOM-147 y Ruby

Parámetro	Método según NOM-147-SEMARNAT/SSA	Método según Ruby M. V., A. Davis, et al. (1996)
Etapas de absorción gastrointestinal	Gástrica (estomacal)	Gástrica e intestinal
Tiempo de incubación total	1 hora	Gástrica 1 hora Intestinal 3 horas
Temperatura de baño de agua	37 °C	37 °C
pH	1.5	Etapa gástrica: pH 2.0 Etapa intestinal: pH 7.0
Reactivos	Glicina HCl	Etapa gástrica: pepsina, citrato de sodio, ácido málico, ácido acético, ácido láctico y HCl. Etapa intestinal: sales biliares y pancreatina, NaHCO ₃ .
Atmósfera	Abierta (oxidante)	Inerte (Ar)
Agitación	orbital	Magnética y por flujo de Ar

Explicación de cálculos en bioaccesibilidad

Las lecturas de las extracciones se obtuvieron en mg/L la cual se transformó a mg/kg para calcular el porcentaje bioaccesible con respecto a la concentración total de las digestiones malla 60. Se tomaron dos extractos para cada etapa del método de Ruby (etapa gástrica e intestinal), en la fase gástrica se tomaron extractos independientes al tiempo de 0.5 hora y 1 hora, para la etapa intestinal se tomaron extractos independientes al tiempo de 1 hora y 3 horas.

Memoria de cálculo

$$concentración_{bioaccesible} \left(\frac{mgelemento}{Kgsuelo} \right) = \left(X \frac{mgelementoextracto}{Lsolución} \right) \left(\frac{0.1Lsolución}{1x10^{-3}Kgsuelo} \right)$$

$$(\%bioaccesible) = \left(\frac{concentración_{bioaccesible} \left(\frac{mg}{kg} \right) x 100}{concentración_{total} \left(\frac{mg}{kg} \right)} \right)$$

Cuadro A.3 Valores de tendencia central de las concentraciones de EPT de los Grupos 1, 2 y 3

Elemento	GRUPO								
	media			mediana			Desviación estándar		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Arsénico	9,705	1,665	392	6,450	649	260.5	6,032	1740	328
Plomo	17,418	2,791	2,049	7,243	871	641.5	22,663	2884	2738
Cadmio	662	178	252	272	62	113.5	673	178	300
Níquel	521	<16	<16	521	<16	<16	228	N.A.	N.A.
Plata	<30	<30	<30	<30	<30	<30	N.A.	N.A.	N.A.
Talio	<10	<10	<10	<10	<10	<10	N.A.	N.A.	N.A.
Vanadio	46	35	34	38	38	35.5	28	11	5

Cuadro A.4 Coeficientes de correlación de los parámetros medidos en el estudio

<i>Parámetro</i>	<i>pH</i>	<i>C.E. (mS/cm)</i>	<i>Eh (mV)</i>	<i>pE</i>	<i>As t</i>	<i>Cd t</i>	<i>Pb t</i>	<i>Al t</i>	<i>Ca t</i>	<i>Cu t</i>	<i>Fe t</i>	<i>Mg t</i>	<i>Mn t</i>	<i>Zn t</i>	<i>S t</i>	<i>sulfato</i>
As geo	-0.13	0.02	-0.58	-0.58	0.19	-0.16	-0.05	-0.22	-0.02	-0.19	-0.04	-0.32	-0.22	-0.16	-0.02	0.01
Cd geo	-0.55	0.89	0.53	0.53	0.35	0.23	0.00	-0.63	0.33	0.14	0.61	0.24	0.18	0.52	0.78	0.83
Pb geo	-0.74	0.81	0.45	0.45	0.62	0.06	0.20	-0.70	0.40	0.07	0.54	-0.18	-0.10	0.65	0.93	0.89
Al geo	-0.09	0.12	0.28	0.28	-0.25	-0.43	-0.33	0.32	-0.14	-0.34	-0.28	-0.26	-0.14	-0.01	0.18	0.23
Ca geo	-0.56	0.99	0.53	0.53	0.48	0.13	0.03	-0.64	0.64	0.06	0.55	0.17	-0.05	0.53	0.91	0.96
Cu geo	-0.75	0.94	0.63	0.63	0.46	-0.06	-0.01	-0.65	0.45	-0.08	0.43	-0.13	-0.08	0.58	0.96	0.99
Fe geo	-0.72	0.93	0.63	0.63	0.44	-0.08	-0.02	-0.62	0.46	-0.09	0.41	-0.14	-0.07	0.59	0.95	0.98
Mn geo	-0.81	0.92	0.60	0.60	0.45	-0.11	-0.05	-0.70	0.41	-0.13	0.38	-0.22	-0.07	0.54	0.93	0.97
Zn geo	-0.74	0.94	0.64	0.64	0.44	-0.06	-0.02	-0.64	0.45	-0.09	0.43	-0.14	-0.04	0.60	0.96	0.99
S geo	-0.68	0.98	0.61	0.61	0.46	0.02	-0.01	-0.66	0.52	-0.02	0.49	0.01	-0.05	0.58	0.96	1.00
Mg geo	-0.58	0.90	0.38	0.38	0.43	0.04	-0.05	-0.66	0.43	0.00	0.42	0.08	-0.09	0.36	0.79	0.85
As (III)	-0.54	0.34	-0.20	-0.20	0.30	-0.16	-0.05	-0.52	0.01	-0.18	0.16	-0.38	-0.17	0.13	0.30	0.34
As (V)	0.20	-0.14	-0.65	-0.65	0.14	-0.08	0.02	0.00	0.01	-0.09	-0.13	-0.17	-0.19	-0.30	-0.17	-0.17
As total	-0.26	0.15	-0.49	-0.49	0.28	-0.15	-0.02	-0.35	0.01	-0.17	0.03	-0.35	-0.22	-0.07	0.11	0.14
Ca agua	-0.60	0.99	0.53	0.53	0.48	0.11	0.02	-0.63	0.54	0.06	0.55	0.15	-0.07	0.56	0.94	0.98
Cu agua	-0.79	0.94	0.60	0.60	0.48	-0.06	0.00	-0.70	0.43	-0.07	0.43	-0.15	-0.09	0.57	0.95	0.98

Cuadro A.4. Coeficientes de correlación de todos los parámetros medidos en el estudio (continuación)

<i>Parámetro</i>	<i>pH</i>	<i>C.E. (mS/cm)</i>	<i>Eh (mV)</i>	<i>pE</i>	<i>As t</i>	<i>Cd t</i>	<i>Pb t</i>	<i>Al t</i>	<i>Ca t</i>	<i>Cu t</i>	<i>Fe t</i>	<i>Mg t</i>	<i>Mn t</i>	<i>Zn t</i>	<i>S t</i>	<i>sulfato</i>
Fe agua	-0.72	0.93	0.63	0.63	0.45	-0.07	-0.02	-0.62	0.46	-0.09	0.41	-0.14	-0.07	0.59	0.96	0.98
Mn agua	-0.86	0.84	0.48	0.48	0.43	-0.17	-0.08	-0.76	0.3	-0.19	0.31	-0.33	-0.08	0.43	0.82	0.87
Pb agua	-0.25	0.38	0.24	0.24	0.78	0.71	0.77	-0.64	0.42	0.66	0.82	0.11	0.37	0.74	0.62	0.42
Na agua	-0.1	0.47	0.04	0.04	0.17	0.31	-0.01	-0.26	0.1	0.29	0.42	0.61	-0.12	0.05	0.28	0.33
As (NaOH)	-0.14	-0.15	-0.58	-0.58	0.29	-0.01	0.15	-0.33	-0.14	0.02	-0.01	-0.27	-0.21	-0.25	-0.15	-0.18
Cu (NaOH)	0.48	-0.37	-0.42	-0.42	0.47	0.63	0.76	-0.03	0.28	0.63	0.38	0.26	0.1	0.17	-0.13	-0.35
Fe (NaOH)	-0.04	-0.36	-0.19	-0.19	-0.31	-0.4	-0.24	0.41	-0.38	-0.31	-0.41	-0.42	-0.22	-0.54	-0.33	-0.3
As (HCl)	-0.7	0.86	0.29	0.29	0.72	0.14	0.24	-0.83	0.51	0.14	0.58	-0.07	-0.2	0.52	0.9	0.87

Cuadro A.4. Coeficientes de correlación de todos los parámetros medidos en el estudio (continuación)

<i>Parámetro</i>	<i>pH</i>	<i>C.E. (mS/cm)</i>	<i>Eh (mV)</i>	<i>pE</i>	<i>As t</i>	<i>Cd t</i>	<i>Pb t</i>	<i>Al t</i>	<i>Ca t</i>	<i>Cu t</i>	<i>Fe t</i>	<i>Mg t</i>	<i>Mn t</i>	<i>Zn t</i>	<i>S t</i>	<i>sulfato</i>
Cu (HCl)	0.26	0.09	-0.25	-0.25	0.56	0.86	0.69	-0.24	0.24	0.89	0.72	0.79	-0.12	0.21	0.16	-0.01
Fe (HCl)	-0.64	0.91	0.42	0.42	0.72	0.28	0.31	-0.79	0.53	0.28	0.71	0.10	-0.13	0.65	0.97	0.92
Mn (HCl)	0.24	-0.12	0.06	0.06	-0.27	-0.08	-0.18	0.06	-0.07	-0.18	-0.15	-0.19	0.40	0.19	-0.12	-0.08
Pb (HCl)	-0.41	0.69	-0.05	-0.05	0.79	0.42	0.41	-0.78	0.54	0.40	0.71	0.24	-0.27	0.38	0.70	0.64
Ca (HCl)	-0.19	0.70	0.32	0.32	0.48	0.24	0.20	-0.48	0.97	0.13	0.42	0.26	-0.09	0.40	0.65	0.66
Mg (HCl)	0.09	0.58	0.03	0.03	0.50	0.58	0.34	-0.34	0.63	0.52	0.64	0.81	-0.09	0.38	0.48	0.45
Al (HCl)	0.63	-0.63	-0.68	-0.68	-0.58	-0.32	-0.37	0.77	-0.43	-0.33	-0.58	-0.01	-0.06	-0.61	-0.76	-0.67
Na (HCl)	-0.28	-0.14	-0.32	-0.32	0.29	-0.08	0.17	-0.42	-0.08	-0.04	-0.06	-0.49	-0.13	-0.07	-0.05	-0.11
Cd Ruby FG 1 h (ppm)	0.28	0.20	-0.06	-0.06	0.38	0.85	0.51	-0.29	0.37	0.72	0.72	0.74	0.37	0.34	0.15	0.06
Cd Ruby FI 1 h (ppm)	0.25	0.10	-0.05	-0.05	-0.08	0.46	0.02	-0.07	-0.04	0.32	0.35	0.57	0.43	0.08	-0.10	-0.05
Cd Ruby FI 3 h (ppm)	0.26	0.10	-0.03	-0.03	-0.10	0.45	0.01	-0.03	-0.04	0.32	0.34	0.59	0.39	0.06	-0.10	-0.05
Cd Ruby FG 0.5 h (%)	0.11	-0.08	0.43	0.43	-0.63	-0.38	-0.50	0.55	-0.20	-0.35	-0.49	0.02	0.05	-0.25	-0.20	-0.08
Cd Ruby FG 1 h (%)	0.09	-0.08	0.43	0.43	-0.63	-0.38	-0.50	0.53	-0.22	-0.35	-0.49	0.00	0.05	-0.27	-0.21	-0.09
Cd Ruby FI 1 h (%)	-0.10	-0.36	0.24	0.24	-0.62	-0.53	-0.47	0.46	-0.57	-0.41	-0.66	-0.32	-0.16	-0.56	-0.42	-0.34
Cd Ruby FI 3 h (%)	-0.07	-0.32	0.30	0.30	-0.59	-0.43	-0.42	0.44	-0.50	-0.34	-0.56	-0.24	-0.11	-0.47	-0.38	-0.31
Pb Ruby FG 0.5 h (ppm)	0.34	-0.07	-0.42	-0.42	0.60	0.92	0.80	-0.32	0.32	0.82	0.74	0.51	0.32	0.29	0.03	-0.15
Pb Ruby FG 1 h (ppm)	0.34	-0.10	-0.40	-0.40	0.61	0.89	0.81	-0.33	0.38	0.79	0.70	0.43	0.33	0.29	0.02	-0.17
Pb Ruby FI 1 h (ppm)	0.34	-0.20	-0.51	-0.51	0.59	0.75	0.80	-0.21	0.17	0.71	0.59	0.24	0.25	0.27	0.00	-0.21
Pb Ruby FI 3 h (ppm)	0.36	-0.21	-0.53	-0.53	0.47	0.64	0.65	-0.14	0.10	0.57	0.49	0.18	0.30	0.22	-0.06	-0.22
Pb Ruby FG 0.5 h (%)	0.65	-0.38	-0.28	-0.28	-0.53	-0.21	-0.33	0.66	-0.28	-0.27	-0.37	0.17	0.26	0.01	-0.43	-0.36
Pb Ruby FG 1 h (%)	0.70	-0.44	-0.32	-0.32	-0.59	-0.24	-0.37	0.70	-0.27	-0.33	-0.44	0.06	0.35	-0.07	-0.51	-0.43
Pb Ruby FI 1 h (%)	0.64	-0.44	-0.38	-0.38	-0.50	-0.30	-0.31	0.71	-0.38	-0.31	-0.45	-0.02	0.17	-0.05	-0.42	-0.38

