



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

## **POSGRADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS**

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA**

**MANEJO INTEGRAL DE ECOSISTEMAS**

**“DIAGNÓSTICO DE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN LA ZONA  
METROPOLITANA DE SAN LUIS POTOSÍ-SOLEDAD DE GRACIANO SÁNCHEZ”**

# **TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**MAESTRA EN CIENCIAS BIOLÓGICAS**

**PRESENTA:**

**ANAHÍ AGUILERA PANTOJA**

**TUTORA PRINCIPAL DE TESIS: DRA. CYNTHIA ARMENDARIZ ARNEZ**

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA**

**COMITÉ TUTOR: DR. FRANCISCO BAUTISTA ZÚÑIGA**

**CENTRO DE INVESTIGACIONES EN GEOGRAFÍA AMBIENTAL**

**DR. FELIPE FRANCISCO GARCÍA OLIVA**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN ECOSISTEMAS Y SUSTENTABILIDAD**

**CD. MX.**

**SEPTIEMBRE, 2017**



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.





# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

## **POSGRADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS**

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA  
MANEJO INTEGRAL DE ECOSISTEMAS**

**“DIAGNÓSTICO DE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN LA ZONA  
METROPOLITANA DE SAN LUIS POTOSÍ-SOLEDAD DE GRACIANO SÁNCHEZ”**

# **TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**MAESTRA EN CIENCIAS BIOLÓGICAS**

**PRESENTA:**

**ANAHÍ AGUILERA PANTOJA**

**TUTORA PRINCIPAL DE TESIS: DRA. CYNTHIA ARMENDARIZ ARNEZ**

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA**

**COMITÉ TUTOR: DR. FRANCISCO BAUTISTA ZÚÑIGA**

**CENTRO DE INVESTIGACIONES EN GEOGRAFÍA AMBIENTAL**

**DR. FELIPE FRANCISCO GARCÍA OLIVA**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN ECOSISTEMAS Y SUSTENTABILIDAD**

**MÉXICO, CD. MX. SEPTIEMBRE, 2017**




Lic. Ivonne Ramírez Wence  
Directora General de Administración Escolar, UNAM  
Presente

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la reunión ordinaria del Subcomité de Ecología y Manejo Integral de Ecosistemas del Posgrado en Ciencias Biológicas, celebrada el día 31 de julio de 2017, se acordó poner a su consideración el siguiente jurado para el examen de grado de Maestra en Ciencias Biológicas de la alumna **Aguilera Pantoja Anahí** con número de cuenta **412023332** con la tesis titulada: **"Diagnóstico de contaminación por metales pesados en la zona Metropolitana de San Luis Potosí-Soledad de Graciano Sánchez"** bajo la dirección de la **Dra. Cynthia Armendariz Arnez**:

Presidente:	Dr. Avtandil Gogichaishvili
Vocal:	Dra. Patricia Quintana Owen
Secretario:	Dr. Francisco Bautista Zúñiga
Suplente:	Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz
Suplente:	Dr. Felipe Francisco García Oliva
Emergente:	Dra. Yunuen Tapia Torres

Sin otro particular, quedo de usted.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**  
Cd. Universitaria, CDMX., a 29 de agosto de 2017.

  
Dr. Adolfo Gerardo Navarro Sigüenza  
Coordinador del Programa



## AGRADECIMIENTOS

Al Posgrado en Ciencias Biológicas de la UNAM por aceptarme en su programa de estudios y por brindarme las herramientas necesarias para formarme como maestra en ciencias. Me siento sumamente orgullosa de ser parte de esta comunidad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para llevar a cabo mis estudios de maestría y por la beca mixta de movilidad nacional. Sin cuyo apoyo, los sueños de muchos jóvenes se verían truncados, incluido el mío. También le agradezco por su apoyo económico al proyecto “Las propiedades magnéticas de los suelos y sus aplicaciones: contaminación, uso de fuego en agricultura, clasificación y cartografía” (clave CB-2011-01- 169915).

A mi tutora principal, la Dra. Cynthia Arméndariz Árnez y a los demás miembros del Comité Tutor: el Dr. Francisco Bautista Zúñiga y el Dr. Felipe García Oliva. Por todo su apoyo y enseñanzas a lo largo de estos dos años de trabajo en conjunto. Gracias por aceptar ser mis guías en este camino emprendido y por comprometerse con mi formación.

## AGRADECIMIENTOS A TÍTULO PERSONAL

Agradezco a todas aquellas personas que me apoyaron de alguna manera durante mis estudios de maestría. A mis profesores por su vocación docente, por compartir sus conocimientos y su disposición para atender mis dudas, incluso por correo electrónico. Y a quienes me permitieron tomar clases aun por videoconferencia, sin importar las molestias que esto pudiera ocasionar. Muchas gracias.

A todos los autores de artículos, libros y otros documentos en los cuales aprendí tanto, a ellos que también se volvieron mis maestros. A todos los integrantes del Jurado, por aceptar ser parte de esta investigación y ayudarme a mejorar este trabajo. Gracias por darse el tiempo y por todas sus valiosas observaciones.

Al Dr. Avto Gogichaishvili, Dr. Juan Julio Morales y Dr. Rubén Cejudo, del Laboratorio Universitario de Geofísica Ambiental (UNAM), por permitirme y enseñarme a realizar las mediciones magnéticas y por orientarme con el manejo de los datos. A la Dra. Patricia Quintana y al M.C. Daniel Aguilar, del Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (CINVESTAV, Mérida) en donde me enseñaron las técnicas de XRF, DRX y SEM-EDS. Les agradezco infinitamente todo su apoyo y asesoría.

También quiero agradecer a la QFB. Esther Rodríguez, MGPT. José Luis Cortés, M.C. Alexander Duque y a la Dra. María del Carmen Delgado por su constante apoyo y dedicación, por ayudarme, ya sea en el trabajo de campo, de laboratorio, con asesoría técnica, etc. y por siempre hacer tiempo para atenderme. Lo valoro de todo corazón.

Agradezco a todos mis amigos que me motivaron durante esta etapa y algunos durante toda mi vida, a Jessi, Pao, Fer, Gio, Jhoana, Moni, Nadia, Yadis, Vane y Luis Daniel, al igual que al resto de mis licenciados en Ciencias Ambientales. Gracias por ser honestos y estar dispuestos a ayudarme en lo que haga falta. Los quiero mucho, compañeros.

Muy especialmente quiero agradecer a mi familia, por estar conmigo y darme su apoyo incondicionalmente, a mis papás que tanto amo y a quienes les debo todo lo que soy. A mi hermano querido y a mis hermosos sobrinos Owen y Vicky que me llenan de ánimo y por quienes me esfuerzo para ser un buen ejemplo. Al resto de la familia que han hecho tanto por



mí, no puedo olvidar todo su amor, sus bromas y su presencia en cada momento de mi vida. Son un soporte muy grande y los valoro profundamente. Me han enseñado que la familia está en las buenas y en las malas y que la unión es lo primero.

A mi nueva familia, mis suegros y mis cuñadas, he aprendido a quererlos muchísimo en tan poco tiempo, gracias por mostrar siempre su apoyo para que todos nuestros sueños se vuelvan realidad y por darme el regalo más grande que he recibido en mi vida.

Agradezco de todo corazón a mi amado esposo, porque sin él esta etapa nunca habría sido igual. Este logro es tan mío como tuyo, Anyelo, te agradezco por apoyarme en cada parte de esta investigación, desde la planeación y el muestreo, hasta el trabajo de laboratorio y en el uso de ArcGis, gracias por ser mi GPS personal. Aprecio profundamente todo lo que haces por mí. Has sido y siempre serás, un pilar muy importante en mi vida, gracias por sostenerme en los momentos en los que creo no poder más y por darme tanta estabilidad emocional, te aseguro que haces de mí una mejor persona y sin ti estos dos años no habrían sido tan inolvidables.

Por último, quiero agradecer a Dios y con mayúscula, porque así aprendí a escribirlo. A pesar de la falta de pruebas de su existencia, la idea de Él siempre me ha acompañado a lo largo de mi vida, me ha reconfortado y me ha sacado adelante, por eso agradezco al universo, al cielo, a la tierra y a todo lo que se deba agradecer (hasta a mí misma) por llenar mi “corazón” de fuerza y sentido.



Para todos aquellos que han padecido directamente

las consecuencias de la contaminación ambiental.

Seguimos trabajando.

# ÍNDICE

RESUMEN .....	viii
ABSTRACT .....	x
1 INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Justificación y planteamiento.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 General.....	3
2.2 Particulares.....	3
3 ANTECEDENTES.....	3
3.1 Contaminación ambiental por metales pesados .....	3
3.2 Comportamiento de los contaminantes en el ambiente.....	4
3.2.1 Cobre (Cu) .....	7
3.2.2 Plomo (Pb).....	8
3.2.3 Zinc (Zn).....	9
3.3 Geoestadística .....	10
3.4 Propiedades magnéticas .....	12
3.4.1 Susceptibilidad magnética .....	14
3.4.2 Magnetización remanente isotérmica (MRI).....	15
3.5 Área de estudio .....	16
3.5.1 Clima y condiciones meteorológicas .....	16
3.5.2 Geología .....	17
3.5.3 Edafología.....	17
3.5.4 Actividades económicas y uso de suelo urbano .....	18
3.5.5 Problemas de salud por MP en la Cd. de San Luis Potosí.....	20
4 METODOLOGÍA .....	25
4.1 Muestreo .....	25
4.2 Pretratamiento de las muestras .....	26
4.2.1 pH y Conductividad eléctrica .....	27

4.3	Identificación del posible origen de los elementos .....	27
4.3.1	Medición de los elementos por fluorescencia de rayos X (FRX).....	27
4.3.2	Estadística descriptiva y correlaciones de Pearson.....	28
4.4	Evaluación de la contaminación por uso de suelo y tipo de vialidad .....	28
4.4.1	Análisis de varianza.....	29
4.5	Delimitación de las zonas más contaminadas .....	29
4.5.1	Análisis geoestadístico .....	29
4.6	Parámetros magnéticos como indicadores Proxy de contaminación .....	30
4.6.1	Susceptibilidad magnética ( $\chi_{lf}$ ).....	30
4.6.2	Magnetización remanente isotérmica (MRI).....	30
4.6.3	Observación de partículas magnéticas al microscopio e identificación de sus principales fases mineralógicas.....	31
4.6.4	Análisis de datos.....	31
5	RESULTADOS .....	32
5.1	Origen de los elementos.....	32
5.1.1	Estadística descriptiva .....	32
5.1.2	Correlaciones de Pearson.....	32
5.2	Evaluación de la contaminación por uso de suelo y tipo de vialidad .....	34
5.2.1	Revisión de los grupos mediante el análisis discriminante .....	34
5.2.2	Tipo de análisis de varianza .....	34
5.2.3	Gráficas por uso de suelo.....	35
5.2.4	Gráficas por tipo de vialidad .....	43
5.3	Delimitación de las zonas más contaminadas.....	50
5.3.1	Resumen geoestadístico.....	50
5.3.2	Mapas .....	50
5.4	Parámetros magnéticos como indicadores Proxy de contaminación .....	64
5.4.1	Principales minerales magnéticos y partículas magnéticas .....	66
6	DISCUSIÓN.....	68
6.1	Identificación del origen de los elementos .....	68
6.2	Evaluación de la contaminación .....	69
6.2.1	Por uso de suelo.....	69

6.2.2	Por tipo de vialidad.....	72
6.3	Delimitación de las zonas más contaminadas.....	74
6.4	Evaluación de los parámetros magnéticos como indicadores Proxy de contaminación.....	79
7	CONCLUSIONES .....	83
7.1	Identificación del posible origen de los elementos .....	83
7.2	Evaluación de la contaminación por uso de suelo y tipo de vialidad. ....	84
7.3	Delimitación de las zonas con mayor contaminación.....	85
7.4	Evaluación de los parámetros magnéticos como indicadores <i>Proxy</i> de contaminación por metales pesados.....	87
7.5	Consideraciones a futuro .....	88
8	LITERATURA CITADA.....	89
	ANEXO 1 .....	99

## RESUMEN

La Zona Metropolitana de San Luis Potosí-Soledad de Graciano Sánchez (ZMSLP-SGS) es la undécima zona metropolitana de México con mayor número de habitantes y se ha caracterizado por tener un amplio desarrollo industrial, contando con un parque industrial desde hace más de 50 años y un Complejo Metalúrgico (CM) que ha estado en operación por más de un siglo transformando metales mediante la función del cobre y el beneficio del zinc, plomo y arsénico.