Pb Ruby FI 3 h (%)	0.60	-0.42	-0.34	-0.34	-0.48	-0.30	-0.31	0.67	-0.37	-0.32	-0.43	0.00	0.17	0.02	-0.40	-0.36
As NOM-147 (ppm)	0.04	0.15	-0.21	-0.21	0.92	0.87	0.98	-0.49	0.50	0.91	0.82	0.43	-0.11	0.42	0.40	0.14
As NOM-147 (%)	0.72	-0.16	-0.32	-0.32	0.22	0.70	0.50	0.12	0.31	0.58	0.43	0.67	0.37	0.37	-0.10	-0.22
Cd NOM-147 (ppm)	0.30	0.05	-0.22	-0.22	0.66	0.99	0.86	-0.31	0.42	0.96	0.81	0.72	0.12	0.34	0.17	-0.04
Cd NOM-147 (%)	0.57	-0.12	-0.14	-0.14	0.04	0.49	0.27	0.20	0.30	0.43	0.17	0.62	0.06	-0.02	-0.17	-0.22
Pb NOM-147 (ppm)	0.22	-0.09	-0.27	-0.27	0.77	0.90	0.99	-0.32	0.36	0.94	0.73	0.45	0.02	0.35	0.17	-0.10
Pb NOM-147 (%)	0.90	-0.43	-0.43	-0.43	-0.19	0.37	0.16	0.49	0.04	0.27	0.04	0.53	0.35	0.08	-0.42	-0.47

Cuadro A.4. Coeficientes de correlación de todos los parámetros medidos en el estudio (continuación)

<i>Parámetro</i>	<i>As geo</i>	<i>Cd geo</i>	<i>Pb geo</i>	<i>Al geo</i>	<i>Ca geo</i>	<i>Cu geo</i>	<i>Fe geo</i>	<i>Mn geo</i>	<i>Zn geo</i>	<i>S geo</i>	<i>Mg geo</i>	<i>As (III)</i>	<i>As (V)</i>	<i>As total</i>	<i>Ca agua</i>
As geo	1.00														
Cd geo	-0.09	1.00													
Pb geo	0.16	0.63	1.00												
Al geo	-0.32	-0.01	0.22	1.00											
Ca geo	0.01	0.88	0.78	0.10	1.00										
Cu geo	0.03	0.77	0.93	0.27	0.91	1.00									
Fe geo	0.02	0.74	0.93	0.31	0.90	1.00	1.00								
Mn geo	0.13	0.75	0.92	0.21	0.89	0.99	0.98	1.00							
Zn geo	0.02	0.77	0.92	0.28	0.91	1.00	1.00	0.98	1.00						
S geo	0.01	0.85	0.88	0.21	0.97	0.98	0.98	0.96	0.98	1.00					
Mg geo	0.13	0.81	0.68	0.12	0.88	0.81	0.79	0.83	0.80	0.86	1.00				
As (III)	0.80	0.24	0.51	-0.11	0.28	0.37	0.35	0.48	0.36	0.34	0.43	1.00			
As (V)	0.82	-0.25	-0.11	-0.36	-0.12	-0.16	-0.16	-0.09	-0.16	-0.17	-0.01	0.34	1.00		
As total	0.98	0.02	0.28	-0.27	0.12	0.16	0.15	0.27	0.15	0.13	0.28	0.86	0.78	1.00	

Ca agua	0.00	0.90	0.82	0.17	0.99	0.94	0.93	0.91	0.94	0.98	0.90	0.31	-0.14	0.13	1.00
Cu agua	0.09	0.77	0.93	0.23	0.90	1.00	0.99	1.00	0.99	0.97	0.83	0.44	-0.13	0.23	0.93
Fe agua	0.02	0.75	0.93	0.30	0.91	1.00	1.00	0.98	1.00	0.98	0.79	0.35	-0.15	0.15	0.93
Mn agua	0.29	0.68	0.85	0.12	0.78	0.90	0.88	0.96	0.89	0.87	0.85	0.64	0.02	0.44	0.82
Pb agua	-0.18	0.38	0.57	-0.12	0.39	0.43	0.44	0.40	0.45	0.42	0.27	0.01	-0.18	-0.09	0.40
Na agua	-0.07	0.69	0.08	-0.14	0.47	0.21	0.18	0.20	0.20	0.36	0.57	0.09	-0.14	-0.01	0.49
As (NaOH)	0.79	-0.22	0.02	-0.40	-0.19	-0.16	-0.18	-0.03	-0.18	-0.18	0.12	0.66	0.68	0.82	-0.18
Cu (NaOH)	0.03	-0.40	-0.12	-0.38	-0.30	-0.34	-0.33	-0.39	-0.34	-0.35	-0.46	-0.29	0.28	-0.04	-0.34
Fe (NaOH)	0.23	-0.41	-0.15	0.14	-0.38	-0.25	-0.23	-0.24	-0.25	-0.31	-0.45	0.10	0.15	0.15	-0.37
As (HCl)	0.34	0.67	0.91	0.03	0.83	0.88	0.87	0.91	0.87	0.87	0.85	0.61	0.13	0.48	0.85
Cu (HCl)	-0.21	0.29	-0.04	-0.29	0.14	-0.09	-0.11	-0.15	-0.10	0.02	0.12	-0.19	-0.13	-0.20	0.15
Fe (HCl)	0.08	0.79	0.92	0.12	0.89	0.91	0.90	0.89	0.91	0.93	0.81	0.41	-0.10	0.22	0.92
Mn (HCl)	-0.24	-0.10	-0.12	0.32	-0.10	-0.09	-0.06	-0.11	-0.06	-0.09	-0.13	-0.20	-0.21	-0.25	-0.11
Pb (HCl)	0.43	0.61	0.66	-0.23	0.70	0.60	0.57	0.61	0.58	0.65	0.72	0.58	0.23	0.52	0.70
Ca (HCl)	0.01	0.44	0.50	-0.05	0.76	0.60	0.60	0.57	0.60	0.66	0.56	0.10	-0.01	0.06	0.67

Cuadro A.4. Coeficientes de correlación de todos los parámetros medidos en el estudio (continuación)

<i>Parámetro</i>	<i>As geo</i>	<i>Cd geo</i>	<i>Pb geo</i>	<i>Al geo</i>	<i>Ca geo</i>	<i>Cu geo</i>	<i>Fe geo</i>	<i>Mn geo</i>	<i>Zn geo</i>	<i>S geo</i>	<i>Mg geo</i>	<i>As (III)</i>	<i>As (V)</i>	<i>As total</i>	<i>Ca agua</i>
Mg (HCl)	-0.12	0.62	0.23	-0.21	0.63	0.33	0.32	0.28	0.32	0.48	0.61	-0.04	-0.06		0.6
Al (HCl)	0.37	-0.57	-0.67	-0.04	-0.61	-0.69	-0.67	-0.66	-0.68	-0.67	-0.53	-0.03	0.47	0.24	-0.62
Na (HCl)	0.55	-0.29	0.14	-0.12	-0.19	-0.04	-0.06	0.09	-0.06	-0.12	0.11	0.64	0.34	0.61	-0.18
As Ruby FG 0.5 h (ppm)	0.06	0.29	0.06	-0.51	0.2	-0.04	-0.06	-0.07	-0.04	0.06	0.14	-0.05	0.17	0.06	0.18
As Ruby FG 1 h (ppm)	0.16	0.32	0.01	-0.55	0.23	-0.05	-0.07	-0.08	-0.06	0.07	0.18	0.01	0.27	0.15	0.2
As Ruby FI 1 h (ppm)	0.63	0.07	0.13	-0.51	0.04	-0.07	-0.1	-0.06	-0.09	-0.04	-0.01	0.51	0.47	0.6	0.03
As Ruby FI 3 h (ppm)	0.61	0.1	0.13	-0.52	0.06	-0.07	-0.09	-0.05	-0.08	-0.02	0.01	0.49	0.46	0.58	0.05
As Ruby FG 0.5 h (%)	-0.44	-0.1	-0.39	0.21	-0.27	-0.31	-0.28	-0.35	-0.27	-0.28	-0.24	-0.44	-0.31	-0.47	-0.24
As Ruby FG 1 h (%)	-0.39	-0.11	-0.44	0.2	-0.26	-0.34	-0.31	-0.38	-0.31	-0.29	-0.23	-0.44	-0.25	-0.43	-0.24
As Ruby FI 1 h (%)	0.18	-0.29	-0.39	0	-0.41	-0.41	-0.39	-0.4	-0.39	-0.4	-0.41	0.07	0.09	0.09	-0.38
As Ruby FI 3 h (%)	0.33	-0.22	-0.4	-0.1	-0.39	-0.44	-0.43	-0.43	-0.43	-0.42	-0.41	0.17	0.21	0.23	-0.37
Cd Ruby FG 0.5 h (ppm)	-0.27	0.46	-0.08	-0.43	0.26	-0.06	-0.07	-0.11	-0.05	0.1	0.17	-0.25	-0.18	-0.27	0.22
Cd Ruby FG 1 h (ppm)	-0.27	0.47	-0.09	-0.43	0.26	-0.06	-0.08	-0.11	-0.05	0.09	0.18	-0.25	-0.19	-0.27	0.22
Cd Ruby FI 1 h (ppm)	-0.22	0.48	-0.31	-0.33	0.13	-0.18	-0.2	-0.2	-0.17	-0.02	0.15	-0.21	-0.18	-0.24	0.11
Cd Ruby FI 3 h (ppm)	-0.25	0.48	-0.32	-0.31	0.13	-0.18	-0.2	-0.2	-0.17	-0.02	0.13	-0.25	-0.19	-0.27	0.12
Cd Ruby FG 0.5 h (%)	-0.65	-0.03	-0.34	0.44	-0.09	-0.09	-0.08	-0.13	-0.08	-0.08	-0.1	-0.54	-0.53	-0.65	-0.08
Cd Ruby FG 1 h (%)	-0.63	-0.03	-0.36	0.41	-0.1	-0.1	-0.09	-0.13	-0.09	-0.09	-0.1	-0.52	-0.52	-0.64	-0.1
Cd Ruby FI 1 h (%)	-0.32	-0.29	-0.45	0.26	-0.42	-0.28	-0.3	-0.25	-0.29	-0.35	-0.27	-0.28	-0.26	-0.33	-0.39
Cd Ruby FI 3 h (%)	-0.37	-0.22	-0.44	0.22	-0.36	-0.25	-0.28	-0.25	-0.27	-0.31	-0.32	-0.36	-0.29	-0.4	-0.34
Pb Ruby FG 0.5 h (ppm)	0.1	0.1	-0.06	-0.6	-0.01	-0.22	-0.23	-0.24	-0.21	-0.13	-0.08	-0.06	0.2	0.07	-0.05
Pb Ruby FG 1 h (ppm)	0.11	0.03	-0.05	-0.6	-0.03	-0.22	-0.23	-0.24	-0.22	-0.15	-0.13	-0.06	0.21	0.08	-0.08
Pb Ruby FI 1 h (ppm)	0.25	-0.11	-0.01	-0.5	-0.15	-0.22	-0.22	-0.23	-0.21	-0.2	-0.24	-0.03	0.43	0.21	-0.17
Pb Ruby FI 3 h (ppm)	0.33	-0.11	-0.05	-0.53	-0.16	-0.23	-0.23	-0.25	-0.22	-0.22	-0.27	-0.02	0.52	0.27	-0.18
Pb Ruby FG 0.5 h (%)	-0.14	-0.29	-0.4	0.33	-0.35	-0.39	-0.34	-0.43	-0.36	-0.36	-0.3	-0.28	-0.03	-0.2	-0.32
Pb Ruby FG 1 h (%)	-0.12	-0.37	-0.46	0.27	-0.41	-0.46	-0.41	-0.49	-0.42	-0.43	-0.37	-0.31	0.01	-0.2	-0.4
Pb Ruby FI 1 h (%)	0.02	-0.41	-0.36	0.32	-0.41	-0.36	-0.32	-0.4	-0.34	-0.39	-0.38	-0.25	0.22	-0.05	-0.37
Pb Ruby FI 3 h (%)	0.05	-0.39	-0.33	0.21	-0.4	-0.34	-0.3	-0.38	-0.32	-0.37	-0.41	-0.24	0.24	-0.03	-0.36
As NOM-147 (ppm)	0.02	0.12	0.32	-0.32	0.2	0.13	0.12	0.1	0.12	0.15	0.11	0.01	0.1	0.06	0.19
As NOM-147 (%)	-0.22	-0.02	-0.27	-0.33	-0.06	-0.3	-0.28	-0.38	-0.27	-0.2	-0.22	-0.49	0.08	-0.28	-0.11
Cd NOM-147 (ppm)	-0.21	0.21	-0.02	-0.42	0.11	-0.11	-0.13	-0.17	-0.11	-0.01	0.02	-0.24	-0.08	-0.21	0.09
Cd NOM-147 (%)	-0.31	-0.01	-0.46	-0.18	-0.04	-0.3	-0.31	-0.36	-0.3	-0.21	-0.15	-0.58	0.06	-0.36	-0.1
Pb NOM-147 (ppm)	-0.11	-0.06	0.09	-0.34	-0.05	-0.11	-0.12	-0.16	-0.12	-0.1	-0.13	-0.15	0.01	-0.1	-0.06
Pb NOM-147 (%)	-0.26	-0.28	-0.51	-0.03	-0.34	-0.55	-0.5	-0.63	-0.52	-0.45	-0.43	-0.54	0	-0.36	-0.37