Alrededor de esta industria metalúrgica se han reportado altas concentraciones de metales pesados (MP) en suelos y aire, así como niveles detectables de plomo en la sangre de niños potosinos y afectaciones a la capacidad de atención de los menores. Debido a lo anterior, resulta imperante realizar un diagnóstico de contaminación, en toda la ZMSLP-SGS, para delimitar la extensión de la contaminación y de esta manera identificar sitios de acción.

Se tomaron 100 muestras de polvo y se analizaron las concentraciones de los elementos mayores (que suman el 99% de la composición total) y MP, mediante XRF. Posteriormente, se elaboraron mapas geoestadísticos, mediante los cuales se identificó que los sitios con las concentraciones más elevadas de cobre y zinc se localizan alrededor del CM y que las zonas que superan los límites de la Guía Canadiense sobre Calidad de Suelos para la Protección de la Salud Ambiental y Humana se extienden hasta el centro histórico de la ciudad de SLP.

En el caso del plomo se encontró un patrón más complejo de distribución espacial, en el cual las zonas con valores mayores a los  $400 \text{ mg kg}^{-1}$  (límite establecido en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) forman una media luna comenzando junto a los residuos metalúrgicos del CM, dirigiéndose hacia el Este, hasta el centro histórico y subiendo al Norte. Si, por otra parte, se considera el límite de la Guía Canadiense, prácticamente toda la ciudad de SLP supera este valor.

La evaluación de la contaminación por uso de suelo (Áreas Urbanizables, Habitacional, Mixto e Industrial) y tipo de vialidad (Rural, Terciaria, Secundaria y Primaria), mediante análisis de varianza, mostró que, en el uso mixto, que van del sur del CM hasta el centro histórico, se localizan las concentraciones más altas de cobre y zinc, con diferencias estadísticamente significativas respecto a los usos: áreas urbanizables, habitacional e

industrial; mientras que las concentraciones de plomo son similares entre usos de suelo. La flota vehicular no es una fuente significativa de Cu, Zn o Pb en la ZMSLP-SGS, sino que son fuentes puntuales, principalmente el CM, las que incrementan el contenido de MP, en el uso mixto y en áreas circundantes.

Por otra parte, a pesar de que los parámetros magnéticos han sido empleados como metodología *Proxy* de contaminación por MP en sitios urbanos, debido a su bajo costo, rapidez de medición y confiabilidad; en la ZMSLP-SGS no pueden ser utilizados como indicadores indirectos de contaminación para el monitoreo frecuente de la zona debido a que no relacionan con las concentraciones de los MP.

Se ha mostrado que las emisiones industriales y vehiculares se relacionan, comúnmente, con partículas de tamaño ultrafino que generan problemas respiratorios y cardiovasculares en la población. En la ZMSLP-SGS se encontró un incremento en la señal magnética de los usos Mixto e Industrial, respecto a los usos Área Urbanizable y Habitacional; así como de las vialidades más transitadas (secundarias y primarias) respecto a las rurales y terciarias. El análisis granulométrico de las partículas magnéticas, por tanto, es un asunto que se debería tratar a futuro para salvaguardar la salud de los habitantes.

## ABSTRACT

The San Luis Potosí-Soledad de Graciano Sánchez Metropolitan Area (SLP-SGSMA) is the eleventh largest metropolitan area in Mexico ranked by population. It has had a vast industrial development, starting with a Metallurgical Complex (MC), which has been operating for over a century. A copper, zinc, lead and arsenic smelters have been part of the M-MC. High heavy metals concentrations in soils and air have been found around this Complex, as well as elevated blood lead levels among children from SLP and affections to their attention process due to lead exposure.

That is why, it is necessary to do a diagnosis of contamination in the entire SLP-SGSMA to delimitate the affected sites. A hundred dust samples were collected and element concentrations were determined through XRF. After that geostatistical maps were produced. The more polluted sites with copper and zinc were found surrounding the M-MC and the values that exceed the Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health arrive at the historic center.

In relation to the lead concentrations, a complex spatial distribution pattern was found. Values exceeding the Mexican norm ( $400 \text{ mg kg}^{-1}$ ) draw a half-moon shape, from the metallurgical slags to the historic center and head towards north. When considering the Canadian Guideline for lead, almost all the SLP city exceeds the limit.

The evaluation of the contamination under different urban land uses (developable areas, residential, mix and industrial) and types of roads (rural paths, streets, avenues and roads) showed that the mixed land use, encompassing the south part of the M-MC until the historic center, has the highest concentrations of copper and zinc.

There were statistically significant differences between this land use and the others: developable areas, residential and industrial uses. Nevertheless, there were not significant differences between land uses for the lead concentrations. Vehicular traffic does not seem to make an important contribution to the heavy metals contents in the urban dust. By contrast, point sources are the main responsible for the high heavy metals concentrations in the mixed land use and surrounding zones.



Finally, the magnetic parameters have been used as indicators of contamination in urban areas, because they are cheap, fast and reliable. However, they cannot be employed to monitor the contamination in the SLP-SGSMA because of the lack of a positive strong correlation between the magnetic parameters and the copper, lead and zinc concentrations.

On the other hand, industrial and vehicular emissions, product of combustion, are commonly related to ultrafine particles, which cause respiratory and cardiovascular diseases. In the SLP-SGSMA there was an increase in the magnetic signal in the mixed and industrial land uses, as well as in the roads with highest traffic (avenues and highways). Therefore, granulometric analysis of the magnetic particles is a necessary issue to be address in future researches to ensure population health.

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Justificación y planteamiento

Las actividades humanas que se llevan a cabo en las zonas urbanas, ya sea de servicios, domésticas e industriales, generan emisiones constantes de partículas a la atmósfera. Entre estas destacan la quema de combustibles fósiles, el desgaste de los vehículos automotores, la actividad industrial y las operaciones metalúrgicas, por ejemplo. Las partículas emitidas se depositan lentamente sobre calles y banquetas y, en parte, se pueden resuspender por la acción del viento y el tránsito vehicular. Dependiendo de su tamaño, las partículas pueden ser inhaladas (PM<sub>10</sub>) y por su forma y propiedades químicas, como composición y solubilidad, pueden causar daños a la salud de los seres humanos (Sánchez-Duque et al. 2015; Pérez-Vázquez et al. 2015; Keshavarzi et al. 2015; Liu et al. 2015).

Una ciudad del centro del país que llama la atención debido a los problemas de contaminación por Metales Pesados (MP) que se han reportado es San Luis Potosí (SLP) (Aragón Piña et al. 2000; Aragón-Piña et al. 2002; Aragón-Piña et al. 2006; Pineda-Martínez et al. 2014; Pérez et al. 2014), así como las afectaciones a la salud de los pobladores (Díaz-Barriga et al. 1993; Calderón et al. 2001; Carrizales et al. 2006; Pérez-Vázquez et al. 2015).

El crecimiento de la ciudad y su cercanía con la cabecera del municipio vecino: Soledad de Graciano Sánchez, han dado paso a la formación de un área conurbada denominada Zona Metropolitana de San Luis Potosí – Soledad de Graciano Sánchez (ZMSLP-SGS), la cual se clasifica como la décima zona metropolitana de México, con base en su producción económica total y como la undécima, por su número de habitantes (INEGI 2014).

La historia minero-metalúrgica de este sitio y el alto desarrollo industrial que ha presentado en los últimos 50 años la convierten en una urbe que debería ser monitoreada regularmente para asegurar el bienestar de la población. Para este fin, resulta necesario elaborar un diagnóstico de contaminación por MP que considere toda la ZMSLP-SGS y permita delimitar la extensión del área afectada; ya que los estudios previos sólo se han enfocado en los suelos aledaños al Complejo Metalúrgico (CM) presente en la zona, encontrando altas concentraciones de Cu, Pb y Zn (Pérez et al. 2014; Carrizales et al. 2006).

Actualmente existen técnicas muy útiles para llevar a cabo este tipo de estudios, como es el caso de la interpolación geoestadística, la cual se ha vuelto una herramienta poderosa, en los estudios de contaminación ambiental, debido a su capacidad para estimar las concentraciones de los metales pesados en sitios no muestreados (Guillén et al. 2011). A través de esta herramienta es posible identificar las zonas más contaminadas, así como determinar hasta dónde se extiende dicha contaminación.

Debido a que las concentraciones más altas de los MP generalmente forman patrones específicos alrededor de sitios industriales o vialidades con alto tráfico vehicular, se han empleado los mapas geoestadísticos para identificar las fuentes emisoras de los MP (Guvenc et al. 2003). Por otro lado, la generación y distribución de los metales pesados también depende del uso del suelo y del tipo de vialidad (Delgado et al. 2015), por lo que su análisis permite identificar los usos del suelo que genera un incremento de las concentraciones de los MP, así como la influencia de fuentes puntuales y móviles en la contaminación ambiental urbana.

Los diagnósticos de contaminación por MP en las ciudades no se realizan periódicamente debido al gran número de muestras que se requieren y al alto costo de los análisis químicos, así como al largo tiempo de medición. Esto ha incrementado el número de estudios que emplean metodologías *Proxy*, como los parámetros magnéticos (Aguilar Reyes et al., 2011; Bautista et al., 2013; Cejudo-Ruíz et al., 2015; S. G. Lu & Bai, 2006; S. Lu, Yu, & Chen, 2016; Xia et al., 2014) para evaluar los niveles de contaminación por MP. Estos indicadores son rápidos, de bajo costo y confiables, por lo que representan una alternativa viable para realizar diagnósticos de contaminación e identificar las zonas más afectadas.

El principal aporte de este trabajo es llevar a cabo, por primera vez, la determinación de la extensión de la contaminación por MP en toda la ZMSLP-SGS; determinar la influencia del uso de suelo y el tipo de vialidad en la contaminación por MP; así como, evaluar la susceptibilidad magnética y la magnetización remanente isotérmica a 0.7T como indicadores indirectos de contaminación por MP, para el monitoreo continuo de esta zona.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 General

El objetivo de este trabajo es la evaluación de la contaminación ambiental urbana de la Zona Metropolitana de San Luis Potosí-Soledad de Graciano Sánchez, México (ZMSLP-SGS), asociada a los MP: Cu, Pb y Zn, mediante la determinación de la composición de los polvos urbanos, por uso de suelo y tipo de vialidad.

### 2.2 Particulares

- Dilucidar el origen de los elementos químicos mayores (Al, Ca, Fe, K, Mn, Na, Si y Ti) y menores (Rb, Sr, Y), incluidos los metales pesados (Cu, Pb y Zn).
- Evaluar el efecto del uso de suelo y el tipo de vialidad en la contaminación por metales pesados de los polvos urbanos.
- Delimitar las zonas más afectadas por la contaminación por metales pesados.
- Evaluar los parámetros magnéticos como indicadores *Proxy* de contaminación por metales pesados.

## 3 ANTECEDENTES

### 3.1 Contaminación ambiental por metales pesados

El surgimiento de grandes urbes y la industrialización de los procesos que proveen bienes y servicios, han generado evidentes beneficios para el ser humano. Sin embargo, también han provocado la aparición de nuevos riesgos (Vargas Marcos 2005). Un contaminante es una sustancia presente en concentraciones elevadas como resultado de emisiones naturales o antrópicas y que puede tener un efecto perjudicial en el ambiente (Manahan 2007).

Los metales pesados (MP), comúnmente son catalogados como contaminantes, se localizan dentro de un conjunto de elementos que presentan propiedades metálicas, aunque a veces también se incluyen metaloides y elementos no metálicos. Tienen alta masa atómica y una densidad al menos cinco veces mayor que la del agua ( $>5 \text{ g cm}^{-3}$ ), ya que se supone que el peso y la toxicidad están inter-relacionados (Tchounwou et al. 2012).

Gran parte de la contaminación ambiental urbana y la exposición humana a MP es resultado de actividades antrópicas, tales como la minería y metalurgia, la producción industrial, el uso

doméstico y agrícola de metales y productos que los contienen, la incineración de basura, la quema de combustibles fósiles, entre otros. El intemperismo y las erupciones volcánicas también contribuyen a la contaminación por MP (García Rodríguez 2017; Tchounwou et al. 2012).

La flota vehicular es otra fuente emisora de metales pesados, en las ciudades, ya que estos elementos están presentes en la carrocería de los automóviles, los neumáticos, algunos aditivos para coches y en la gasolina. Los cuales, a través de la combustión y el uso de los vehículos, se van liberando al ambiente (Chen et al. 2014). Identificar la fuente es muy importante porque su control permite reducir o incluso eliminar dicha contaminación.

La industria minera-metalúrgica, que produce los metales utilizados para la fabricación de casi todos los productos actuales, es una de las mayores generadoras de residuos con un alto contenido de elementos potencialmente tóxicos, incluidos los metales pesados (Covarrubias & Peña-Cabriales 2017). En las minas se llevan a cabo operaciones que comprenden la extracción del mineral, su purificación y la disposición de residuos (Bautista 1999).

En las plantas metalúrgicas se logra la reducción química del elemento y su posterior purificación. También se realizan operaciones diversas para disponer los residuos. En cada etapa se generan emisiones con diferente grado de impacto al ambiente, el cual varía de acuerdo al tipo de proceso, la composición mineral y las características geográficas del sitio en que se ubica la planta (Bautista 1999; Covarrubias & Peña-Cabriales 2017).

### 3.2 Comportamiento de los contaminantes en el ambiente

Las partículas emitidas a la atmósfera se van depositando sobre las superficies de calles y banquetas, suelos y cuerpos de agua, la distancia a la que pueden ser transportadas depende del tamaño de partícula, la fuerza y dirección del viento. Una vez depositadas, pueden permanecer sin cambios o reaccionar (disminuyendo o aumentando su solubilidad) (García Rodríguez 2017). Dependiendo de las condiciones del sistema en el que se encuentren, los contaminantes pueden estar disponibles o ser retenidos.

Los suelos, en específico, son un reservorio muy importante de gran cantidad de elementos, aquellos que se encuentran en concentraciones superiores a los 100 mg kg<sup>-1</sup> (O, Si, Al, Fe, C, K, Ca, Na, Mg, Ti, N, S, Ba, Mn, P) se denominan mayores, mientras que al resto se les

llama menores (Sposito 2008). Cualquier elemento puede ser potencialmente tóxico para la vida, en altas concentraciones. No obstante, los organismos vivos tienen mecanismos muy eficientes para desechar el exceso de los macroelementos, pero no así para los elementos menos abundantes, lo que incrementa su toxicidad, incluso en concentraciones bajas (García Rodríguez 2017).

Como resultado de todas las emisiones al ambiente, un problema emergente en el entorno actual es la aparición de enfermedades causadas por contaminantes químicos. Por lo general, los elementos potencialmente tóxicos, incluidos los MP, no causan intoxicaciones por exposición aguda, pero sí por exposición crónica, y los efectos se presentan a mediano o largo plazo, generando enfermedades de tipo degenerativo en las que se vuelve difícil establecer relaciones de causalidad (Vargas Marcos 2005).

Una evaluación del riesgo a la salud, mediante el procedimiento desarrollado por la *National Academy of Sciences* incluye la caracterización ambiental del sitio, la evaluación de la exposición, la evaluación de la toxicidad y la caracterización del riesgo. Para hablar de un riesgo (probabilidad de sufrir un daño) debe existir, por principio de cuentas, una población expuesta. Cuando este es el caso, el riesgo depende de la ruta de transporte, vía de ingreso, de la toxicidad y biodisponibilidad del elemento (García Rodríguez 2017).

La biodisponibilidad está representada por la cantidad de un elemento potencialmente tóxico que ha alcanzado el torrente sanguíneo, respecto a la dosis ingerida. Su medición in vivo precisa el uso de seres vivos, por lo que se ha desarrollado un estimador denominado bioaccesibilidad que simula el sistema digestivo humano en el laboratorio. Este parámetro indica la fracción disponible de un contaminante que puede ser metabolizada por un organismo vivo y se utiliza en las evaluaciones de riesgo a la salud y como valor de corrección en la determinación de concentraciones de remediación (García Rodríguez 2017).

La biodisponibilidad de los MP está influenciada por factores físicos como la temperatura, adsorción y secuestro; así como por factores químicos que incluyen la especiación, equilibrio termodinámico, complejación, solubilidad en lípidos, etc. También tienen un papel importante los factores biológicos como lo son las características de las especies, las

interacciones tróficas, la adaptación bioquímica-fisiológica de cada organismo, por mencionar algunas (Tchounwou et al. 2012).

Por otra parte, además de la exposición a los contaminantes, existen diversos factores que pueden influir en el desarrollo de problemas de salud en la población, por ejemplo: la edad, la vulnerabilidad de cada persona, la desigualdad social, riesgos laborales, hábitos no saludables, etc. Además, la exposición a múltiples contaminantes puede potenciar sus efectos adversos respecto a la toxicidad de cada una (Vargas Marcos 2005).

Los efectos tóxicos de la exposición a contaminantes ambientales se pueden clasificar como órgano-específicos, neurológicos/del comportamiento, reproductivos/ del desarrollo, inmunológicos, carcinogénicos y mutagénicos. Dichos efectos se pueden manifestar a nivel bioquímico, celular, histopatológico y morfológico. Los efectos varían dependiendo de la dosis, ruta de exposición (ingestión, inhalación o contacto dérmico), estado fisiológico, sexo y edad. Además, los efectos pueden ser a corto plazo o prolongados, reversible o irreversibles, inmediatos o retardados (CCME 2006).

Los principales mecanismos de toxicidad a nivel molecular incluyen: A) bloqueo de grupos funcionales esenciales en biomoléculas, debido a la alta afinidad de cationes metálicos por los grupos sulfhidrilos de las proteínas lo que ocasiona su desnaturalización. B) El desplazamiento de centros catiónicos de enzimas importantes, como la rubisco, que puede intercambiar su centro  $Mg^{2+}$  por  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , perdiendo su función. C) Formación de especies reactivas de oxígeno, debido a la oxidación de metales como el hierro y el cobre, lo que resulta en la formación de  $H_2O_2$  y del radical  $OH^{\cdot}$  cuya capacidad para iniciar reacciones en cadena de radicales libres ocasiona modificaciones y daño irreversible a compuestos como carbohidratos, ADN, proteínas y lípidos (Covarrubias & Peña-Cabriales 2017).

El arsénico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr), plomo (Pb) y mercurio (Hg) se clasifican como elementos prioritarios, en términos de salud pública, debido a su toxicidad (Tchounwou et al. 2012). Estudiar estos elementos, especialmente el As y el Pb, resulta relevante en la ZMSLP-SGS, ya que en estudios previos se han encontrado altas concentraciones de estos elementos. Más aun, se han asociado con problemas cognitivos y del desarrollo en niños que habitaban las zonas más próximas al complejo. La exposición provenía tanto de los polvos



de la planta metalúrgica, como de las bajillas de barro vitrificadas a baja temperatura y el arsénico presente en el agua de pozo, de forma natural (Díaz-Barriga et al. 1993; Calderón et al. 2001; Carrizales et al. 2006).

Por lo tanto, aunque el terreno ocupado por las plantas de la fundición de cobre, plomo y la fábrica de trióxido de arsénico ha sido remediado, terminando las operaciones en el presente año (2017), es importante continuar un monitoreo, ya que puede haber suelos contaminados, así como otras fuentes de elementos tóxicos, a los que siga expuesta la población.

En esta investigación sólo se pudo abordar el Pb, debido a cuestiones técnicas de medición. Por otra parte, también se analizó el cobre (Cu) y el zinc (Zn), los cuales son esenciales para plantas y animales (incluido *Homo sapiens*) en pequeñas concentraciones, no obstante, en altas concentraciones pueden dañar los ecosistemas y a los seres humanos. Para estos metales, se han reportado altas concentraciones en los residuos del Complejo Metalúrgico (CM) del área de estudio y en los suelos aledaños (Pérez et al. 2014), pero no se han analizado las concentraciones en los suelos ni en los polvos de toda la ZMSLP-SGS para analizar la distribución de estos metales y delimitar las zonas más afectadas.

### 3.2.1 Cobre (Cu)

El Cu se encuentra de manera natural en rocas, suelo, agua y aire; es esencial para la vida en pequeñas cantidades y puede ser liberado por fuentes naturales como volcanes, polvo, vegetación en descomposición e incendios forestales. Así como por actividades antrópicas como la industria minera, actividades agrícolas y de manufactura (ATSDR 2004). Las aleaciones de cobre se han utilizado en las partes mecánicas debido a sus características, como la resistencia a la erosión, así como en los radiadores de los automóviles por su alta conductividad eléctrica. El Cu entra al ambiente debido a la corrosión de las partes mecánicas y a la oxidación del Cu por los compuestos orgánicos que se forman cuando los lubricantes se exponen al aire caliente (Chen et al. 2014).

El Cu, como metal de transición, es un cofactor de muchas enzimas redox y también participa en la síntesis de neuropéptidos y en la función inmune (Bost et al. 2016). Sin embargo, es tóxico en exceso y puede provocar irritación de la nariz, boca y ojos, vómitos, diarrea, calambres estomacales, náuseas e incluso la muerte (ATSDR 2004). Una cantidad de cobre mayor a la esencial fácilmente produce reacciones de oxidación avanzada tipo Fenton (con

radicales hidroxilo -OH, significativamente más fuertes que el O<sub>2</sub>) que provocan daño celular oxidativo e incluso muerte celular (Bost et al. 2016).

Existe poca información disponible en relación con los efectos a largo plazo de una alta ingesta de Cu, especialmente en niños. Lo que se ha reportado indica que un alto contenido de Cu sérico es un factor de riesgo para desarrollar enfermedades cardiovasculares. En mujeres mayores, se ha encontrado una asociación inversa entre el contenido de Cu sérico y el desempeño cognitivo; los recuerdos de corto y largo plazo fueron significativamente menores en mujeres con Cu sérico mayor a 2.15 mg/L que en mujeres con menos de 0.9 mg/L. Además, se ha observado una correlación inversa entre el Cu libre (no ligado a ferroxidasa y transportado por micronutrientes) y el puntaje de una prueba neuropsicológica relacionada con la atención, así como con un test de la memoria verbal y espacial de corto plazo (Bost et al. 2016).

### 3.2.2 Plomo (Pb)

El plomo se encuentra en la corteza terrestre en concentraciones promedio de 0.002%. Se obtiene generalmente a partir de los minerales: galena (PbS), anglesita (PbSO<sub>4</sub>) y curositita (PbCO<sub>3</sub>) (ATSDR 2007). Las principales fuentes de emisión de Pb incluyen: la fundición y procesamiento de metales, el reciclaje de baterías ácidas de Pb, los residuos mineros y las gasolinas con Pb (Covarrubias & Peña-Cabriales 2017). En México, a partir de 1990 apareció un combustible sin plomo llamado gasolina Magna Sin, lo que ha disminuido las concentraciones de Pb provenientes de esta fuente. Algunas pinturas y cubiertas de las construcciones también contienen o han contenido plomo que pasa al ambiente debido a los procesos de intemperismo de los materiales (Chen et al. 2014).

En sus formas biodisponibles es altamente zootóxico (Bautista 1999), afectando principalmente el sistema nervioso, los riñones y el sistema reproductivo (ATSDR 2007). Actualmente, con la información disponible, las agencias internacionales de salud pública consideran que la exposición a concentraciones atmosféricas superiores a los 10 µg/dL en niños y 25 µg/dL en adultos tiene diversas consecuencias en el organismo. En el sistema hematopoyético interactúa con los sitios donde hay grupos sulfhidrilo (-SH) y altera acciones enzimáticas como la producción de hemoglobina y citocromos. Produce acumulación de proto-porfirinas en los eritrocitos, interfiere con la actividad de la ATPasa Na/K, se adhiere

a la membrana de glóbulos rojos aumentando su fragilidad; todo lo cual provoca anemia microcítica (Vallejo et al. 2003).