Cuadro A.4. Coeficientes de correlación de todos los parámetros medidos en el estudio (continuación)

<i>Parámetro</i>	<i>Cu agua</i>	<i>Fe agua</i>	<i>Mn agua</i>	<i>Pb agua</i>	<i>Na agua</i>	<i>As (NaOH)</i>	<i>Cu (NaOH)</i>	<i>Fe (NaOH)</i>	<i>As (HCl)</i>	<i>Cu (HCl)</i>	<i>Fe (HCl)</i>	<i>Mn (HCl)</i>	<i>Pb (HCl)</i>	<i>Ca (HCl)</i>	<i>Mg (HCl)</i>	<i>Al (HCl)</i>
Cu agua	1															
Fe agua	0.99	1														
Mn agua	0.93	0.88	1													
Pb agua	0.43	0.44	0.32	1												
Na agua	0.23	0.19	0.21	-0.06	1											
As (NaOH)	-0.07	-0.17	0.21	-0.09	-0.01	1										
Cu (NaOH)	-0.36	-0.33	-0.46	0.47	-0.38	0.13	1									
Fe (NaOH)	-0.26	-0.23	-0.21	-0.37	-0.31	0.08	-0.09	1								
As (HCl)	0.91	0.87	0.91	0.5	0.28	0.28	-0.14	-0.28	1							
Cu (HCl)	-0.09	-0.11	-0.2	0.39	0.63	-0.03	0.37	-0.37	0.09	1						
Fe (HCl)	0.92	0.91	0.82	0.59	0.38	-0.01	-0.12	-0.35	0.94	0.27	1					
Mn (HCl)	-0.11	-0.06	-0.15	-0.03	-0.13	-0.26	0	-0.23	-0.21	-0.04	-0.08	1				
Pb (HCl)	0.63	0.58	0.63	0.4	0.52	0.4	0.06	-0.33	0.85	0.47	0.82	-0.15	1			
Ca (HCl)	0.58	0.61	0.45	0.34	0.13	-0.16	0.08	-0.37	0.6	0.09	0.61	-0.04	0.55	1		
Mg (HCl)	0.32	0.32	0.21	0.31	0.73	-0.11	0.04	-0.57	0.43	0.65	0.51	-0.24	0.59	0.6	1	
Al (HCl)	-0.69	-0.67	-0.59	-0.65	-0.16	0.2	0.01	0.46	-0.63	-0.26	-0.75	-0.16	-0.49	-0.45	-0.26	1

Cuadro A.4. Coeficientes de correlación de todos los parámetros medidos en el estudio (continuación)

<i>Parámetro</i>	<i>Cu agua</i>	<i>Fe agua</i>	<i>Mn agua</i>	<i>Pb agua</i>	<i>Na agua</i>	<i>As (NaOH)</i>	<i>Cu (NaOH)</i>	<i>Fe (NaOH)</i>	<i>As (HCl)</i>	<i>Cu (HCl)</i>	<i>Fe (HCl)</i>	<i>Mn (HCl)</i>	<i>Pb (HCl)</i>	<i>Ca (HCl)</i>	<i>Mg (HCl)</i>	<i>Al (HCl)</i>
Na (HCl)	0.04	-0.06	0.31	0.05	-0.26	0.81	0.05	-0.04	0.3	-0.15	0.06	0.08	0.29	-0.1	-0.31	-0.11
As Ruby FG 0.5 h	-0.03	-0.05	-0.11	0.57	0.46	0.15	0.57	-0.33	0.23	0.88	0.32	-0.24	0.55	0.23	0.67	-0.18
As Ruby FG 1 h (p	-0.04	-0.07	-0.1	0.4	0.56	0.19	0.48	-0.3	0.22	0.86	0.29	-0.27	0.59	0.27	0.72	-0.08
As Ruby Fl 1 h (p	-0.04	-0.09	0	0.27	0.2	0.48	0.43	0.05	0.26	0.51	0.21	-0.3	0.58	0.08	0.26	0.14
As Ruby Fl 3 h (p	-0.03	-0.09	0	0.26	0.25	0.46	0.42	0.04	0.26	0.54	0.23	-0.3	0.6	0.09	0.3	0.13
As Ruby FG 0.5 h	-0.34	-0.28	-0.41	-0.09	-0.06	-0.48	-0.14	-0.17	-0.53	-0.12	-0.43	0.16	-0.63	-0.3	0.04	0.38
As Ruby FG 1 h (%)	-0.38	-0.31	-0.44	-0.17	0.01	-0.47	-0.17	-0.09	-0.55	-0.1	-0.46	0.08	-0.62	-0.28	0.09	0.47
As Ruby Fl 1 h (%)	-0.42	-0.39	-0.37	-0.38	-0.1	-0.11	-0.21	0.47	-0.48	-0.17	-0.49	-0.03	-0.43	-0.43	-0.25	0.68
As Ruby Fl 3 h (%)	-0.44	-0.43	-0.4	-0.39	0	-0.02	-0.1	0.28	-0.46	-0.06	-0.45	0.08	-0.29	-0.43	-0.19	0.72
Cd Ruby FG 0.5 h	-0.06	-0.07	-0.17	0.46	0.61	-0.18	0.32	-0.49	0.04	0.82	0.21	0.02	0.35	0.26	0.73	-0.22
Cd Ruby FG 1 h (p	-0.07	-0.07	-0.17	0.45	0.62	-0.19	0.3	-0.48	0.03	0.81	0.21	0.02	0.34	0.25	0.73	-0.22
Cd Ruby Fl 1 h (p)	-0.18	-0.2	-0.2	0.02	0.75	-0.18	-0.1	-0.4	-0.18	0.59	-0.02	0.13	0.12	-0.07	0.53	0.03
Cd Ruby Fl 3 h (p)	-0.18	-0.2	-0.22	0	0.75	-0.24	-0.1	-0.38	-0.2	0.59	-0.03	0.13	0.1	-0.06	0.52	0.03
Cd Ruby FG 0.5 h	-0.14	-0.08	-0.21	-0.34	0.02	-0.68	-0.54	0.13	-0.45	-0.25	-0.34	0.08	-0.65	-0.14	-0.09	0.13
Cd Ruby FG 1 h (%)	-0.14	-0.1	-0.2	-0.35	0.02	-0.66	-0.56	0.09	-0.45	-0.25	-0.35	0.06	-0.65	-0.16	-0.1	0.12
Cd Ruby Fl 1 h (%)	-0.28	-0.3	-0.19	-0.49	-0.16	-0.2	-0.5	0.25	-0.49	-0.35	-0.49	-0.07	-0.65	-0.53	-0.5	0.19
Cd Ruby Fl 3 h (%)	-0.26	-0.28	-0.24	-0.43	-0.15	-0.34	-0.4	0.14	-0.51	-0.27	-0.45	-0.01	-0.62	-0.47	-0.47	0.12

Cuadro A.4. Coeficientes de correlación de todos los parámetros medidos en el estudio (continuación)

<i>Parámetro</i>	<i>Cu agua</i>	<i>Fe agua</i>	<i>Mn agua</i>	<i>Pb agua</i>	<i>Na agua</i>	<i>As (NaOH)</i>	<i>Cu (NaOH)</i>	<i>Fe (NaOH)</i>	<i>As (HCl)</i>	<i>Cu (HCl)</i>	<i>Fe (HCl)</i>	<i>Mn (HCl)</i>	<i>Pb (HCl)</i>	<i>Ca (HCl)</i>	<i>Mg (HCl)</i>	<i>Al (HCl)</i>
Pb Ruby FG 0.5 h (ppm)	-0.21	-0.23	-0.25	0.6	0.2	0.2	0.73	-0.28	0.05	0.71	0.11	-0.12	0.36	0.14	0.45	-0.07
Pb Ruby FG 1 h (ppm)	-0.21	-0.23	-0.25	0.62	0.07	0.2	0.79	-0.25	0.05	0.63	0.08	-0.1	0.33	0.19	0.39	-0.08
Pb Ruby FI 1 h (ppm)	-0.21	-0.21	-0.25	0.61	-0.14	0.26	0.85	-0.11	0.04	0.49	0.05	-0.12	0.24	0	0.16	0.03
Pb Ruby FI 3 h (ppm)	-0.23	-0.23	-0.27	0.51	-0.15	0.26	0.8	-0.06	-0.01	0.38	-0.01	-0.11	0.19	-0.04	0.1	0.15
Pb Ruby FG 0.5 h (%)	-0.42	-0.35	-0.48	-0.32	-0.13	-0.23	0	-0.16	-0.51	-0.19	-0.47	0.27	-0.5	-0.27	-0.03	0.58
Pb Ruby FG 1 h (%)	-0.49	-0.41	-0.53	-0.34	-0.22	-0.23	0.04	-0.05	-0.58	-0.26	-0.56	0.37	-0.56	-0.26	-0.12	0.62
Pb Ruby FI 1 h (%)	-0.4	-0.33	-0.45	-0.3	-0.32	-0.16	0.09	0.01	-0.48	-0.29	-0.48	0.26	-0.52	-0.37	-0.22	0.64
Pb Ruby FI 3 h (%)	-0.38	-0.3	-0.44	-0.29	-0.34	-0.16	0.14	0	-0.46	-0.31	-0.46	0.2	-0.51	-0.35	-0.22	0.62
As NOM-147 (ppm)	0.14	0.13	0.05	0.77	0.08	0.16	0.71	-0.28	0.39	0.7	0.45	-0.22	0.55	0.33	0.45	-0.42
As NOM-147 (%)	-0.33	-0.28	-0.5	0.37	0.1	-0.25	0.66	-0.45	-0.24	0.55	-0.1	0.17	0	0.17	0.49	0.1
Cd NOM-147 (ppm)	-0.11	-0.12	-0.23	0.62	0.37	-0.05	0.61	-0.39	0.08	0.9	0.23	-0.09	0.39	0.23	0.62	-0.28
Cd NOM-147 (%)	-0.33	-0.31	-0.46	0.06	0.22	-0.33	0.34	-0.47	-0.32	0.51	-0.18	0.12	-0.08	0.18	0.42	0.09
Pb NOM-147 (ppm)	-0.11	-0.12	-0.2	0.73	-0.02	0.1	0.79	-0.24	0.13	0.71	0.21	-0.15	0.32	0.15	0.33	-0.31
Pb NOM-147 (%)	-0.59	-0.51	-0.73	-0.01	0.02	-0.28	0.48	-0.19	-0.55	0.33	-0.42	0.39	-0.29	-0.07	0.23	0.41
Na (HCl)	0.04	-0.06	0.31	0.05	-0.26	0.81	0.05	-0.04	0.3	-0.15	0.06	0.08	0.29	-0.1	-0.31	-0.11
As Ruby FG 0.5 h (ppm)	-0.03	-0.05	-0.11	0.57	0.46	0.15	0.57	-0.33	0.23	0.88	0.32	-0.24	0.55	0.23	0.67	-0.18
As Ruby FG 1 h (ppm)	-0.04	-0.07	-0.1	0.4	0.56	0.19	0.48	-0.3	0.22	0.86	0.29	-0.27	0.59	0.27	0.72	-0.08
As Ruby FI 1 h (ppm)	-0.04	-0.09	0	0.27	0.2	0.48	0.43	0.05	0.26	0.51	0.21	-0.3	0.58	0.08	0.26	0.14
As Ruby FI 3 h (ppm)	-0.03	-0.09	0	0.26	0.25	0.46	0.42	0.04	0.26	0.54	0.23	-0.3	0.6	0.09	0.3	0.13
As Ruby FG 0.5 h (%)	-0.34	-0.28	-0.41	-0.09	-0.06	-0.48	-0.14	-0.17	-0.53	-0.12	-0.43	0.16	-0.63	-0.3	0.04	0.38
As Ruby FG 1 h (%)	-0.38	-0.31	-0.44	-0.17	0.01	-0.47	-0.17	-0.09	-0.55	-0.1	-0.46	0.08	-0.62	-0.28	0.09	0.47
As Ruby FI 1 h (%)	-0.42	-0.39	-0.37	-0.38	-0.1	-0.11	-0.21	0.47	-0.48	-0.17	-0.49	-0.03	-0.43	-0.43	-0.25	0.68
As Ruby FI 3 h (%)	-0.44	-0.43	-0.4	-0.39	0	-0.02	-0.1	0.28	-0.46	-0.06	-0.45	0.08	-0.29	-0.43	-0.19	0.72
Cd Ruby FG 0.5 h (ppm)	-0.06	-0.07	-0.17	0.46	0.61	-0.18	0.32	-0.49	0.04	0.82	0.21	0.02	0.35	0.26	0.73	-0.22
Cd Ruby FG 1 h (ppm)	-0.07	-0.07	-0.17	0.45	0.62	-0.19	0.3	-0.48	0.03	0.81	0.21	0.02	0.34	0.25	0.73	-0.22
Cd Ruby FI 1 h (ppm)	-0.18	-0.2	-0.2	0.02	0.75	-0.18	-0.1	-0.4	-0.18	0.59	-0.02	0.13	0.12	-0.07	0.53	0.03
Cd Ruby FI 3 h (ppm)	-0.18	-0.2	-0.22	0	0.75	-0.24	-0.1	-0.38	-0.2	0.59	-0.03	0.13	0.1	-0.06	0.52	0.03
Cd Ruby FG 0.5 h (%)	-0.14	-0.08	-0.21	-0.34	0.02	-0.68	-0.54	0.13	-0.45	-0.25	-0.34	0.08	-0.65	-0.14	-0.09	0.13
Cd Ruby FG 1 h (%)	-0.14	-0.1	-0.2	-0.35	0.02	-0.66	-0.56	0.09	-0.45	-0.25	-0.35	0.06	-0.65	-0.16	-0.1	0.12
Cd Ruby FI 1 h (%)	-0.28	-0.3	-0.19	-0.49	-0.16	-0.2	-0.5	0.25	-0.49	-0.35	-0.49	-0.07	-0.65	-0.53	-0.5	0.19