En el riñón, el Pb daña los túbulos proximales disminuyendo la función renal; la exposición crónica causa fibrosis intersticial progresiva con insuficiencia renal crónica. En el sistema nervioso central ocasiona edema, efecto citotóxico directo y encefalopatía; en el sistema nervioso periférica afecta la vaina de mielina generando neuropatía (Vallejo et al. 2003). En mujeres embarazadas provoca aborto y en los hombres altera la espermatogénesis. El  $Pb^{2+}$  se une de manera estrecha a los grupos sulfhidrilos de las proteínas desnaturalizándolas y se encuentra clasificado como probablemente carcinogénico para los humanos (ATSDR 2007).

A concentraciones mayores a los 80  $\mu\text{g}/\text{dL}$  aparecen síntomas gastrointestinales como anorexia, náuseas, constipación y dolor abdominal. Cuando las concentraciones alcanzan los 150  $\mu\text{g}/\text{dL}$  aparece el cólico de plomo (espasmos abdominales intensos). Este metal se acumula en el sistema esquelético, en forma de trifosfato de plomo, principalmente cuando la dieta es baja en calcio, vitamina D, hierro o zinc. Después, se libera durante la desmineralización del hueso en el envejecimiento y el embarazo. (Vallejo et al. 2003).

### 3.2.3 Zinc (Zn)

El zinc es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre. Es liberado al ambiente por procesos naturales, pero la mayor parte proviene de actividades humanas como la minería, producción de acero, combustión de petróleo e incineración de basura (ATSDR 2005). También se genera en algunos procesos de la industria automotriz, pues las aleaciones de zinc y los componentes galvanizados se utilizan ampliamente en los motores de los vehículos. En los aceites lubricantes se usan compuestos de Zn como antioxidantes y dispersantes, y los neumáticos llegan a contener entre 0.4 y 4.3% de Zn después del proceso de vulcanización. El desgaste de los neumáticos y la corrosión de las partes galvanizadas de los automóviles llegan a ser de las principales fuentes de zinc en áreas urbanas (Chen et al. 2014). Una vez en el ambiente, se adhiere al suelo, sedimentos y partículas de polvo en la atmósfera (ATSDR 2005).

La exposición a altas concentraciones de zinc puede causar calambres estomacales, anemia y cambios en los niveles del colesterol, de acuerdo a la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de Estado Unidos. La Agencia Internacional para la Investigación

del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) no ha clasificado al zinc como carcinogénico (ATSDR 2005).

Altas concentraciones de Zn afectan a la proteína Tau, la cual ayuda a estabilizar el citoesqueleto neuronal. En condiciones fisiológicas normales Tau exhibe poca fosforilación (adición de grupos fosfatos), pero se le encuentra muy fosforilada en diversas enfermedades neurodegenerativas llamadas taupatías. Metales de transición como el Cu, Fe y Zn son importantes en distintos procesos biológicos, pero se vuelven tóxicos cuando interrumpen la homeóstasis. Estos metales, en particular el Zn, pueden inducir la hiperfosforilación de Tau desarrollando toxicidad. Otra acción, más importante aún, por la que el Zn contribuye al desarrollo de toxicidad de Tau es al unirse directamente con la proteína, afectando sus propiedades y comportamiento (Huang et al. 2014). De hecho, se ha demostrado que el  $Zn^{2+}$  dramáticamente acelera la agregación anormal de la proteína Tau e incrementa significativamente su toxicidad en las neuronas, lo que se relaciona con la enfermedad del Alzheimer (Hu et al. 2016).

### 3.3 Geoestadística

La necesidad de estimar los valores de una variable en sitios no muestreados dio paso al desarrollo de métodos y herramientas que permiten estudiar fenómenos con correlación espacial, surgiendo la geoestadística, en los años sesenta (Giraldo Henao 2011). Aunque inicialmente sólo se empleaba en estudios de prospección de minerales, recientemente se ha convertido en una herramienta poderosa para evaluar el grado de contaminación de cierto ambiente (Guillén et al. 2011). Además, la variación espacial de las concentraciones de metales pesados, por ejemplo, puede ser un buen indicador para la identificación de las fuentes que la generan (Güvenç et al. 2003).

La palabra kriging o krigeado procede del nombre del geólogo D. G. Krige, cuyos trabajos en la predicción de reservas de oro se consideran pioneros en los métodos de interpolación espacial. La relevancia del kriging (método de interpolación espacial) se centra en la minimización del error cuadrático medio de predicción, dando una medida de certeza o precisión de la predicción. Existen varios tipos de kriging, pero el ordinario (Ord) es el más utilizado y propone que el valor de una variable puede predecirse como una combinación lineal de las “n” variables aleatorias (Giraldo Henao 2011). Para la estimación de kriging, se

requiere construir el semivariograma experimental para cuantificar la dependencia espacial de una variable  $z(x)$ . La forma de estimación más común del semivariograma está dada por:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(x_i) - z(x_i + h)]^2$$

*Ecuación 1*

Donde  $h$  es la distancia entre dos sitios,  $N(h)$  es el número de pares para  $x_i$  y  $x_i + h$ . Basado en la estructura espacial  $\gamma(h)$ , el estimador de kriging  $z^*(x')$  para la variable en un sitio no muestreado se define como:

$$z^*(x') = \sum_{i=1}^n \lambda_i z(x_i)$$

*Ecuación 2*

Donde  $\lambda_i$  es el coeficiente de peso.

Para regular las concentraciones de MP en el ambiente, existen normativas y guías que establecen límites permisibles o valores umbrales en los cuales no existen afectaciones a la salud ambiental y humana o viceversa. Estos valores ( $z$ ) pueden ser utilizados para calcular mapas probabilísticos a través de Kriging Indicador (KI). Este tipo de kriging es un estimador de la probabilidad acumulada hasta el límite  $z$  definido en la función indicadora (Giraldo Henao 2011). A través de KI se puede obtener la función de distribución acumulativa condicional para un sitio específico; esta función se utiliza para estimar la probabilidad de que la concentración de un MP sea mayor que el umbral dado cuando se clasifica un sitio como contaminado o no (Juang et al. 2004). Los valores observados  $z(x)$  son transformados en códigos indicadores mediante la función  $I(x; z_k)$ , la cual está bajo un valor de corte  $z_k$ :

$$I(x; z_k) = \begin{cases} 1, & \text{si } z(x) \leq z_k \\ 0, & \text{otra manera} \end{cases}$$

*Ecuación 3*

Así pues, el semivariograma de  $I(x; z_k)$  es usado para expresar la estructura espacial en códigos indicadores:

$$\gamma_I(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [I(x_i; z_k) - I(x_i + h; z_k)]^2$$

*Ecuación 4*

La función de distribución acumulativa condicional  $F[z_k; x' | (n)]$ , en un sitio no muestreado  $x'$  se puede obtener a través del estimador KI:

$$F[z_k; x' | (n)] = I^*(x'; z_k) = \sum_{i=1}^n \lambda_i I(x_i; z_k)$$

*Ecuación 5*

Donde  $\lambda_i$  son los pesos y  $(n)$  es el conjunto de punto de muestreo utilizados.

Existen diferentes métodos para evaluar el ajuste del modelo de semivariograma, sin embargo, el más usado es el de validación cruzada, que consiste en excluir la observación de uno de los puntos de muestreo y con los valores restantes y el modelo elegido, predecir con kriging el valor de la variable en el punto que se excluyó (Giraldo Henao 2011).

### 3.4 Propiedades magnéticas

Uno de los principales problemas relacionados con el monitoreo de la contaminación ambiental es el alto costo económico y ambiental de la cuantificación de las concentraciones de los MP por métodos químicos de vía húmeda. Los costos asociados se deben a que el tiempo de preparación y análisis es largo, los reactivos son caros y se generan residuos peligrosos. Por lo tanto, la aplicación de técnicas que no requieren de digerir las muestras sólidas, ya sea porque se miden los MP utilizando métodos espectroscópicos que se aplican directamente a los sólidos o mediante el uso de propiedades físicas asociadas a las partículas que contienen a los MP, están siendo estudiadas con alto éxito.

Las emisiones provenientes de la combustión industrial y de los vehículos contienen partículas magnéticas, debido a las impurezas de Fe en los combustibles y al desgaste de la carrocería de los automóviles. Estas partículas alojan en su estructura metales pesados (MP) como el Cu, Pb, Zn, etc., por lo que algunos parámetros magnéticos pueden reflejar de manera indirecta su concentración (Aguilar Reyes et al., 2011).

En diversos estudios se ha encontrado una asociación entre las partículas magnéticas (generadas por procesos industriales y la flota vehicular) y los metales pesados alojados en los mismos (Lu & Bai 2006; Yang et al. 2010; Wang et al. 2011; Aguilar Reyes et al. 2013; Cejudo-Ruiz et al. 2015; Lu et al. 2016). Es por esta razón, que los parámetros magnéticos pueden ser utilizados como indicadores de la contaminación generada por MP. Sin embargo,

este fenómeno no es general, por lo que para poder aplicar antes esta técnica indirecta se debe confirmar la relación entre la concentración de estos elementos en el polvo y la intensidad magnética.

Para desarrollar una evaluación de este tipo es necesario comprender las bases teóricas fundamentales de los parámetros magnéticos. Por principio de cuentas, el magnetismo en la materia es resultado de los momentos magnéticos creados por el movimiento giratorio de los electrones en las órbitas de los átomos (spin). Para un mineral, el momento magnético depende de la naturaleza de sus átomos y de su arreglo en la red cristalina. A la materia que no posee momento magnético atómico se le denomina diamagnética, mientras que a la que sí posee algún momento se le conoce como paramagnética o ferromagnética (ferrimagnética o antiferromagnética) (Cervantes Solano 2008).

En los materiales diamagnéticos, la interacción de un campo aplicado con el movimiento de electrones da como resultado una magnetización antiparalela negativa muy débil, ejemplo de este comportamiento es el cuarzo, la calcita y los feldspatos (Fig. 1). Por su parte, el paramagnetismo ocurre cuando átomos individuales, iones o moléculas tienen un momento dipolar permanente que tiende a alinearse paralelamente en presencia de un campo aplicado, provocando una magnetización positiva débil, la cual se pierde al quitar el campo. El olivino, piroxeno, granate, biotita y carbonatos de hierro y magnesio presentan este comportamiento (Martinez Pichardo 2009).

El ferromagnetismo ocurre por la interacción de todos los momentos magnéticos elementales, provocando la alineación paralela de unos con otros, lo cual puede ocurrir aún en ausencia de campo magnético. Ejemplos de este comportamiento son el hierro y el níquel (Dearing 1999). En los minerales ferrimagnéticos, los momentos magnéticos son de diferente magnitud y se alinean antiparalelamente, por lo cual, mantienen una magnetización débil al cesar el campo aplicado, como lo hace la magnetita. En las sustancias antiferromagnéticas, la alineación de los momentos magnéticos es antiparalela y de igual magnitud, produciendo una magnetización nula, esto se observa en la hematita, y en los óxidos de Mn, Ni y Co, por ejemplo (Martinez Pichardo 2009).



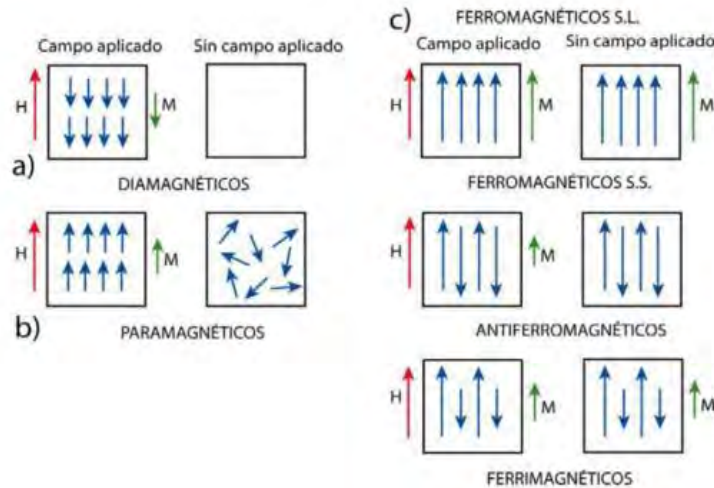


Fig. 1 Comportamiento magnético de los elementos. Tomada de Frago Maldonado 2015.

### 3.4.1 Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética es un parámetro que indica el grado de magnetización de un material en presencia de un campo magnético. Se expresa como el cociente entre la magnetización inducida y el campo aplicado, debido a que estos tienen las mismas unidades, la susceptibilidad magnética es adimensional (Martinez Pichardo 2009; Frago Maldonado 2015). Es negativa para materiales diamagnéticos y positiva para los ferromagnéticos y paramagnéticos (Cervantes Solano 2008).

La susceptibilidad magnética es directamente proporcional a la cantidad y al tamaño de grano de los materiales ferri y ferromagnéticos de una muestra estudiada. Por lo tanto, entre otras cosas, la susceptibilidad magnética provee una forma sencilla y rápida de estimar el contenido de minerales magnéticos en una muestra (Morales et al. 2016).

La susceptibilidad magnética de baja frecuencia  $\chi_{Lf}$  indica la contribución total de los minerales magnéticos de una muestra. La contribución dominante es de los minerales ferrimagnéticos (magnetita y maghemita), excepto en las muestras con señales magnéticas muy débiles (Wang et al. 2011). Mientras que la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia ( $\chi_{fd}\%$ ) permite detectar la presencia de minerales de grano ultra fino ( $0.03 \mu\text{m}$ ), con un comportamiento superparamagnético (Sánchez-Duque et al. 2015), ya que las partículas pueden tener un comportamiento superparamagnético en una frecuencia, pero no en la otra (Tauxe 2010).

La  $\chi_{fd}\%$  se obtiene mediante la diferencia entre la susceptibilidad magnética de alta frecuencia ( $\chi_{Hf}$  a 4.6 kHz) y de baja frecuencia ( $\chi_{Lf}$  a 0.46 kHz), dividida entre la de baja frecuencia. También puede ser expresada como un porcentaje de la susceptibilidad de baja frecuencia  $\chi_{fd}\% = [(\chi_{Lf} - \chi_{Hf}) / \chi_{Lf}] * 100$  (Xia et al. 2014).

### 3.4.2 Magnetización remanente isotérmica (MRI)

La intensidad magnética o magnetización está dada por la suma de los momentos magnéticos dipolares por unidad de volumen o masa. Cuando un material se expone a un campo magnético H, generalmente a temperatura ambiente y por un periodo de tiempo corto, adquiere una magnetización inducida. Después de retirar el campo, la magnetización que permanece se denomina magnetización remanente isotérmica (Fragoso Maldonado 2015).

La MRI en la cual la curva se vuelve asintótica y, por tanto, la muestra ya no responde más a la magnetización inducida (se mantiene el mismo valor de intensidad magnética), se denomina Magnetización Remanente Isotérmica de Saturación. Este parámetro provee una medida robusta de la concentración de todas las remanencias de los minerales magnéticos presentes, pero subestima la contribución de los minerales anti-ferromagnéticos, aproximadamente por dos órdenes de magnitud (Wang et al. 2011).

En las muestras complejas, formadas por una variedad de minerales magnéticos, es muy difícil alcanzar esta magnetización, aún a campos mayores a 1 T. Sin embargo, cuando hay dominancia de minerales ferrimagnéticos, alrededor de los 0.2-0.3 T se puede observar un cambio abrupto en la curva MRI, aunque no se vuelve completamente asintótica (Sánchez-Duque et al. 2015). En los polvos urbanos la mayoría de las partículas magnéticas de origen antrópico tienen un comportamiento ferrimagnético (Magiera et al. 2011), por lo que las curvas MRI pueden mostrar qué tipo de minerales magnéticos dominan la muestras y si son de origen antrópico o natural.

### 3.5 Área de estudio

La zona metropolitana de San Luis Potosí-Soledad de Graciano Sánchez (ZMSLP-SGS) se localiza a los 22.15° N y 100.98° W, en el centro de México, dentro del valle de San Luis Potosí, a una altitud media de 1860 msnm (Fig. 2).

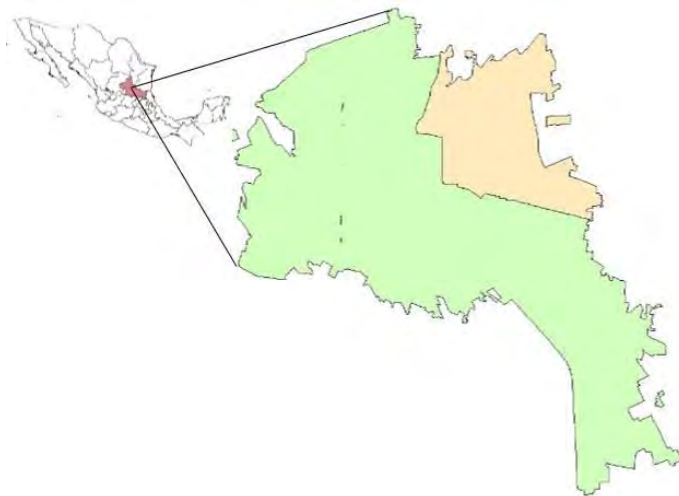


Fig. 2 Localización de la ZMSLP-SGS. En verde se muestra a San Luis Potosí y en color durazno a Soledad de Graciano Sánchez.

#### 3.5.1 Clima y condiciones meteorológicas

El clima del municipio se caracteriza por ser seco templado y semi-seco templado al Sur, seco semi-cálido al Norte y muy seco templado al centro (Fig. 3). La precipitación pluvial anual es de 372.9 mm, con una temperatura media de 16.8 °C.

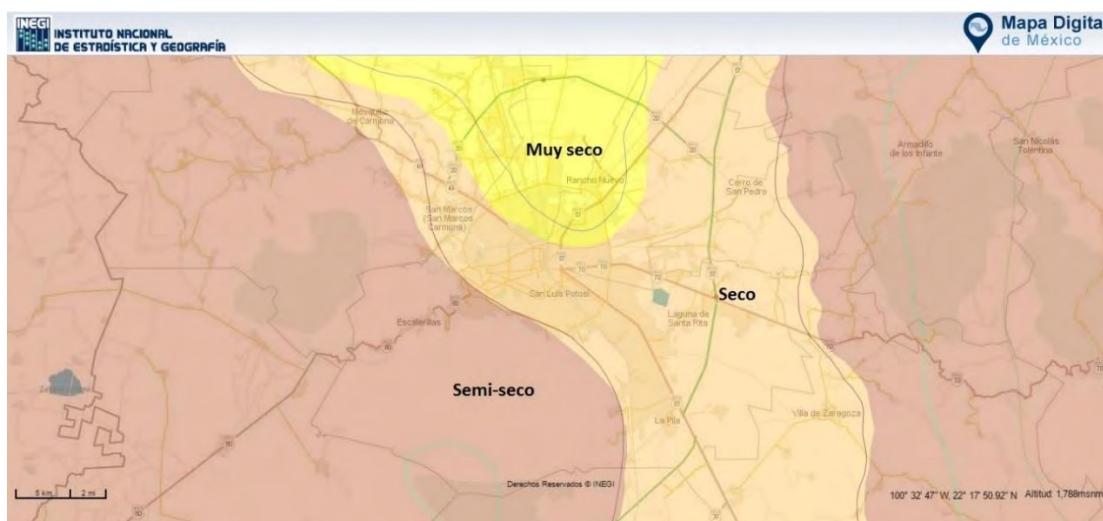


Fig. 3 Climas de la ZMSLP-SGS del Mapa Digital de México, versión V6.3.0

### 3.5.2 Geología

El Valle de San Luis Potosí está rodeado por dos cadenas montañosas que funcionan como barreras naturales canalizando el viento entre la Sierra San Miguelito en el lado oeste de la ciudad y la Sierra de Álvarez en el Este (Pineda-Martínez et al. 2014). Contiene una acumulación considerable de rellenos aluviales compuestos por productos volcánicos re-trabajados y en general de sedimentos continentales. El piso rocoso de esta depresión (Valle de San Luis Potosí) está constituido comúnmente por riolitas, que son rocas volcánicas extrusivas de composición ácida, ricas en cuarzo y de grano fino.

LA ZMSLP-SGS está formada básicamente por aluvión, mientras que la Sierra de San Miguelito, localizada del lado oeste está formada por rocas ígneas intrusivas (Fig. 4). La parte central del Valle de San Luis Potosí se encuentra rellena por sedimentos cuaternarios y arenas gruesas de poca extensión lateral. Sobre estos depósitos se encuentra asentada la mayor parte de la zona urbana de SLP (UASLP 2011).

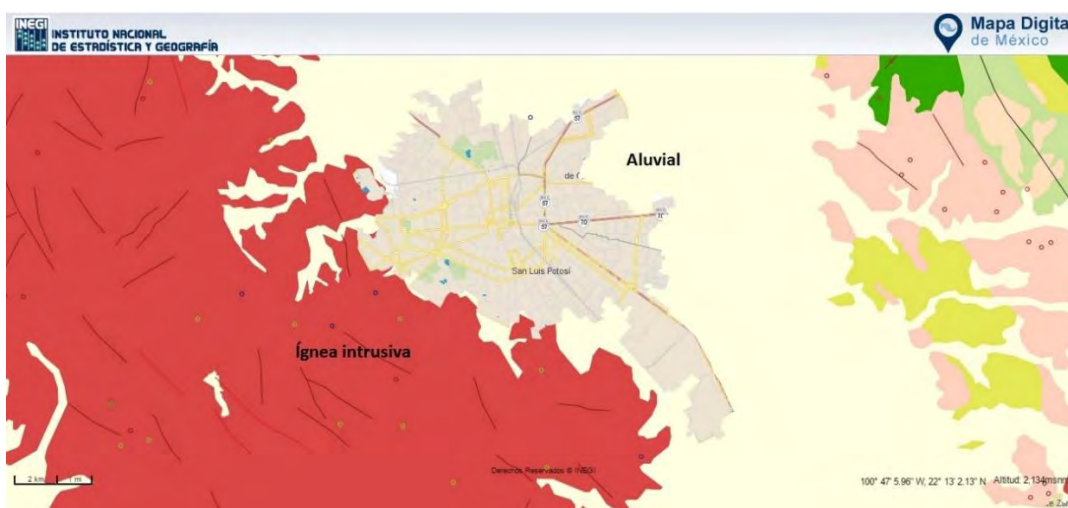


Fig. 4 Tipo de roca presentes en los sitios circundantes a la ZMSLP-SGS. Mapa Digital de México, versión V6.3.0

### 3.5.3 Edafología

Los principales tipos de suelos que rodean la ZMSLP-SGS son Cambisol, Durisol y Leptosol (Fig. 4). Sus características más relevantes se describen a continuación:

1. Cambisoles: suelos con formación de por lo menos un horizonte subsuperficial incipiente. Se evidencia la diferenciación de horizontes por la formación de estructura, decoloración parduzca, incremento en el contenido de arcilla y remoción de carbonatos. Los Cambisoles están caracterizados por meteorización ligera del

material parental, y por ausencia de materia orgánica y compuestos de Al y/o Fe. Los ciclos de erosión y depósito permiten la ocurrencia de este tipo de suelo en sitios montañosos y planicies aluviales. Principalmente se dan en regiones templadas y boreales, pero también ocurren en regiones secas (FAO 2007).

2. Durisoles: suelos altamente meteorizados con una capa dura de sílice secundaria, ocurren en planicies aluviales llanas a suavemente inclinadas, terrazas y planicies de pie de monte en regiones áridas y semiáridas. Son suelos someros a moderadamente profundos, moderadamente a bien drenados. Material parental rico en sílice por depósitos aluviales y coluviales de cualquier clase de textura (FAO 2007).
3. Leptosoles: suelos someros, cuyo material parental se forma por varios tipos de roca continua o de materiales no consolidados con menos del 20% de tierra fina. Ocurren en tierras con altitud media o alta, con topografía fuertemente disectada. Se encuentran en todas las zonas climáticas, principalmente en regiones secas cálidas o frías. Los Leptosoles en material calcáreo meteorizado pueden tener un horizonte mólico: estructurado, oscuro, con alta saturación de bases y de moderado a alto contenido de materia orgánica (FAO 2007).