Cuadro A.4. Coeficientes de correlación de todos los parámetros medidos en el estudio (continuación)

<i>Parámetro</i>	<i>Na (HCl)</i>	<i>As Ruby FG 0.5 h (ppm)</i>	<i>As Ruby FG 1 h (ppm)</i>	<i>As Ruby FI 1 h (ppm)</i>	<i>As Ruby FI 3 h (ppm)</i>	<i>As Ruby FG 0.5 h (%)</i>	<i>As Ruby FG 1 h (%)</i>	<i>As Ruby FI 1 h (%)</i>	<i>As Ruby FI 3 h (%)</i>	<i>Cd Ruby FG 0.5 h (ppm)</i>	<i>Cd Ruby FG 1 h (ppm)</i>	<i>Cd Ruby FI 1 h (ppm)</i>	<i>Cd Ruby FI 3 h (ppm)</i>	<i>Cd Ruby FG 0.5 h (%)</i>	<i>Cd Ruby FI 1 h (%)</i>	<i>Cd Ruby FI 3 h (%)</i>
Na (HCl)	1.00															
As Ruby FG 0.5 h (ppm)	0.08	1.00														
As Ruby FG 1 h (ppm)	0.11	0.97	1.00													
As Ruby FI 1 h (ppm)	0.24	0.71	0.73	1.00												
As Ruby FI 3 h (ppm)	0.21	0.73	0.76	1.00	1.00											
As Ruby FG 0.5 h (%)	0.46	-0.18	-0.22	-0.38	-0.38	1.00										
As Ruby FG 1 h (%)	0.51	-0.16	-0.16	-0.34	-0.34	0.99	1.00									
As Ruby FI 1 h (%)	0.20	-0.19	-0.15	0.16	0.15	0.54	0.61	1.00								
As Ruby	-	-0.05	0.02	0.36	0.36	0.46	0.50	0.89	1.00							

FI 3 h	0.1																
(%)	8																
Cd Ruby	-																
FG 0.5 h	0.3	0.83	0.82	0.38	0.41	0.13	0.14	-0.16	-0.01	1.00							
(ppm)	3																
Cd Ruby	-																
FG 1 h	0.3	0.82	0.82	0.38	0.41	0.14	0.14	-0.15	0.00	1.00	1.00						
(ppm)	4																
Cd Ruby	-																
FI 1 h	0.3	0.49	0.55	0.17	0.21	0.30	0.31	0.05	0.25	0.82	0.83	1.00					
(ppm)	9																
Cd Ruby	-																
FI 3 h	0.4	0.48	0.55	0.16	0.20	0.28	0.31	0.06	0.26	0.81	0.82	1.00	1.00				
(ppm)	5																
Cd Ruby	-																
FG 0.5 h	0.5	-0.47	-0.47	-0.71	-0.70	0.59	0.62	0.35	0.08	-0.15	-0.14	0.08	0.11	1.00			
(%)	1																
Cd Ruby	-																
FG 1 h	0.4	-0.47	-0.47	-0.69	-0.69	0.58	0.61	0.34	0.08	-0.15	-0.14	0.10	0.13	0.99	1.00		
(%)	8																
Cd Ruby	-																
FI 1 h	0.0	-0.56	-0.57	-0.55	-0.55	0.22	0.23	0.25	0.04	-0.45	-0.44	-0.12	-0.09	0.71	0.76	1.00	
(%)	4																

Cuadro A.4. Coeficientes de correlación de todos los parámetros medidos en el estudio (continuación)

<i>Parámetro</i>	<i>Na (HC l)</i>	<i>As Ruby FG 0.5 h (ppm)</i>	<i>As Ruby FG 1 h (ppm)</i>	<i>As Ruby FI 1 h (ppm)</i>	<i>As Ruby FI 3 h (ppm)</i>	<i>As Ruby FG 0.5 h (%)</i>	<i>As Ruby FG 1 h (%)</i>	<i>As Ruby FI 1 h (%)</i>	<i>As Ruby FI 3 h (%)</i>	<i>Cd Ruby FG 0.5 h (ppm)</i>	<i>Cd Ruby FG 1 h (ppm)</i>	<i>Cd Ruby FI 1 h (ppm)</i>	<i>Cd Ruby FI 3 h (ppm)</i>	<i>Cd Ruby FG 0.5 h (%)</i>	<i>Cd Ruby FG 1 h (%)</i>	<i>Cd Ruby FI 1 h (%)</i>
Cd Ruby FI 3 h (%)	- 0.1 7	-0.47	-0.48	-0.48	-0.48	0.18	0.17	0.15	0.06	-0.34	-0.33	-0.02	0.02	0.65	0.71	0.94
Pb Ruby FG 0.5 h (ppm)	0.0 0	0.91	0.86	0.69	0.70	-0.07	-0.07	-0.13	0.04	0.80	0.79	0.46	0.44	-0.55	-0.55	-0.62
Pb Ruby FG 1 h (ppm)	0.0 5	0.86	0.80	0.67	0.67	-0.10	-0.11	-0.15	0.00	0.74	0.73	0.36	0.34	-0.57	-0.57	-0.63
Pb Ruby FI 1 h (ppm)	0.0 9	0.77	0.69	0.68	0.68	-0.09	-0.11	-0.04	0.11	0.49	0.48	0.14	0.12	-0.61	-0.61	-0.55
Pb Ruby FI 3 h (ppm)	0.0 1	0.69	0.64	0.67	0.66	-0.05	-0.06	0.04	0.21	0.43	0.42	0.16	0.15	-0.61	-0.61	-0.55
Pb Ruby FG 0.5 h (%)	- 0.2 9	-0.25	-0.23	-0.25	-0.25	0.79	0.79	0.41	0.50	-0.05	-0.04	0.15	0.14	0.25	0.23	-0.01
Pb Ruby FG 1 h (%)	- 0.2 7	-0.29	-0.27	-0.27	-0.27	0.79	0.79	0.51	0.55	-0.08	-0.07	0.11	0.10	0.28	0.25	-0.01
Pb Ruby FI 1 h (%)	- 0.2 4	-0.28	-0.28	-0.18	-0.19	0.71	0.70	0.53	0.58	-0.25	-0.25	-0.07	-0.07	0.20	0.18	0.05

Pb Ruby Fl 3 h (%)	- 0.2 8	-0.27	-0.27	-0.16	-0.17	0.67	0.66	0.49	0.57	-0.25	-0.25	-0.08	-0.07	0.13	0.11	0.00
As NOM- 147 (ppm)	0.1 5	0.84	0.74	0.60	0.60	-0.35	-0.37	-0.36	-0.33	0.53	0.51	0.01	0.00	-0.54	-0.54	-0.54
As NOM- 147 (%)	- 0.3 9	0.65	0.62	0.27	0.29	0.41	0.41	0.05	0.19	0.71	0.70	0.47	0.47	-0.15	-0.17	-0.51
Cd NOM- 147 (ppm)	- 0.1 4	0.95	0.88	0.54	0.55	-0.06	-0.06	-0.23	-0.13	0.88	0.87	0.50	0.49	-0.32	-0.31	-0.47
Cd NOM- 147 (%)	- 0.3 9	0.49	0.51	0.09	0.12	0.20	0.23	-0.11	0.05	0.58	0.58	0.50	0.54	0.16	0.19	0.01
Pb NOM- 147 (ppm)	0.1 1	0.83	0.70	0.55	0.54	-0.18	-0.21	-0.26	-0.23	0.57	0.56	0.08	0.07	-0.44	-0.44	-0.44
Pb NOM- 147 (%)	- 0.4 0	0.31	0.31	0.05	0.07	0.57	0.58	0.24	0.38	0.48	0.47	0.42	0.42	0.03	-0.01	-0.35

Cuadro A.4. Coeficientes de correlación de todos los parámetros medidos en el estudio (continuación)

<i>Parámetro</i>	<i>Cd Ruby FI 3 h (%)</i>	<i>Pb Ruby FG 0.5 h (ppm)</i>	<i>Pb Ruby FG 1 h (ppm)</i>	<i>Pb Ruby FI 1 h (ppm)</i>	<i>Pb Ruby FI 3 h (ppm)</i>	<i>Pb Ruby FG 0.5 h (%)</i>	<i>Pb Ruby FG 1 h (%)</i>	<i>Pb Ruby FI 1 h (%)</i>	<i>Pb Ruby FI 3 h (%)</i>	<i>As NOM-147 (ppm)</i>	<i>As NOM-147 (%)</i>	<i>Cd NOM-147 (ppm)</i>	<i>Cd NOM-147 (%)</i>	<i>Pb NOM-147 (ppm)</i>	<i>Pb NOM-147 (%)</i>
Cd Ruby FI 3 h (%)	1.00														
Pb Ruby FG 0.5 h (ppm)	-0.53	1.00													
Pb Ruby FG 1 h (ppm)	-0.54	0.99	1.00												
Pb Ruby FI 1 h (ppm)	-0.46	0.88	0.90	1.00											
Pb Ruby FI 3 h (ppm)	-0.45	0.83	0.85	0.98	1.00										
Pb Ruby FG 0.5 h (%)	-0.01	-0.12	-0.14	-0.09	-0.01	1.00									
Pb Ruby FG 1 h (%)	-0.04	-0.10	-0.10	-0.06	0.03	0.95	1.00								
Pb Ruby FI 1 h (%)	0.04	-0.17	-0.17	0.05	0.15	0.90	0.90	1.00							
Pb Ruby FI 3 h (%)	0.01	-0.15	-0.15	0.08	0.19	0.87	0.86	0.98	1.00						
As NOM-147 (ppm)	-0.49	0.77	0.78	0.76	0.63	-0.40	-0.44	-0.36	-0.35	1.00					
As NOM-147 (%)	-0.40	0.73	0.72	0.66	0.66	0.40	0.40	0.35	0.38	0.47	1.00				
Cd NOM-147 (ppm)	-0.38	0.89	0.86	0.71	0.60	-0.20	-0.23	-0.29	-0.30	0.84	0.71	1.00			
Cd NOM-147 (%)	0.20	0.41	0.39	0.31	0.29	0.16	0.11	0.12	0.10	0.28	0.66	0.56	1.00		
Pb NOM-147 (ppm)	-0.38	0.82	0.84	0.81	0.67	-0.27	-0.30	-0.26	-0.26	0.96	0.57	0.89	0.35	1.00	
Pb NOM-147 (%)	-0.29	0.45	0.43	0.37	0.40	0.70	0.73	0.60	0.58	0.09	0.84	0.40	0.51	0.26	1.00