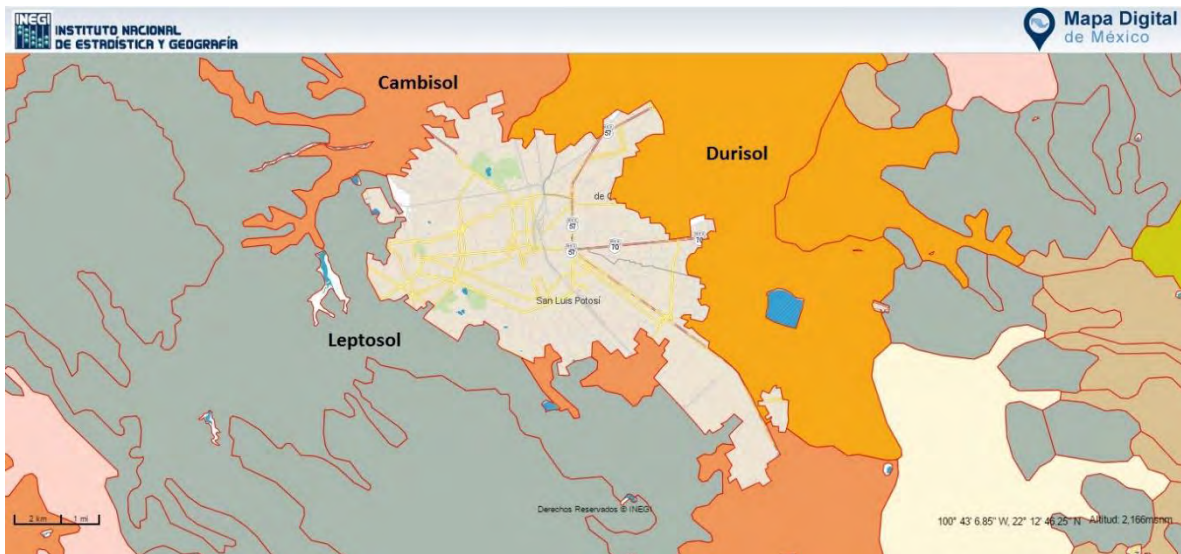


Fig. 5 Tipos de suelos que rodean la ZMSLP-SGS. Mapa Digital de México, versión V6.3.0

### 3.5.4 Actividades económicas y uso de suelo urbano

El sitio de estudio tiene 1,040,443 habitantes (772,604 en la ciudad de SLP y 267,839 en SGS), lo que la convierte en la undécima zona metropolitana de México, debido a su población total, y en la décima zona, en cuanto a producción económica total, de acuerdo al

Instituto Nacional de Estadística y Geografía y (INEGI 2014). La superficie urbana de esta zona metropolitana se reportó en 188.63 km<sup>2</sup> (152.45 de SLP y 36.18 km<sup>2</sup> de SGS).

En cuanto a producción bruta, las principales actividades económicas en el estado son: manufacturas, servicios privados no financieros, comercio, transporte/correo/almacenamiento y minería. La ZMSLP-SGS genera el 77% de la producción bruta del Estado y emplea al 69% de las personas ocupadas en actividades secundarias y terciarias. Por otra parte, la actividad que tiene una mayor producción bruta por persona ocupada es la minería, seguida por las manufacturas y en tercer puesto transportes/correo/almacenamiento (INEGI 2016).

Desde 1890, en la ciudad de San Luis Potosí existe un complejo minero metalúrgico que actualmente es propiedad de Industrial Minera México. En agosto de 1890 se autorizó la construcción de la Hacienda Metalúrgica en Morales, SLP y en 1892 inició operaciones la Planta de Plomo con el nombre de Compañía Metalúrgica Mexicana. Esta planta suspendió actividades en 1918 y cerró en 1947.

En 1923 la empresa fue adquirida por la American Smelting and Refining Company (ASARCO), durante los tres años siguientes se construyeron la Planta de Cobre y la de Arsénico, además de una Planta de Ácido Sulfúrico para aprovechar los gases producidos y una chimenea de ladrillo de 80 m para manejar los gases de las plantas metalúrgicas. De 1935 a 1937 se construyó la chimenea de concreto de 146 m de altura para optimizar el manejo de los gases.

En 1965, con la ley de mexicanización de la minería, el 51% de las acciones de ASARCO fueron adquiridas por inversionistas, la empresa se denominó ASARCO MEXICANA. En 1974 los inversionistas mexicanos adquirieron el 15% de las acciones de suscripción libre y se cambió la razón social a Industrial Minera México que, en 1978, con capital 100% mexicano, pasó a formar parte de Grupo México.

En 1982 cerró la planta de ácido sulfúrico y se inauguró la Refinería Electrolítica de Zinc, al norte de las instalaciones de la Plantas de Cobre y Arsénico. Para 1986, el crecimiento de la ciudad hacia el complejo llevó a la instalación de cuatro estaciones de monitoreo de dióxido



de azufre y partículas suspendidas, ubicadas en los centros poblacionales aledaños. De 1989 a 1997 se terminó la implementación del sistema de monitoreo de la calidad del aire.

En 1997, se redujo la capacidad de operación de la Planta de Cobre hasta el 50%, en los meses climatológicamente más desfavorables (diciembre-abril), con el fin de disminuir el impacto en la calidad del aire. Entre 2007-2010, dejaron de operar las Plantas de Cobre y Arsénico y se inició el Programa de Remediación del Antiguo Complejo Metalúrgico IMMSA, SLP, con apoyo de un grupo de investigadores de la UNAM.

En el 2011 la SEMARNAT autorizó el confinamiento (24-VII-09-11) de los residuos metalúrgicos generados por las antiguas Plantas de Cu y As, en Formación Geológicamente Estable y para el presente año, se terminó la remediación del sitio. Alrededor del complejo minero metalúrgico se han reportado altas concentraciones de metales pesados como plomo, cobre, arsénico y zinc (Aragón Piña et al. 2000; Aragón-Piña et al. 2002).

Adicionalmente, existe un Parque Industrial al sureste de la ciudad conformada por dos secciones. La primera se inauguró en octubre de 1963 y cuenta con una extensión de 10.86 km<sup>2</sup>, aproximadamente; la segunda sección se anexó en septiembre de 1981, con 12.831 km<sup>2</sup> de superficie. Para el 2006, en el Parque Industrial operaban más de 253 empresas, destacando 35 fundidoras, 50 empresas en la industria básica del hierro, acero y metales no ferrosos, 34 en la producción de auto partes y 91 dedicadas a la industria química (hule, plásticos y productos farmacéuticos) (Aragón-Piña et al. 2006).

También se localiza en esta zona industrial una minera de piedra caliza, una minera de fluorita y una planta de Mexichem Flúor, perteneciente a la compañía Minera Las Cuevas, la empresa minera de fluorita más grande del país cuyas minas se encuentran operando desde 1951 en el poblado La Salitrera, localizado aproximadamente a 60 km al sureste de la capital potosina. En la planta de la zona industrial se extrae fluorita en grado metalúrgico (contiene un mínimo de 60% de fluorita) y concentrado grado ácido (contenido mínimo de 97% de fluorita).

### 3.5.5 Problemas de salud por MP en la Cd. de San Luis Potosí

En 1993 se publicó un artículo sobre la exposición a Cadmio y Arsénico, de niños que vivían cerca de la fundidora de arsénico y de cobre (cuyas actividades cesaron hace más de cinco años), y la refinera electrolítica de zinc, la cual aún opera hoy en día. En ese trabajo



encontraron que el poblado más cercano (llamado Morales) a este complejo era el más contaminado con respecto a los sitios control, tanto el control urbano (a 7 km del complejo), como el rural (Mexquitic, a 25 km) (Diaz-Barriga et al. 1993).

En Morales, el promedio de arsénico en suelos fue de  $1503 \pm 31$  mg/kg y de cadmio fue  $28.0 \pm 0.3$  mg/kg. En polvo, el promedio de As y Cd fue de 979.3 y 52 mg/kg, respectivamente (Diaz-Barriga et al. 1993). Mientras que la norma mexicana para suelos agrícolas y residenciales restaurados, establece un valor de 25 y 35 mg/kg para As y Cd, esto indica que los valores encontrados superaban 60 veces el valor máximo permitido de As en suelos y casi 40 veces en polvos; las concentraciones de Cd en suelos no superaban el valor máximo y en polvos lo hacían 1.5 veces. Lo anterior no indica que todo el As presente sea tóxico para la población, para esto se requieren análisis más profundos.

Por otro lado, los niveles de As en la orina de niños menores de 6 años fueron de 69-594  $\mu\text{g/g}$  (**promedio de 191.1  $\mu\text{gAs/g}$** ) creatinina (dos veces mayores que en las zonas control) y en cabello fueron de 1.4-57.3  $\mu\text{g/g}$  (10 veces mayores que en el sitio control urbano y 21 veces mayores que en Mexquitic, la zona rural), mientras que el cadmio en pelo fue de 0.25-3.5  $\mu\text{g/g}$  (dos veces mayores que en las zonas control). Esto indica que, para el año de 1989, cuando se tomaron las muestras, hubo una acumulación de As y Cd, en los niños de Morales, sitio cercano al complejo minero metalúrgico (Diaz-Barriga et al. 1993).

Calderón et al. (2001) encontraron un nivel promedio de arsénico en orina de  **$62.91 \pm 0.03$   $\mu\text{g/g}$**  de creatinina. Utilizando una prueba de inteligencia para niños WISC-RM, se obtuvo una correlación inversa entre los factores que examinan la memoria a largo plazo y la comprensión verbal y los niveles de As en orina, de niños de entre 6 y 9 años, en la zona de Morales. En cuanto al plomo, al incrementar los valores de este metal se obtuvieron puntajes más bajos en los factores del test WISC-RM que miden la atención.

Cabe mencionar que, el promedio de As en orina en este estudio fue tres veces menor que en 1993, debido a que después de que ese trabajo mostrara altos niveles de arsénico en la orina de niños, las calles fueron pavimentadas y el suelo contaminado de algunas áreas fue removido. Además, la fundidora de cobre-arsénico, que también generaba plomo como sub-

producto, introdujo dispositivos de control que redujeron las emisiones de metales (Carrizales et al. 2006).

En el 2006, se realizó nuevamente una investigación para evaluar los niveles de contaminación de suelos por plomo y arsénico, así como la exposición de los niños a dichos elementos, en la ya mencionada comunidad de Morales, San Luis Potosí. Debido a las medidas implementadas después de encontrar altos niveles de As en la orina de los niños, en el año 1993; los niveles de metales en el aire disminuyeron, para las fechas de esta investigación (Carrizales et al. 2006).

Sin embargo, altas concentraciones de plomo y arsénico fueron encontradas en muestras de suelos, 90% de las cuales tuvieron más de 400 mg/kg de plomo y más de 100 mg/kg de arsénico superando la norma mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) que establece un valor de 25 y 400 mg/kg para As y Pb, respectivamente (Carrizales et al. 2006).

Además de la relación inversa observada entre la concentración de los elementos y la distancia al complejo (Diaz-Barriga et al. 1993), en el estudio de Carrizales et al. (2006) se encontró que, a la misma distancia, había mayor contaminación en el área norte respecto al área sur, explicada por la acción de los vientos predominantes (Fig. 6).

Posteriormente, y debido a las altas concentraciones obtenidas, se hicieron pruebas de bioaccesibilidad (porcentaje de la concentración total, extraída en fases gástricas o intestinales “in vitro”), en suelos de Morales afectados por la contaminación, encontrando valores promedio de 46.5% y 32.5% para As y Pb, respectivamente. Para esto se utilizó *The physiologically base extraction test*, que simula condiciones gástricas e intestinales. Estos altos valores de bioaccesibilidad indican que probablemente los residuos eran óxidos de la planta de trióxido de arsénico (Carrizales et al. 2006).