Cuadro A.5. “Repetibilidad” en las pruebas de caracterización

clave lab.	masa (g)	pH	PROMEDIO	DPR	CE (uS/cm)	PROMEDIO	DPR	E (Ag/AgCl)	PROMEDIO	DPR
1	5	6	6.1	3	294	293	1	195	197	2
	5	6.2			292			198		
2	5	2.7	2.7	1	6,910	6,765	4	298	298	0
	5	2.7			6,620			297		
3	5	6.2	6.2	1	2,410	2,480	6	211	213	2
	5	6.1			2,550			215		
4	5	4.8	4.6	5	796	797	0	199	198	2
	5	4.5			798			196		
5	5	5.1	5	6	576	547	11	173	173	0
	5	4.8			518			173		
6	5	6.7	6.7	0	422	407	8	171	173	2
	5	6.7			391			174		
7	5	4.4	4.3	3	639	637	1	263	267	3
	5	4.2			635			271		
8	5	6.5	6.5	0	1,427	1,415	2	224	222	2
	5	6.5			1,402			219		
9	5	5.3	5.2	6	109	110	2	233	236	2
	5	5			111			238		
10	5	5.6	5.7	3	822	811	3	248	246	2
	5	5.8			799			244		
11	5	6.4	6.4	2	190	187	3	219	217	2
	5	6.5			184			214		
12	5	5.4	5.4	1	62	62	0	237	237	0
	5	5.4			62			237		
13	5	6.6	6.6	0	453	448	2	211	208	3
	5	6.6			442			205		
14	5	6.4	6.4	0	93	89	8	241	230	10
	5	6.4			86			218		
15	5	5.6	5.4	10	258	263	3	225	232	6

Cuadro A.6 Control de calidad en las pruebas de caracterización

muestra	repeticion	pH	promedio	DPR	CE	promedio	DPR	E	promedio	DPR
					mS/cm			mV		
Agua desionizada	a	5.9	6.1	7	0.00	0.00	24	390	416	13
Agua desionizada	b	6.3			0.00			442		

Cuadro A.7 Controles de calidad de las digestiones en malla # 60 mediante ICP-AES

Muestra	λ	328.07	308.22	193.7	208.8	317.93	226.5	324.75
	L.D. Calc. (mg/L)	0.15	0.05	0.05	0.33	0.05	0.05	0.05
	Elemento	Ag	Al	As	B	Ca	Cd	Cu
	Vol. (mL)	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
BCO.	100	<L.D.	0.13	<L.D.	<L.D.	0.46	<L.D.	<L.D.
BCO.	100	<L.D.	0.08	<L.D.	<L.D.	0.36	<L.D.	<L.D.
BCO.	100	<L.D.	0.1	<L.D.	<L.D.	0.52	<L.D.	0.08

Cuadro A.7 Controles de calidad de las digestiones en malla # 60 mediante ICP-AES (continuación)

Muestra	λ	279.08	257.61	231.60	220.35	182.00	351.90	292.40	206.20
	L.D. Calc. (mg/L)	0.05	0.05	0.08	0.05	0.10	0.48	0.05	0.08
	Elemento	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Tl	V	Zn
	Vol. (mL)	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
BCO.	100.0	0.09	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.32	<L.D.	<L.D.	<L.D.
BCO.	100.0	0.10	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
BCO.	100.0	0.11	<L.D.	<L.D.	0.08	0.20	<L.D.	<L.D.	0.09

Cuadro A.7 Controles de calidad de las digestiones en malla # 60 mediante ICP-AES (continuación)

Muestra	Peso (g)	λ	328.07		308.22		193.70		317.93		226.50		324.75	
		L.D. Calc. (mg/L)	0.15		0.05		0.05		0.05		0.05		0.05	
		Elemento	Ag		Al		As		Ca		Cd		Cu	
		Vol. (mL)	mg/L	% recobro	mg/L	% recobro	mg/L	% recobro	mg/L	% recobro	mg/L	% recobro	mg/L	% recobro
BCO. AD.	1 ml m.e. estándar	100.0	3.42	34	9.41	94	9.92	99	11.99	120	10.11	101	10.11	101
BCO. AD.	1 ml m.e. estándar	100.0	5.46	55	8.16	82	9.46	95	10.07	101	8.95	89	8.90	89
BCO. AD.	1 ml m.e. estándar	100.0	6.89	69	9.12	91	9.37	94	10.29	103	9.98	100	9.90	99

Cuadro A.7 Controles de calidad de las digestiones en malla # 60 mediante ICP-AES (continuación)

Muestra	Peso (g)	λ	259.94		279.08		257.61		231.60		220.35		182.00		351.90		292.40		206.20	
		L.D. Calc. (mg/L)	0.05		0.05		0.05		0.08		0.05		0.10		0.48		0.05		0.08	
		Elemento	Fe		Mg		Mn		Ni		Pb		S		Ti		V		Zn	
		Vol. (mL)	mg/L	% rec.	mg/L	% rec.	mg/L	% rec.	mg/L	% rec.	mg/L	% rec.	mg/L	% rec.	mg/L	% rec.	mg/L	% rec.	mg/L	% rec.
BCO. AD.	1 ml m.e. estándar	100.0	10.06	101	10.30	103	9.92	99	10.32	103	10.19	102	9.64	96	9.57	96	9.62	96	10.03	100
BCO. AD.	1 ml m.e. estándar	100.0	8.49	85	8.82	88	8.70	87	8.71	87	8.77	88	8.69	87	8.30	83	8.76	88	8.74	87
BCO. AD.	1 ml m.e. estándar	100.0	9.68	97	10.03	100	9.82	98	9.80	98	9.81	98	8.96	90	9.22	92	9.98	100	19.47	195

Nota: % rec. Significa porcentaje de recobro

Cuadro A.7 Controles de calidad de las digestiones en malla # 60 mediante ICP-AES (continuación)

Material de referencia	Peso (g)	λ	328.07			308.22			193.70			317.93		
		Elemento	Ag			Al			As			Ca		
		L.D. Calc.	0.15	30	%	0.05	10	%	0.05	10	%	0.05	10	%
		V af (mL)	mg/L	mg/Kg	% recobro	mg/L	mg/Kg	% recobro	mg/L	mg/Kg	% recobro	mg/L	mg/Kg	% recobro
JAL INT. (1)	0.4890	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	57.66	11,791	116	8.22	1,682	106	245.90	50,286	94
JAL INT. (2)	0.4843	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	52.88	10,919	107	7.62	1,574	100	223.90	46,232	86

Cuadro A.7 Controles de calidad de las digestiones en malla # 60 mediante ICP-AES (continuación)

Material de referencia	Peso (g)	λ	328.07			308.22			193.70			317.93		
		Elemento	Ag			Al			As			Ca		
		L.D. Calc.	0.15	30	%	0.05	10	%	0.05	10	%	0.05	10	%
		V af (mL)	mg/L	mg/Kg	%recuperación	mg/L	mg/Kg	%recuperación	mg/L	mg/Kg	%recuperación	mg/L	mg/Kg	%recuperación
JAL INT. (3)	0.5073	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	57.39	11,313	111	7.98	1,572	100	239.90	47,290	88
Montana 2710 (1)	0.1876	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	40.95	21,828	N.A.	1.14	608	97	9.24	4,923	N.A.
Montana 2710 (2)	0.1947	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	38.08	19,558	N.A.	1.01	519	83	8.09	4,155	N.A.
Montana 2710 (3)	0.1973	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	38.32	19,422	N.A.	1.08	545	87	8.19	4,150	N.A.

Cuadro A.7 Controles de calidad de las digestiones en malla # 60 mediante ICP-AES (continuación)

Material de referencia	Peso (g)	λ	226.50			324.75			259.94			279.08		
		Elemento	Cd			Cu			Fe			Mg		
		L.D. Calc.	0.05	10	%	0.05	10	%	0.05	10	%	0.05	10	%
		V af (mL)	mg/L	mg/Kg	%recuperación	mg/L	mg/Kg	%recuperación	mg/L	mg/Kg	%recuperación	mg/L	mg/Kg	%recuperación
JAL INT. (1)	0.4890	100.0	0.21	43	96	4.90	1,003	109	184.70	37,771	134	16.26	3,325	111
JAL INT. (2)	0.4843	100.0	0.16	33	74	4.57	944	103	171.40	35,391	125	15.13	3,124	104
JAL INT. (3)	0.5073	100.0	0.21	41	92	4.80	946	103	182.60	35,994	127	16.21	3,195	107
Montana 2710 (1)	0.1876	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	5.63	3,002	102	56.44	30,085	N.A.	11.44	6,098	N.A.
Montana 2710 (2)	0.1947	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	5.40	2,773	94	52.44	26,934	N.A.	10.70	5,496	N.A.
Montana 2710 (3)	0.1973	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	5.28	2,678	91	53.26	26,994	N.A.	10.81	5,479	N.A.

Cuadro A.7 Controles de calidad de las digestiones en malla # 60 mediante ICP-AES (continuación)

Material de referencia	Peso (g)	λ	257.61			231.60			220.35			182.00		
		Elemento	Mn			Ni			Pb			S		
		L.D. Calc.	0.05	10	%	0.08	16	%	0.05	10	%	0.10	20	%
		V af (mL)	mg/L	mg/Kg	%recuperación	mg/L	mg/Kg	%recuperación	mg/L	mg/Kg	%recuperación	mg/L	mg/Kg	%recuperación
JAL INT. (1)	0.4890	100.0	24.30	4,969	111	<L.D.	<L.D.	N.A.	5.61	1,146	107	86.60	17,710	113
JAL INT. (2)	0.4843	100.0	22.90	4,728	106	<L.D.	<L.D.	N.A.	5.01	1,034	96	78.55	16,219	103
JAL INT. (3)	0.5073	100.0	24.35	4,800	107	<L.D.	<L.D.	N.A.	5.43	1,071	100	81.89	16,142	103
Montana 2710 (1)	0.1876	100.0	15.29	8,150	N.A.	<L.D.	<L.D.	N.A.	10.52	5,608	101	4.55	2,425	N.A.
Montana 2710 (2)	0.1947	100.0	14.71	7,555	N.A.	<L.D.	<L.D.	N.A.	9.78	5,024	91	3.97	2,041	N.A.
Montana 2710 (3)	0.1973	100.0	14.56	7,380	N.A.	<L.D.	<L.D.	N.A.	9.83	4,984	90	4.01	2,033	N.A.

Cuadro A.7 Controles de calidad de las digestiones en malla # 60 mediante ICP-AES (continuación)

Material de referencia	Peso (g)	λ	351.90			292.40			206.20		
		Elemento	Tl			V			Zn		
		L.D. Calc.	0.48	96	%	0.05	10	%	0.08	16	
		V af (mL)	mg/L	mg/Kg	%recuperación	mg/L	mg/Kg	%recuperación	mg/L	mg/Kg	%recuperación
JAL INT. (1)	0.4890	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	0.21	44	41	19.01	3,888	102
JAL INT. (2)	0.4843	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	0.19	40	38	17.53	3,620	95
JAL INT. (3)	0.5073	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	0.22	43	41	18.80	3,706	98
Montana 2710 (1)	0.1876	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	0.14	77	54	12.07	6,434	93
Montana 2710 (2)	0.1947	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	0.13	67	47	11.41	5,860	84
Montana 2710 (3)	0.1973	100.0	<L.D.	<L.D.	N.A.	0.15	74	52	11.58	5,869	84

Cuadro A.7 Controles de calidad de las digestiones en malla # 60 mediante ICP-AES (continuación)

Material de referencia	Valor	Ag (mg/kg)	Al(mg/kg)	As (mg/kg)	B (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe(mg/kg)
JAL INT	Promedio lab.	<L.D.	10,165	1,579	2,723	53,767	45	917	28,236
Montana 2710	CERTIFICADO	77	-	626	-	-	22	2,950	-

Cuadro A.7 Controles de calidad de las digestiones en malla # 60 mediante ICP-AES (continuación)

Material de referencia	Valor	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	S (mg/kg)	Tl (mg/kg)	V (mg/kg)	Zn (mg/kg)
JAL INT	Promedio lab.	2,998	4,471.14	<L.D.	1,075	15,733.21	<L.D.	106	3,797
Montana 2710	CERTIFICADO	-	-	14	5,532	-	260	143	6,952

Cuadro A.8. Controles de calidad en las digestiones de malla # 60 que se analizaron en AA-flama

control	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)
BCO. (1)	<L.D.	<L.D.	<L.D.
BCO. (2)	<L.D.	<L.D.	<L.D.

Cuadro A.8. Controles de calidad en las digestiones de malla # 60 que se analizaron en AA-flama

control	Alícuota	Teórico (mg/L)	As		Cd		Pb	
			Analizado (mg/L)	Recobro %	Analizado (mg/L)	Recobro %	Analizado (mg/L)	Recobro %
BCO. Adic. (1)	1 mL m.e. estándar	10.00	11.56	116	9.25	93	11.08	111
BCO. Adic. (2)	1 mL m.e. estándar	10.00	12.39	124	9.86	99	10.62	106
BCO. Adic. (3)	1 mL m.e. estándar	10.00	12.12	121	9.01	90	10.92	109
BCO. Adic. (4)	1 mL m.e. estándar	10.00	12.12	121	9.53	95	10.80	108
BCO. Adic. (5)	1 mL m.e. estándar	10.00	0.16	2	9.86	99	12.39	124
BCO. Adic. (6)	1 mL m.e. estándar	10.00	0.28	3	9.87	99	11.83	118

Cuadro A.8. Controles de calidad en las digestiones de malla # 60 que se analizaron en AA-flama

Material de referencia	Peso (g)	As			Cd			Pb		
		Teórico	Analizado	Recobro	Teórico	Analizado	Recobro	Teórico	Analizado	Recobro
		(mg/kg)	(mg/kg)	%	(mg/kg)	(mg/kg)	%	(mg/kg)	(mg/kg)	%
JAL INT. (1)	0.489	1,598	2,106	132	64	34	53	1,078	1,151	107
JAL INT. (2)	0.480	1,598	2,062	129	64	34	53	1,078	1,041	97
JAL INT. (3)	0.484	1,598	2,156	135	64	34	54	1,078	1,146	106
JAL INT. (4)	0.482	1,598	1,940	121	64	33	51	1,078	1,077	100
JAL INT. (5)	0.507	1,598	1,965	123	64	34	52	1,078	1,189	110
JAL INT. (6)	0.505	1,598	2,190	137	64	34	53	1,078	1,094	102
Montana 2710 (1)	0.188	626	736	118	22	22	100	5,532	5,997	108
Montana 2710 (2)	0.172	626	761	122	22	24	109	5,532	5,611	101
Montana 2710 (3)	0.195	626	668	107	22	23	106	5,532	6,276	113
Montana 2710 (4)	0.186	626	653	104	22	19	89	5,532	5,828	105
Montana 2710 (5)	0.197	626	978	156	22	19	88	5,532	6,371	115
Montana 2710 (6)	0.194	626	842	134	22	26	121	5,532	6,045	109

Cuadro A.9 Parámetros estadísticos de los análisis realizados en digestiones de malla # 60 en ICP-AES y AA-flama

parámetro	As mg/kg	Cd mg/kg	Pb mg/kg	Al mg/kg	Ca mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	S mg/kg	Zn mg/kg
λ, nm ICP-AES	194	227	220	308	318	325	240	279	258	232	182	206
L.D (mg/kg) ICP-óptico	10	10	10	10	10	10	10	10	10	16	20	16
λ, nm AA-flama	194	229	283									
L.D (mg/kg)AA- flama	20	2	10									
Mínimo	103	16	136	841	665	43	11,560	516	239	293	243	283
Máximo	21,129	1,947	67,941	27,686	36,823	56,050	66,708	2,677	7,205	748	178,117	24,010

Cuadro A.9 Parámetros estadísticos de los análisis realizados en digestiones de malla # 60 en ICP-AES y AA-flama (continuación)

parámetro	As mg/kg	Cd mg/kg	Pb mg/kg	Al mg/kg	Ca mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	S mg/kg	Zn mg/kg
Media	4,567	408	8,532	15,508	8,307	7,392	26,757	1,044	1,074	454	20,965	7,582
Mediana	3,436	235	5,527	15,434	3,324	1,506	21,013	777	524	320	3,386	4,661
Desv. estándar	5,641	502	15,550	6,384	10,412	14,972	15,399	572	1,640	255	44,556	7,358
f. corr. FRX vs ICP	0.95	0.99	0.99	NA	0.89	0.96	0.72	NA	0.97	0.90	0.92	0.96

Nota: El As, Cd y Pb se leyeron en ICP y AA-flama

Cuadro A.9 Parámetros estadísticos de los análisis realizados en digestiones de malla # 60 en ICP-AES y AA-flama (continuación)

Control	Ag			As			Cd			Pb			Ca		
	mg/kg	Promedio	DPR	mg/kg	promedio	DPR	mg/kg	promedio	DPR	mg/kg	promedio	DPR	mg/kg	promedio	DPR
Blanco a	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.
Blanco b	<L.D.			<L.D.			<L.D.			<L.D.			<L.D.		
Blanco 1	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.
Blanco 2	<L.D.			<L.D.			<L.D.			<L.D.			<L.D.		
L.D. (mg/kg)	70	70	-	15	15		100	100		4	4		70	70	

Cuadro A.9 Parámetros estadísticos de los análisis realizados en digestiones de malla # 60 en ICP-AES y AA-flama

Control	Cu			Fe			Ni			Mn			S			V			Zn		
	mg/kg	media	DPR	mg/kg	media	DPR	mg/kg	media	DPR	mg/kg	media	DPR	mg/kg	media	DPR	mg/kg	media	DPR	mg/kg	media	DPR
Blanco a	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.
Blanco b	<L.D.			<L.D.			<L.D.			<L.D.			<L.D.			<L.D.			<L.D.		
Blanco 1	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.
Blanco 2	<L.D.			<L.D.			<L.D.			<L.D.			<L.D.			<L.D.			<L.D.		
L.D. (mg/kg)	43	43		113	113		6	6		107	107		6,000			93	93		61	61	

Cuadro A.9 Parámetros estadísticos de los análisis realizados en digestiones de malla # 60 en ICP-AES y AA-flama (continuación)

Peso (g)	V af (mL)	Mg	Recobro	Mn	Recobro	Ni	Recobro	Pb	Recobro	S	Recobro	Tl	Recobro	V	Recobro	Zn	Recobro
		mg/Kg	%	mg/Kg	%	mg/Kg	%	mg/Kg	%	mg/Kg	%	mg/Kg	%	mg/Kg	%	mg/Kg	%
5.0	100.0	93	1,895	<L.D.	N.A.	<L.D.	N.A.	1	0	1,040	7	<L.D.	N.A.	<L.D.	N.A.	<L.D.	N.A.

Cuadro A.9 Parámetros estadísticos de los análisis realizados en digestiones de malla # 60 en ICP-AES y AA-flama (continuación)

Referencia	Valor	Ag	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Tl	V	Zn
		mg/kg														
JAL INT	Promedio lab.	<L.D.	10,165	1,580	53,767	45	917	28,236	2,998	4,471	<L.D.	1,075	15,733	<L.D.	106	3,797
Montana 2710	CERTIFICADO	77	-	626	-	22	2,950	-	-	-	14	5,532	-	260	143	6,952

Cuadro A.9 Parámetros estadísticos de los análisis realizados en digestiones de malla # 60 en ICP-AES y AA-flama (continuación)

L.D. Calc.	0.15	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.08	0.05	0.10	0.48	0.05	0.08
Elemento	Ag	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Tl	V	Zn
	mg/L														
BLANCO	<L.D.	0.06	<L.D.	0.20	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.08	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.10

Cuadro A.10. “Repetibilidad” en las pruebas de bioaccesibilidad por el método de la NOM-147

clave lab	λ	193.7					226.5				
	Elemento	As					Cd				
	L.D. (mg/L)	0.05					0.05				
	peso (g)	mg/L	promedio	DPR	D.E.	%CV	mg/L	promedio	DPR	D.E.	%CV
1	1.0	141.50	147	8	N.A.	N.A.	15.05	15	1	N.A.	N.A.
	1.0	153.20					14.91				
2	1.0	39.83	39	4	N.A.	N.A.	0.86	1	2	N.A.	N.A.
	1.0	38.34					0.84				
3	1.0	34.35	34	1	N.A.	N.A.	10.23	10	1	N.A.	N.A.
	1.0	34.56					10.35				
4	1.0	16.29	16	0	N.A.	N.A.	0.35	0	6	N.A.	N.A.
	1.0	16.23					0.33				
5	1.0	16.03	16	N.A.	0	1	0.82	1	N.A.	0	1
	1.0	16.20					0.83				
	1.0	15.81					0.82				
6	1.0	25.68	26	4	N.A.	N.A.	1.64	2	4	N.A.	N.A.
	1.0	26.86					1.71				
7	1.0	1.59	2	4	N.A.	N.A.	0.48	0	2	N.A.	N.A.
	1.0	1.53					0.47				
8	1.0	25.82	25	3	N.A.	N.A.	4.20	4	3	N.A.	N.A.

Cuadro A.10. “Repetibilidad” en las pruebas de bioaccesibilidad por el método de la NOM-147 (continuación)

clave lab	λ	193.7					226.5				
	Elemento	As					Cd				
	L.D. (mg/L)	0.05					0.05				
	peso (g)	mg/L	promedio	DPR	D.E.	%CV	mg/L	promedio	DPR	D.E.	%CV
9	1.0	24.95					4.08				
	1.0	8.95					0.14				
	1.0	8.26					0.13				
10	1.0	6.08	6	6	N.A.	N.A.	4.61	5	2	N.A.	N.A.
	1.0	5.71					4.50				
11	1.0	1.22	1	N.A.	0	5	1.37	1	N.A.	0	5
	1.0	1.14					1.24				
	1.0	1.12					1.26				
12	1.0	0.87	1	22	N.A.	N.A.	0.43	0	22	N.A.	N.A.
	1.0	1.08					0.54				
13	1.0	0.74	1	10	N.A.	N.A.	0.41	0	12	N.A.	N.A.
	1.0	0.67					0.36				
14	1.0	1.07	1	11	N.A.	N.A.	0.78	1	10	N.A.	N.A.
	1.0	1.20					0.86				
15	1.0	0.30	0	1	N.A.	N.A.	<L.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
	1.0	0.30					<L.D.				

Cuadro A.10 “Repetibilidad” en las pruebas de bioaccesibilidad por el método de la NOM-147 (continuación)

clave lab	λ	220.3				
	Elemento	Pb				
	L.D. (mg/L)	0.05				
	peso (g)	mg/L	promedio	DPR	D.E.	%CV
1	1.0	515.90	538	8	N.A.	N.A.
	1.0	559.90				
2	1.0	3.85	4	4	N.A.	N.A.
	1.0	3.69				
3	1.0	95.77	96	1	N.A.	N.A.
	1.0	96.99				
4	1.0	14.20	14	0	N.A.	N.A.
	1.0	14.20				
5	1.0	29.22	29	N.A.	1	3
	1.0	30.33				
	1.0	28.64				
6	1.0	43.38	44	4	N.A.	N.A.
	1.0	45.01				
7	1.0	0.45	0	11	N.A.	N.A.
	1.0	0.41				
8	1.0	67.07	66	3	N.A.	N.A.
	1.0	64.79				
9	1.0	25.39	23	N.A.	2	8
	1.0	23.26				
	1.0	21.52				
10	1.0	64.70	63	5	N.A.	N.A.
	1.0	61.51				
11	1.0	6.79	6	N.A.	0	4
	1.0	6.37				
	1.0	6.32				

Cuadro A.10 “Repetibilidad” en las pruebas de bioaccesibilidad por el método de la NOM-147 (continuación)

clave lab	λ	220.3				
	Elemento	Pb				
	L.D. (mg/L)	0.05				
	peso (g)	mg/L	promedio	DPR	D.E.	%CV
12	1.0	3.64	4	19	N.A.	N.A.
	1.0	4.39				
13	1.0	3.43	3	11	N.A.	N.A.
	1.0	3.08				
14	1.0	5.67	6	13	N.A.	N.A.
	1.0	6.49				
15	1.0	0.59	1	4	N.A.	N.A.
	1.0	0.56				

Cuadro A.11 Controles de calidad en a prueba de bioaccesibilidad por el método de la NOM-147

Muestra	Matriz	λ	193.7	226.5	220.3
		Elemento	As	Cd	Pb
		L.D. (mg/L)	0.05	0.05	0.05
bco (1)	glicina	BIO-Lote-1	0.08	<L.D.	<L.D.
bco (2)	glicina	BIO-Lote-2	0.04	<L.D.	<L.D.
bco (3)	glicina	BIO-Lote-3	0.09	<L.D.	<L.D.
bco (4)	glicina	BIO-Lote-4	0.07	<L.D.	<L.D.
bco (5)	glicina	BIO-Lote-5	<L.D.	<L.D.	<L.D.
bco (6)	glicina	BIO-Lote-6	<L.D.	<L.D.	<L.D.