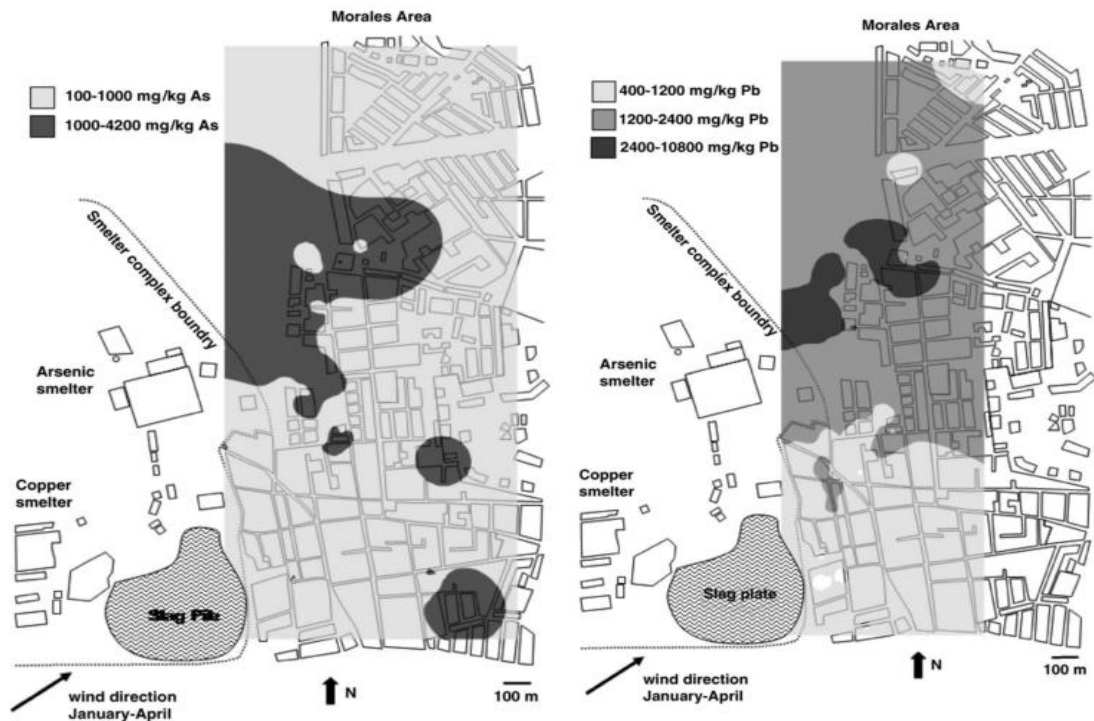


Fig. 6 Mapas de Morales, SLP, mostrando la distribución de arsénico (izquierda) y plomo (derecha) (Carrizales et al. 2006).

Con base en esos resultados, se evaluó también la exposición de los niños. En lo que se refiere al plomo, niños de 3-6 años presentaron el promedio más alto ( $14.8 \mu\text{g}/\text{dl}$ ) y el 90% de ellos superaron los  $10 \mu\text{g}/\text{dl}$ , nivel de acción establecido por los Centros para el Control y Prevención de Enfermedades de Estados Unidos (CDC, por sus siglas en inglés), en el año de 1991 (CDC 2005). Cabe recordar que se trataba de un problema por exposición multifactorial, pues los niños también estaban expuestos al plomo de la cerámica.

Por otro lado, el arsénico total en orina fue más alto en niños de 8-9 años, con un promedio de  $80 \mu\text{g}/\text{g}$  de creatinina. Sin embargo, el porcentaje de niños con concentraciones mayores a la permitida por la CDC ( $50 \mu\text{g}/\text{g}$  de creatinina), fue similar entre grupos de edades (Carrizales et al. 2006). En este punto, cabe mencionar que existió un aumento de  $20 \mu\text{g}/\text{g}$  de creatinina, aproximadamente, en el promedio de As en orina, con respecto a los valores encontrados en el trabajo anterior (Calderón et al. 2001).

Aragon Piña et al. (2006), encontraron en el aire concentraciones promedio de As, Cu y Pb superiores a los límites permisibles de la Organización Mundial de la Salud (OMS), en el parque industrial de la ciudad de SLP, esto debido a procesos de fundición de calcinas

(minerales sin agua ni carbonatos) ricas en plomo, así como por el reciclaje de baterías y por las empresas que fabrican estatores y circuitos eléctricos.

En otro estudio realizado en el 2015 sobre contaminación de suelos por As, Cd, Pb y Hg, en la ciudad de San Luis Potosí, se dividió la zona de estudio en cuatro áreas: A) Industria metalúrgica y ladrilleras (aproximadamente 50), B) Zona con alta flota vehicular, C) Complejo industrial, y D) Actividad Agrícola; como se muestra en la figura 6.



Fig. 7 Sitios de muestreo (Perez-Vazquez et al. 2015)

Los niveles promedio más altos de **arsénico** se encontraron en el sitio A ( $69 \pm 102.0$  mg/kg) y C ( $68 \pm 92$  mg/kg), comparados con los niveles del sitio B ( $21 \pm 3$  mg/kg) y D ( $28 \pm 19$  mg/kg). Respecto al **mercurio**, los niveles más altos fueron encontrados en el sitio B ( $0.75 \pm 1.0$  mg/kg) y C ( $0.52 \pm 0.37$  mg/kg), mientras que los más bajos se hallaron en el sitio A ( $0.34 \pm 0.25$  mg/kg) y D ( $0.24 \pm 0.16$  mg/kg). Para el **cadmio**, se encontraron valores similares en todos los sitios  $2.0 \pm 1.0$ ,  $4.0 \pm 5.0$ ,  $4.0 \pm 4.0$ , y  $3.0 \pm 2.0$  mg/kg.

Finalmente, los valores promedios de **plomo** fueron  $45.0 \pm 17.0$  mg/kg en el sitio D (el más bajo),  $91.0 \pm 81.0$  mg/kg para el sitio A,  $117.0 \pm 96.0$  mg/kg para el B y  $188.0 \pm 155.0$  mg/kg para el C. Esto muestra que, aparentemente, la zona más contaminada es la C, mientras que la menos contaminada es la D. A pesar de su cercanía geográfica, las actividades realizadas en cada sitio: industria en el C y agricultura en el D, influyen en las concentraciones de estos elementos tóxicos en el suelo.

La norma mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, establece un valor de 25, 400, 35 y 25 mg/kg para As, Pb, Cd y Hg, respectivamente. Y para suelos industriales los valores son de 260, 800, 450 y 310 mg/kg. El nivel promedio de As encontrado en la ciudad (51 mg/kg) rebasa el límite permitido por la norma mexicana para suelos agrícolas y residenciales, mientras que el resto de los metales se encuentran por debajo de los límites (Perez-Vazquez et al. 2015).

## 4 METODOLOGÍA

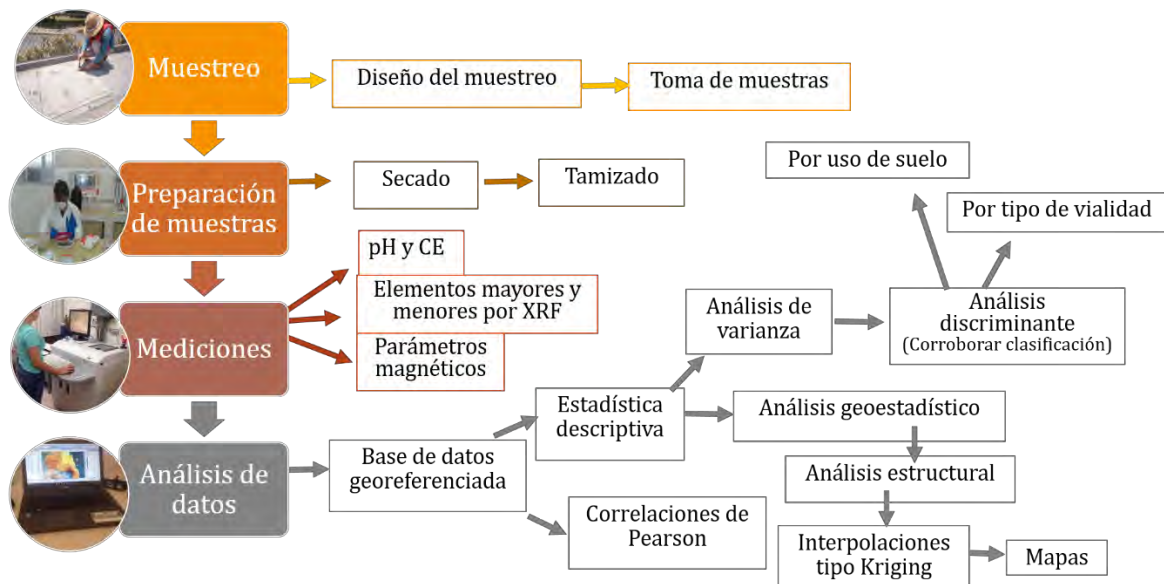


Fig. 8 Diagrama metodológico de la presente investigación

### 4.1 Muestreo

Durante el mes de mayo del 2016 se realizó un muestreo sistemático, homogéneamente distribuido, de 100 muestras de polvo urbano (Fig 9). Para lo cual se delineó una cuadrícula sobre la superficie de la ZMSLP-SGS y se seleccionaron las intersecciones. Los puntos obtenidos se observaron en Google Earth y se descartaron los lugares inaccesibles, cambiándose por otros de muestreo lo más cercanos posible a los sitios originales.

En campo, se delimitó un 1 m<sup>2</sup> de superficie en las zonas de acumulación (generalmente junto a las banquetas) de los lugares seleccionados anteriormente. Ahí se recolectó la muestra con ayuda de una brocha y un recogedor de plástico para evitar contaminación por metales provenientes del material empleado. Las muestras se empaquetaron en bolsas de plástico, se

etiquetaron y georeferenciaron; también se registró el tipo de vialidad (primaria, secundaria, terciaria y rural) y el posible uso de suelo de cada sitio de muestreo, para posteriores análisis.

El uso de suelo observado se comparó con el establecido por el Instituto Municipal de Planeación de San Luis Potosí, en su documento “Zonificación\_Secundaria\_Plano-001” (Anexo 1) obtenido de su página de internet (<http://www.implansanluis.gob.mx/>), para establecer finalmente los usos utilizados en este trabajo, los cuales fueron, posteriormente, sometidos a un análisis discriminante para corroborar su clasificación, utilizando como variables de clasificación el pH, CE,  $X_{lf}$ ,  $MRI_{0.7}$ , Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Ni, Cu, Zn y Pb.

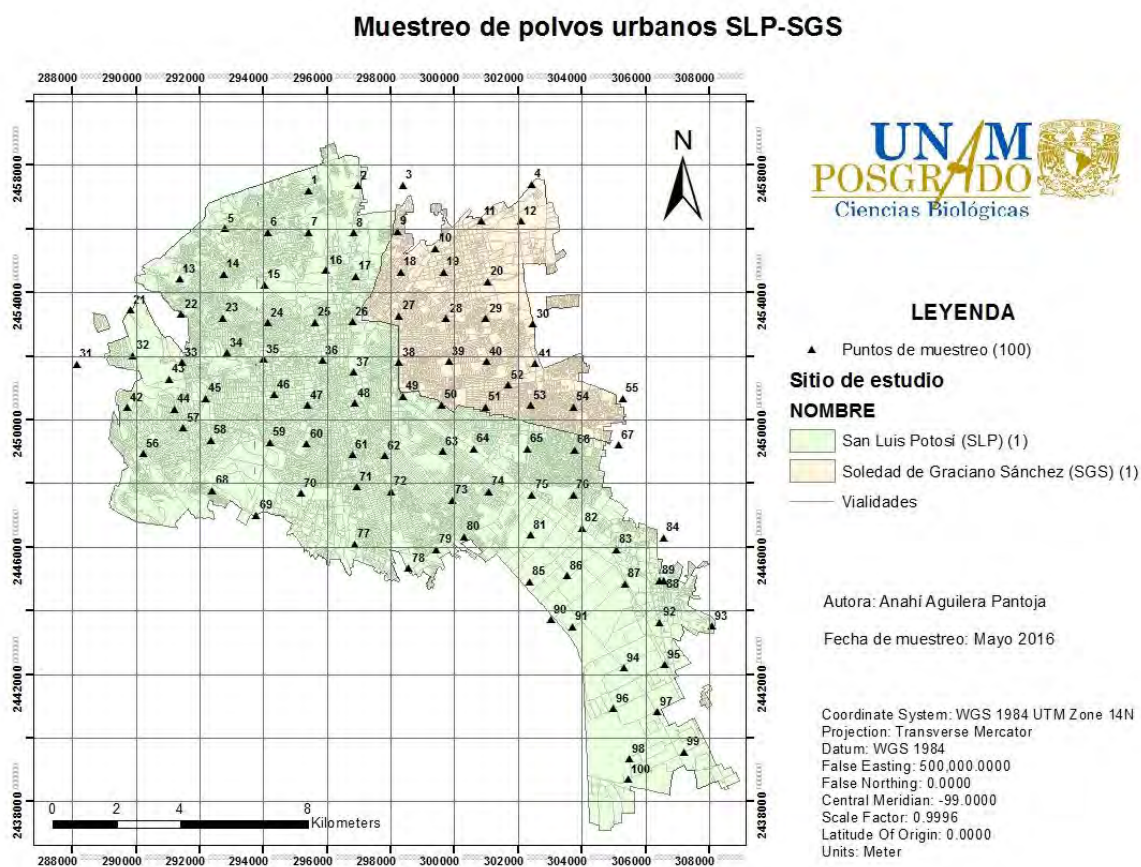


Fig. 9 Puntos de muestreo de los polvos urbanos

## 4.2 Pretratamiento de las muestras

Se secaron las muestras durante una semana, en la sombra y a temperatura ambiente, para evitar que la presencia de luz pudiera desencadenar procesos fotoquímicos. Posteriormente, se tamizaron con una malla N°10 (2 mm). La muestra tamizada se dividió en partes, una para



realizar las mediciones de pH y conductividad eléctrica (CE) y otras dos para los análisis químicos y magnéticos.