Cuadro A.11 Controles de calidad en a prueba de bioaccesibilidad por el método de la NOM-147 (continuación)

Estándar (mg/L)	Muestra	λ	193.7	226.5	220.3
		Elemento	As	Cd	Pb
		L.D. (mg/L)	0.05	0.05	0.05
10.00	bco. adic. (1)	BIO-L1-3	9.42	9.99	11.14
10.00	bco. adic. (2)	BIO-L2-3	9.30	9.77	10.67
10.00	bco. adic. (3)	BIO-L3-3	10.24	10.15	11.11
10.00	bco. adic. (4)	BIO-L4-3	8.95	9.34	10.57
10.00	bco. adic. (5)	BIO-L5-3	9.15	9.85	10.89
10.00	bco. adic. (6)	BIO-L6-3	9.50	9.70	10.63

Cuadro A.11 Controles de calidad en a prueba de bioaccesibilidad por el método de la NOM-147 (continuación)

Muestra	peso (g)	λ , nm	193.7		226.5		220.30	
		Elemento	As		Cd		Pb	
		L.D.	(mg/L)	(mg/kg)	(mg/L)	(mg/kg)	(mg/L)	(mg/kg)
			0.05	1	0.05	1	0.05	1
material de referencia	0.20	BIO-L1-2	0.73	367	<L.D.	<L.D.	9.65	4823
material de referencia	0.20	BIO-L2-2	0.71	353	<L.D.	<L.D.	9.13	4567
material de referencia	0.20	BIO-L3-2	0.86	431	<L.D.	<L.D.	10.90	5450
material de referencia	0.20	BIO-L4-2	0.68	342	<L.D.	<L.D.	9.57	4786
material de referencia	0.20	BIO-L5-2	0.74	370	<L.D.	<L.D.	10.56	5280
material de referencia	0.20	BIO-L6-2	0.88	441	<L.D.	<L.D.	10.45	5225
Valores estadísticos		mínimo	0.68	342	<L.D.	<L.D.	9.13	4567
		máximo	0.88	441	<L.D.	<L.D.	10.90	5450
		media	0.77	384	N.A.	N.A.	10.04	5022
		mediana	0.74	369	N.A.	N.A.	10.05	5024
		D.E	0.08	42	N.A.	N.A.	0.69	345
		%CV	10.83	11	N.A.	N.A.	6.86	7

Nota: se calculó el mínimo, máximo, promedio, mediana, D.E. y CV ya que no hay valores reportados de recobro para la prueba de bioaccesibilidad, se calcularía el recobro si fueran concentraciones totales

Cuadro A.12.” Repetibilidad” en bioaccesibilidad por el método de Ruby

clave lab.	As Fase gástrica									
	30 min	promedio	DPR	D.E.	%CV	60 min	promedio	DPR	D.E.	%CV
1	2661	2632	2	N.A.	N.A.	2691	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
	2602					N.D.				
5	652	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1113	985	N.A.	95	10
	N.D.					971				
	N.D.					973				
	N.D.					883				
8	700	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1265	1177	N.A.	101	9
	N.D.					1191				
	N.D.					1243				
	N.D.					1008				
12	74	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	84	97	N.A.	22	23
	N.D.					129				
	N.D.					71				
	N.D.					103				

**Cuadro A.12.” Repetibilidad” en bioaccesibilidad por el método de Ruby
(continuación)**

clave lab.	As Fase intestinal									
	1 hora	promedio	DPR	D.E.	%CV	3 horas	promedio	DPR	D.E.	%CV
1	3127	2605	40	N.A.	N.A.	3164	2684	36	N.A.	N.A.
	2083					2203				
5	3494	3357	8	N.A.	N.A.	3598	3444	9	N.A.	N.A.
	3219					3290				
	N.D.					N.D.				
	N.D.					N.D.				

**Cuadro A.12 ” Repetibilidad” en bioaccesibilidad por el método de Ruby
(continuación)**

clave lab.	As Fase intestinal									
	1 hora	promedio	DPR	D.E.	%CV	3 horas	promedio	DPR	D.E.	%CV
8	818	824	N.A.	27	3	829	856	N.A.	23	3
	795					868				
	859					871				
	N.D.					N.D.				
12	62	67	N.A.	8	12	67	71	N.A.	4	6
	59					69				
	76					75				
	71					74				

**Cuadro A.12.” Repetibilidad” en bioaccesibilidad por el método de Ruby
(continuación)**

clave lab.	Cd Fase gástrica									
	30 min	promedio	DPR	D.E.	%CV	60 min	promedio	DPR	D.E.	%CV
1	473	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	481	515	13	N.A.	N.A.
	N.D.					550				
	N.D.					N.D.				
	N.D.					N.D.				
5	67	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	79	79	1	N.A.	N.A.
	N.D.					78				
	N.D.					N.D.				
	N.D.					N.D.				
8	276	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	358	304	N.A.	50	16
	N.D.					294				
	N.D.					324				
	N.D.					240				
12	55	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	60	60	2	N.A.	N.A.
	N.D.					61				
	N.D.					N.D.				
	N.D.					N.D.				

**Cuadro A.12.” Repetibilidad” en bioaccesibilidad por el método de Ruby
(continuación)**

clave lab.	Cd Fase gástrica									
	30 min	promedio	DPR	D.E.	%CV	60 min	promedio	DPR	D.E.	%CV
1	473	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	481	515	13	N.A.	N.A.
	N.D.					550				
	N.D.					N.D.				
	N.D.					N.D.				
5	67	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	79	79	1	N.A.	N.A.
	N.D.					78				
	N.D.					N.D.				
	N.D.					N.D.				
8	276	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	358	304	N.A.	50	16
	N.D.					294				
	N.D.					324				
	N.D.					240				
12	55	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	60	60	2	N.A.	N.A.
	N.D.					61				
	N.D.					N.D.				
	N.D.					N.D.				

**Cuadro A.12.” Repetibilidad” en bioaccesibilidad por el método de Ruby
(continuación)**

clave lab.	Cd Fase intestinal									
	1 hora	promedio	DPR	D.E.	%CV	3 horas	promedio	DPR	D.E.	%CV
1	35	39	N.A.	6	16	25	29	29	N.A.	N.A.
	33					33				
	47					NA				
	42					NA				
5	48	45	N.A.	5	11	41	36	N.A.	7	18
	45					41				
	49					34				
	39					27				
8	42	48	N.A.	9	19	38	42	N.A.	8	20
	59					51				
	45					37				
	N.D.					N.D.				
12	40	39	N.A.	3	8	35	34	N.A.	3	9
	38					36				
	42					29				
	35					36				

**Cuadro A.12 " Repetibilidad" en bioaccesibilidad por el método de Ruby
(continuación)**

clave lab.	Pb Fase gástrica									
	30 min	promedio	DPR	D.E.	%CV	60 min	promedio	DPR	D.E.	%CV
1	1780	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2426	2479	4	N.A.	N.A.
	N.D.					2532				
	N.D.					N.D.				
5	619	645	8	N.A.	N.A.	874	869	N.A.	26	4
	671					826				
	N.D.					913				
	N.D.					863				
8	748	687	18	N.A.		1089	1148	N.A.	65	6
	627					1131				
	N.D.					1255				
	N.D.					1106				
	N.D.					1157				
12	70	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	85	70	N.A.	13	19
	N.D.					60				
	N.D.					64				
	N.D.					N.D.				

**Cuadro A.12.” Repetibilidad” en bioaccesibilidad por el método de Ruby
(continuación)**

clave lab.	Pb Fase intestinal									
	1 hora	promedio	DPR	D.E.	%CV	3 horas	promedio	DPR	D.E.	%CV
1	1441	1342	15	N.A.	N.A.	942	1003	12	N.A.	N.A.
	1242					1064				
	N.D.					N.D.				
5	494	468	11	N.A.	N.A.	480	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
	442					N.D.				
	N.D.					N.D.				
	N.D.					N.D.				
8	204	213	8	N.A.	N.A.	206	201	5	N.A.	N.A.
	221					196				
	N.D.					N.D.				
	N.D.					N.D.				
	N.D.					N.D.				
12	37	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	30	33	18	N.A.	N.A.
	N.D.					36				
	N.D.					N.D.				
	N.D.					N.D.				
	N.D.					N.D.				

Cuadro A.13 Controles de calidad en la prueba de bioaccesibilidad por el método de Ruby (continuación)

λ , nm	193.7		214.4		220.3	
Elemento	As (mg/L)		Cd (mg/L)		Pb (mg/L)	
L.D. Calc. (mg/L)	0.05	% recobro	0.05	% recobro	0.05	% recobro
Bco adic. (1)	0.49	98	0.43	87	0.47	94
Bco adic. (2)	0.45	90	0.46	92	0.46	93

Cuadro A.13. Controles de calidad en la prueba de bioaccesibilidad por el método de Ruby (continuación)

λ , nm	193.7	214.4	220.3
Elemento	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)
L.D. Calc. (mg/L)	0.05	0.05	0.05
Bco adic. (1)	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Bco adic. (2)	<L.D.	<L.D.	<L.D.

Cuadro A.13. Controles de calidad en la prueba de bioaccesibilidad por el método de Ruby (continuación)

técnica	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
L.D. AA-flama	20	2	10
L.D. ICP-AES	3	12	9

Apéndice A.3 Propiedades químicas y toxicológicas del As, Cd y Pb.

A.3.1 Características químicas de arsénico, cadmio y plomo

Arsénico (As)

El arsénico es un elemento ubicuo, clasificado como elemento de frontera (metaloide). Pertenece al grupo V A de la Tabla Periódica. En el ambiente natural se presenta en dos estados de oxidación: +3 y +5. Los compuestos de As (III) forman derivados piramidales, con un par de electrones no compartidos, lo que permite formar complejos con ácidos de Lewis y metales de transición, mientras que los compuestos de As (V) tienen una estructura trigonal bipyramidal y no tienen electrones libres, lo cual probablemente contribuye a su estabilidad en la naturaleza (Palacios *et al.*, 1997). El arsénico puede existir en diversas formas geoquímicas y físicas en un sitio contaminado, que presentan diferentes grados de solubilidad y estabilidad, y por lo tanto, de nivel de riesgo ambiental (Rodríguez *et al.*, 1999).

En el suelo, el arsénico existe en ambientes reductores ($\text{pH} + \text{pE} \leq 7$), en su forma trivalente como arsenito (H_3AsO_3), que es la especie más soluble y tóxica (U.S. EPA, 1992); y como pentavalente en forma de arseniato (AsO_4^{3-}) con diferentes grados de protonación, dependiendo del pH (Sadiq, 1995). El comportamiento de esta especie es análoga al del fosfato, ya que precipita con hierro, aluminio y calcio en suelos naturales y con metales pesados en sitios contaminados (Gutiérrez *et al.*, 2012). El hierro es el catión que en general, controla la solubilidad del arseniato.

Cadmio (Cd)

El cadmio pertenece al grupo II B de la tabla periódica, que incluye al zinc y al mercurio, su valencia es 2. La solubilidad de las sales de cadmio en agua es muy variable, ya que los halogenuros, el sulfato y el nitrato son relativamente solubles mientras que el óxido, el hidróxido y el carbonato son prácticamente insolubles en agua (Badillo *et al.*, 1985). El cadmio es un metal tóxico, en medio acuoso se

presenta como ion libre (Cd^{2+}) o en forma de complejos hidroxilados (CdOH^+ a $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$) (Stumm, 1996).

La química del Cd en el suelo es controlada principalmente por el pH. Bajo condiciones ácidas presenta mayor solubilidad, pero a valores de pH más alto, se adsorbe en óxidos metálicos y arcillas, siendo éste el mecanismo más eficiente de remoción (Dudley *et al.*, 1991). Bajo condiciones alcalinas forma precipitados con carbonatos, hidróxidos y fosfatos. El cadmio forma complejos solubles con ligantes orgánicos e inorgánicos, en particular con cloruros, lo cual incrementa su movilidad (U.S. EPA, 1992).

Plomo (Pb)

El plomo pertenece al grupo IV A de la tabla periódica. En prácticamente todos los compuestos presenta el estado de oxidación de +2, la mayor parte de los compuestos de Pb son insolubles, excepto el nitrato y el acetato (Saldivar *et al.*, 1997). En el suelo, las especies catiónicas de plomo son sorbidas fuertemente por el humus, óxidos metálicos y arcillas. El plomo puede precipitar como sulfuros, carbonatos, fosfatos e inclusive como complejos orgánicos. Las principales especies inorgánicas solubles son el ion Pb^{2+} , complejos hidroxilados [PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_2$] y en menor proporción, los complejos con carbonatos [PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$] y sulfatos [PbSO_4 , $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$] (U.S. EPA, 1992). Puls *et al.*, (1991) demostró que la sorción de plomo disminuye en presencia de ligantes y en competencia de otros cationes, ya que el plomo presenta una fuerte afinidad a coordinarse con la materia orgánica.

A.3.2 Toxicología de arsénico, cadmio y plomo

El área de toxicología abarca el estudio de la toxicodinamia y la toxicocinética. La toxicodinamia se refiere al efecto xenobiótico o tóxico en el cuerpo, es decir a los mecanismos de toxicidad y los efectos adversos; mientras que la toxicocinética se refiere a los mecanismos de absorción, distribución, metabolismo y eliminación de la sustancia tóxica.

Arsénico

Toxicodinamia del arsénico: la toxicidad del As depende de la vía de exposición, forma química y estado de oxidación. El arsénico inorgánico es el responsable de la mayoría de casos de intoxicación en humanos. La gas arsina (AsH_3) es un agente hemolítico que es la forma más tóxica, pero difícilmente alcanza niveles en el ambiente que representen un riesgo, a diferencia del As (III) que se ha detectado en cuerpos de agua naturales y sitios contaminados. Esta especie es tóxica, pues tiene una gran afinidad por los grupos sulfhidrilo de las proteínas. En el caso del As (V), que es menos tóxico, puede sustituir el grupo fosfato en las reacciones que son catalizadas enzimáticamente, afectando procesos como la producción de ATP y la síntesis de ADN, sin embargo es difícil de evaluar, porque el As (V) se reduce a As (III) en el organismo (ATSDR CAS # 7440-38-2).

Los *efectos agudos* característicos del arsénico son alteraciones gastrointestinales (vómitos, diarrea, dolores abdominales); en sistema cardiovascular (arritmias cardíacas y choque); sistema nervioso (desmielinización axonal); daño renal (desequilibrio electrolítico, tumores) y hepático (cirrosis, cáncer). Los efectos crónicos dependen de la vía de exposición, y son aparte de los ya mencionados, lesiones en piel (ulceraciones, cáncer de piel, hiperpigmentaciones), vías respiratorias (laringitis, irritación de mucosas, cáncer) y sistema inmunitario (alteración en metabolismo del grupo hemo). El As es un agente teratogénico (anencefalia), mutagénico (alteraciones cromosómicas) y carcinogénico (agente co-carcinógeno) (Vega, 1985).

Toxicocinética del arsénico: Las principales vías de ingreso son el tracto gastrointestinal (TGI) y el sistema respiratorio.

Absorción: los compuestos arsenicales se absorben en el humano a través del TGI, un 95% en solución acuosa. La absorción por vía dérmica es baja y alcanza solamente el 2%. El ingreso por el sistema respiratorio depende del tamaño de las partículas, su solubilidad y la forma química del compuesto. El As (III) es la forma química de origen antropogénico más abundante en el aire. Las partículas menores a $7 \mu\text{m}$ se absorben en un 75 a 85%, mientras que las partículas grandes

se depositan en vías respiratorias superiores, son removidas por el movimiento ciliar y transportadas al TGI (Palacios, 1997).

Distribución: los compuestos arsenicales se acumulan principalmente en el hígado, riñón, pulmones y bazo. Como ya se comentó, el As (III) se une preferentemente a grupos sulfhidrilo de proteínas (-SH), como la queratina, por lo que se deposita en pelo y uñas.

Metabolismo: la biotransformación del As se realiza principalmente en hígado, aunque su mecanismo no se ha establecido. Se han propuesto dos tipos de reacciones, algunas que reducen al As (V) a trivalente, y otras de metilación oxidativa que actúan sobre esta especie reducida. Varios factores pueden influir en la capacidad de metilación del As, entre ellos dosis, tiempo de exposición, una dieta alta en metionina y proteínas (aminoácido con grupo -SH), y el probable polimorfismo genético de la(s) enzima(s) metilante(s) (Osorio *et al.*, 1987).

Eliminación: el As se elimina entre un 50 al 70%, principalmente, por el riñón, en forma de ácido dimetil-arsínico (DMA). A través de la orina se excreta sin metilar aproximadamente un 20%. Las proporciones relativas de As (III), As (V), MMA y DMA en la orina pueden variar según la forma química, tiempo de exposición, dosis y especie de animal expuesto (ibídem). En general tienen una vida media corta, por ejemplo es de 7.4 h para el ácido monometil-arsónico (MMA) y 5.6 h para el DMA (Osorio *et al.*, 1987).

Cadmio

Toxicodinamia del cadmio: la toxicidad en este elemento, depende de su capacidad para interferir en procesos fisiológicos que involucran al Ca, Cu, Fe y Zn (Vega, 1985). A nivel celular, los mecanismos de toxicidad se han propuesto teóricamente, pues no hay experimentos in vivo. El mecanismo de acción se debe a la afinidad por radicales de los grupos tiol (-SH), alcohol (-OH), carboxilo, fosfatidil, cisteinil e histidil, y a su acción competitiva con otros elementos esenciales (Ramírez *et al.*, 2002); así como con la generación de radicales libres (WHO, 1992).

Los principales *efectos tóxicos* del Cd son neumonitis química²³, disfunción renal con proteinuria y enfisema²⁴.

Toxicocinética del cadmio: generalmente ingresa en la población por medio de ingestión oral y en trabajadores por inhalación. La ingesta ocurre por medio de agua o alimentos contaminados, los cuales fueron almacenados en vasijas o recipientes con superficies recubiertas por Cd. La exposición gastrointestinal prolongada, provoca daño al funcionamiento de los túbulos renales, que se manifiesta con proteinuria.²⁵ En casos extremos de exposición, como el que sucedió en Japón, donde se contaminaron campos de cultivo de arroz, este fue consumido por la población, posteriormente se desarrolló la enfermedad Itai-Itai, en mujeres mayores de 40 años, la cual provoca alteración en el metabolismo de calcio, que se manifiesta como una osteomalacia²⁶ con osteoporosis²⁷ (Vega, 1985).

El Cd presenta efectos renales como aminoaciduria²⁸, glucosuria²⁹, fosfaturia³⁰ con hipofosfatemia³¹ e incremento de sodio con disminución de ácido úrico.

Absorción y distribución: el Cd absorbido pasa a la sangre, donde se une tanto a los glóbulos rojos como a las proteínas intracelulares (metalotioninas), que tienen grupos sulfhidrilos (Vega, 1985). A través de la sangre se transporta a diversos órganos y tejidos, principalmente riñones e hígado, donde se retiene cerca del

²³ Es una inflamación de los pulmones o dificultad respiratoria, debido a la inhalación de vapores químicos.

<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/000143.htm>

²⁴ Tipo de enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC), que implica lesiones alvéolos. Como consecuencia, el cuerpo no recibe el oxígeno necesario.

<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/emphysema.html>

²⁵ Presencia de proteínas en la orina.

²⁶ Reblandecimiento óseo generalizado, por disminución del calcio disponible.

²⁷ Es el adelgazamiento del tejido óseo y la pérdida de la densidad en los huesos con el tiempo.

<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/000360.htm>

²⁸ Es una cantidad anormal de aminoácidos en la orina.

<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/003366.htm>

²⁹ Presencia de glucosa en la orina a niveles elevados.

<http://www.mapfre.com/salud/es/cinformativo/glucosaria-renal.shtml>

³⁰ Eliminación de fosfatos por la orina. <http://salud.doctissimo.es/diccionario-medico/fofaturia.html>

³¹ Es un nivel bajo de fósforo en la sangre.

<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/000307.htm>

50%, el resto se transporta a glándulas salivales, páncreas, músculo, y en menor proporción al sistema nervioso central (Osorio *et al.*, 1997).

El Cd se acumula en el testículo y la próstata, por lo cual se le relaciona con cáncer en éstos órganos, afectando a la población que se expone ocupacionalmente (Vega, 1985).

Metabolismo: la estructura atómica del Cd es muy parecida a la del Zn, por lo cual puede sustituir a este elemento esencial en algunas enzimas, como la carboxipeptidasa, la cual cataliza la degradación de los péptidos, inhibiendo su acción enzimática (Badillo, 1985).

Eliminación: normalmente la excreción es muy lenta y ocurre principalmente por la orina, en menores cantidades se excreta en las heces, aunque también puede eliminarse el cabello y la leche materna (Osorio, 1997).

Plomo

Toxicodinamia del plomo: este elemento compite con diversos metales esenciales, especialmente con el Ca y el Zn en sus sitios de inserción; debido a su afinidad por los grupos sulfhidrilos (-SH) de las proteínas. En consecuencia, altera la forma y función de las enzimas que contienen grupos (-SH), y altera el transporte de iones esenciales (Corey *et al.*, 1989).

En el sistema hematopoyético, el Pb actúa reduciendo la producción de eritrocitos, es decir incremento en la fragilidad de la membrana eritrocitaria, y por consiguiente su ruptura; modifica precursores del eritrocito en médula, e inhibe la síntesis del grupo hemo. Existen evidencias de que el Pb es teratogénico y carcinogénico en animales, y se presupone que en los humanos también lo es (Saldívar *et al.*, 1997). Se ha demostrado que el Cd y el Pb tienen efecto aditivo en problemas cardíacos.

Toxicocinética del plomo: este metal se *absorbe* por inhalación, por ingestión y a través de la piel. La concentración y posible difusión del Pb hacia el organismo, depende de la vía de ingreso, el tamaño de la partícula y el tipo de compuesto de

Pb (orgánico o inorgánico). Además de esto, la absorción del Pb depende de factores propios del organismo, tales como la edad, estado fisiológico y la integridad de los tejidos. En el caso del plomo, es de interés considerar las diferencias entre individuos o entre grupos, en cuanto a factores nutricionales, metabólicos, anatómicos y de actividad física, que pueden inducir diferencias en la absorción (Corey *et al.*, 1989).

Según un modelo sobre dinámica pulmonar, un 35% del Pb inhalado (inorgánico u orgánico), se deposita en vías aéreas. Parte de las partículas inhaladas asciende por acción de los cilios, pasa al esófago y se absorbe parcialmente en el tracto gastrointestinal. Las partículas restantes que llegan hasta los alveolos, son absorbidas y pasan a la sangre. Entre 35 y 50 % de Pb que alcanza el tracto respiratorio inferior, se absorbe y pasa a torrente sanguíneo. Con respecto a la absorción cutánea, ingresan principalmente los compuestos orgánicos de Pb (Corey *et al.*, 1989).

La *absorción* gastrointestinal en adultos representa menos del 10% del Pb ingerido. La tasa de absorción a nivel intestinal, es independiente de la forma química del compuesto de Pb, sin embargo, los compuestos orgánicos son los que se absorben más. En niños principalmente lactantes, la contribución del Pb ingerido al torrente sanguíneo es más elevada que en adultos (hasta de un 50 %). Estos porcentajes pueden incrementarse tanto en adultos como en niños, debido a una dieta pobre en Ca, Fe o proteínas. A nivel intestinal, el Pb presenta los mismos mecanismos de absorción que el Ca, por lo tanto, las cantidades de Ca en la dieta influyen en la absorción del Pb, dietas ricas en Ca restringen la absorción intestinal del Pb y viceversa (Badillo *et al.*, 1985).

Los sulfuros de plomo son abundantes en los residuos y suelos de las minas, al ser insolubles presentan una absorción digestiva moderada. Sin embargo, en los procesos pirometalúrgicos de las minas, se generan compuestos más solubles de plomo, que representan un mayor riesgo (Badillo *et al.*, 1985).

Distribución: el Pb se distribuye dependiendo la tasa de liberación sanguínea, entre los diversos compartimentos del organismo humano. El Pb inorgánico se acumula preferentemente en los huesos, y en menor proporción en hígado, riñones y músculo estriado. Los compuestos orgánicos, tales como el tetrametilo y el tetraetilo de Pb, tienden a acumularse en el hígado (Corey *et al.*, 1989). En adultos humanos, el 94% aproximado de la carga total de Pb se encuentra en esqueleto, y en niños solo el 73%. Durante el embarazo, las concentraciones de Pb cambian, especialmente en mujeres con dietas deficientes en Ca, debido a la pérdida del mineral óseo (Saldivar *et al.*, 1997).

El Pb traspasa fácilmente la placenta, ya que la concentración en la sangre del recién nacido, es similar a la concentración de la madre, también traspasa la barrera cerebral, sin embargo el cerebro no acumula Pb de manera significativa (Corey *et al.*, 1989).

Todos los compuestos inorgánicos (sales y óxidos de Pb) actúan en el organismo de la misma forma una vez que han sido absorbidos, mientras que los compuestos orgánicos difieren de los inorgánicos, en cuanto a su absorción y distribución en el organismo (Badillo *et al.*, 1985).

Eliminación: el Pb se elimina a través de la orina, heces, bilis, cabello, lágrimas, saliva y sudor, así como la leche materna (Saldivar *et al.*, 1997). La eliminación en los animales varía dependiendo la especie, por ejemplo, en los mandriles la principal vía de excreción es la orina, mientras que en ratas y borregos, la excreción biliar puede ser mayor que la urinaria (Badillo *et al.*, 1985).