#### 4.2.1 pH y Conductividad eléctrica

Se homogeneizaron las muestras y se pesaron 3 g en un vaso de precipitados, se les agregaron 30 mL de agua destilada, se agitaron por 30 min y se dejaron sedimentar por 15 min. Cada medición se realizó por triplicado y se obtuvo un promedio de las mismas.

### 4.3 Identificación del posible origen de los elementos

#### 4.3.1 Medición de los elementos por fluorescencia de rayos X (FRX)

Se prepararon pastillas para determinar las concentraciones de los metales pesados (MP): Pb, Cu, Zn y Ni. Este último se eliminó de los análisis estadísticos debido a la gran variabilidad de las mediciones. También se determinó el porcentaje de Al, Ca, Fe, K, Mn, Na, Si y Ti presente en las muestras, así como el contenido de Rb, Sr, Y, en mg kg<sup>-1</sup>. Para esto se pulverizaron las muestras con un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula aproximado de 2 µm. Posteriormente se colocaron 0.4 g de polvo en un dado de 5 mm de diámetro y se comprimieron a 9020 psi (~11 ton cm<sup>-2</sup>) de presión, durante 5 minutos, sin ningún tratamiento químico o aglutinante. Las pastillas se colocaron en un portamuestras y se sellaron con una película de poliéster (microfilm).

Las mediciones se realizaron utilizando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (FRX-DE) Jordan Valley EX – 6600, equipado con un detector de Si (Li) con un área activa de 20 mm<sup>2</sup> y una resolución de 140 eV a 5.9 eV, operando a un máximo de 54 keV y 4800 µA. Cada lectura se repitió en 5 ocasiones y se obtuvo el promedio. Para valorar la precisión de los análisis, se calculó el Coeficiente de Variación de las cinco repeticiones. Se ha reportado que variaciones de entre el 1 y 12% se consideran analíticamente aceptables (Pérez-Martínez & Romero 2015). La curva de calibración se realizó con los estándares de la serie IGL y como control de medición se utilizó el estándar IGLsy-1, el cual corresponde a una Sienita de nefelina con un alto contenido de Al y Si (Lozano & Bernal 2005). Las mediciones se llevaron a cabo en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO), en el CINVESTAV Mérida, Yucatán.

### 4.3.2 Estadística descriptiva y correlaciones de Pearson

Se llevó a cabo un análisis estadístico descriptivo de los elementos, considerando medidas de tendencia central (promedio y mediana), variación (desviación estándar, coeficiente de variación, mínimo y máximo) y forma de la distribución de frecuencia (asimetría y curtosis). Estos parámetros estadísticos pueden ser utilizados como indicadores cualitativos para identificar si el contenido de cierto elemento ha sido alterado por actividades antrópicas en un sitio urbano (Güvenç et al. 2003).

Además de la estadística descriptiva, se realizaron correlaciones múltiples entre las variables. Los coeficientes de correlación de Pearson son una medida de la fuerza que tiene una relación lineal entre dos variables cuantitativas (Chen et al. 2014). Coeficientes mayores a 0.5 se consideran como fuertemente correlacionados, el signo positivo indica una correlación directamente proporcional, mientras que el negativo hace referencia a una correlación inversa.

### 4.4 Evaluación de la contaminación por uso de suelo y tipo de vialidad

Después de comparar las observaciones de campo con el mapa del IMPLAN de SLP, se establecieron cuatro categorías de uso de suelo: 1) Área urbanizable (AU): sitios en la periferia o dentro de la ciudad sobre los cuales no hay construcciones, 2) Habitacional (HAB): sitios donde casi exclusivamente hay viviendas 3) Mixto (MIX): zonas de la ciudad donde coexisten dos o más usos de suelo, especialmente el habitacional y el de servicios, 4) Industrial (IND): correspondiente al parque industrial al sur de la ciudad y al complejo minero metalúrgico.

El tipo de vialidad se clasificó de la siguiente manera: 1) Rural: senderos no pavimentados en áreas poco pobladas, 2) Terciaria: calles de cemento de un solo carril, 3) Secundaria: avenidas, generalmente de asfalto, de doble carril, con un camellón al centro y 4) Primaria: grandes avenidas y carreteras de asfalto, con más de tres carriles para cada sentido.

Para corroborar la clasificación de los grupos establecida se utilizó la técnica multivariada denominada análisis discriminante que permite describir si existen diferencias significativas entre los grupos. Con los datos de los parámetros medidos en este trabajo (pH, CE,  $\chi_{lf}$ , MRI<sub>0.7</sub>, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti, Cu, Pb, Rb, Sr, Y, Zn) se llevó a cabo un análisis discriminante, que es una técnica estadística multivariada cuya finalidad es analizar si existen



diferencias significativas entre grupos de objetos, respecto a un conjunto de variables medidas sobre los mismos. Un porcentaje mayor a 80% de casos correctamente clasificados puede interpretarse como una adecuada categorización.

#### 4.4.1 Análisis de varianza

Con la finalidad de investigar si existen diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) entre los usos de suelo y tipos de vialidad, para cada variable se llevaron a cabo los análisis de varianza correspondientes. Para la selección del tipo de análisis estadístico se probaron los supuestos de ANOVA: 1) independencia de las muestras, 2) distribución normal, y 3) homogeneidad de varianza entre grupos. Primero, se hicieron pruebas de normalidad (Shapiro test) y homocedasticidad (Levene test) entre grupos, utilizando los datos crudos. Cuando ambos requisitos se cumplían se realizó un ANOVA. Sin embargo, cuando alguna de estas condiciones no se satisfacía, se probaba con una transformación logarítmica. Si aun así no se conseguía normalidad y homocedasticidad, se probaba la homogeneidad de varianza de los rangos de cada grupo para posteriormente hacer una prueba de Kruskal-Wallis (Ruxton & Beauchamp 2008). Todos los análisis se llevaron a cabo con el software R Project, versión 3.3.2.

### 4.5 Delimitación de las zonas más contaminadas

#### 4.5.1 Análisis geoestadístico

A partir de una base de datos georeferenciada se realizó el análisis de la semivarianza calculando el semivariograma experimental (Ecuación 1, explicada en el marco teórico) y contrastándolo con semivariogramas teóricos (modelo esférico, exponencial, gaussiano, etc.), en el programa GS+, con la finalidad de seleccionar el modelo con mejor ajuste. El semivariograma teórico es el modelo más adecuado para la interpolación de los datos y proporciona mayor solidez a la interpolación pues permite explicar la correlación espacial existente entre los sitios muestreados (Sánchez-Duque et al. 2015).

Las interpolaciones llevadas a cabo fueron de tipo kriging y se utilizaron para elaborar los mapas de distribución espacial de las variables en ArcMap, versión 10.2. Cabe recordar que existe cierta incertidumbre, como con cualquier método de interpolación, por lo que los resultados deben ser considerados como estimados. Sin embargo, resultan muy útiles, ya que los valores reales, posiblemente nunca se obtienen (Guillén et al. 2011).

## 4.6 Parámetros magnéticos como indicadores *Proxy* de contaminación

Estas mediciones permiten describir las características magnéticas de los principales portadores presentes en las muestras. Para esto, se homogeneizaron las muestras y se llenaron cubos de plástico estándares de 8 cm<sup>3</sup> de volumen interno, apropiados para mediciones magnéticas. Se determinó el peso neto de cada muestra, sin tomar en cuenta el contenedor, para calcular su densidad ( $\rho$ ). Posteriormente, se procedió a hacer las mediciones en el Laboratorio Universitario de Geofísica Ambiental (LUGA), del Instituto de Geofísica Unidad Morelia (IGUM) de la UNAM, México.

### 4.6.1 Susceptibilidad magnética ( $\chi_{lf}$ )

La susceptibilidad magnética de baja ( $k_{lf}$ ) y alta frecuencia ( $k_{hf}$ ) se midieron a 0.46 y 4.6 kHz, respectivamente, utilizando un equipo Bartington MS2B. La susceptibilidad magnética específica de masa se calculó mediante la función  $\chi = k/\rho$  que evalúa la concentración magnética,  $k$  es adimensional como ya se explicó anteriormente, sin embargo, al dividirse entre la densidad ( $\rho$ ) para calcular  $\chi$  se obtienen las unidades de m<sup>3</sup>kg<sup>-1</sup>. Posteriormente, se calculó la susceptibilidad dependiente de la frecuencia ( $\chi_{fd}\%$ ) mediante la ecuación:

$$\chi_{fd}\% = (\chi_{lf} - \chi_{hf})/\chi_{lf} * 100$$

*Ecuación 6*

la cual nos permite detectar la presencia de minerales de grano ultra fino, debido a su comportamiento superparamagnético (Sánchez-Duque et al. 2015). Las partículas superparamagnéticas se caracterizan por tener un tamaño <0.03  $\mu\text{m}$  y un comportamiento paramagnético, pero con una  $\chi_{lf}$  mucho más alta (Dearing 1999).

### 4.6.2 Magnetización remanente isotérmica (MRI)

Los experimentos de adquisición de la magnetización remanente isotérmica (MRI) se llevaron a cabo sometiendo las muestras a campos magnéticos crecientes en el rango de 0.025-0.7 T utilizando un magnetizador de pulsos ASC IM10, lo cual permite generar gráficos de magnetización. Seguido de la MRI a 0.7 T (MRI<sub>0.7T</sub>), considerada como la magnetización de saturación, las muestras se sometieron a un campo opuesto de 0.2 T para obtener la relación:

$$S_{-200} = IRM_{-0.2T} / MRI_{0.7T}$$

*Ecuación 7*

Los valores de  $S_{-200}$  entre 0.7 y 1.0 indican presencia de minerales de baja coercitividad magnética (ferrimagnéticos), mientras que los valores  $S_{-200} < 0.7$  indican presencia de minerales de alta coercitividad magnética (antiferromagnéticos). La coercitividad magnética es una medida de la resistencia que pone un material a ser magnetizado. Todas las magnetizaciones remanentes se midieron con un magnetómetro de giro AGICO JR6.

#### 4.6.3 Observación de partículas magnéticas al microscopio e identificación de sus principales fases mineralógicas.

Para observar las partículas magnéticas al microscopio y detectar los minerales magnéticos presentes, se seleccionaron las muestras con mayor  $\chi_{lf}$  e  $MRI_{0.7T}$  y se les extrajeron las partículas magnéticas con ayuda de un imán. Las micrografías de las partículas se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido Philips ESEM XL30 con un equipo acoplado EDAX GENESIS con detector SiLi,10L, 204Bt (SEM-EDS). Las partículas magnéticas fueron montadas sobre una cinta adhesiva de carbono ( $0.5 \text{ cm}^2$ ) de doble cara, adherida a un portamuestras. Por otra parte, las principales fases mineralógicas se identificaron mediante un difractómetro Siemens D-5000, Modo Bragg-Bentano, con un tubo de Cu monocromático ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), un tiempo de paso de 3 segundos, tamaño de paso 0.02 grados, a 34KV y 25 mA. Para llevar a cabo lo anterior, las partículas magnéticas se colocaron sobre un portamuestras de silicio recubierto con cera apropiada para difracción de rayos X (DRX).

#### 4.6.4 Análisis de datos

Después de medir los parámetros magnéticos, se realizó un análisis estadístico descriptivo, análisis de varianza por uso de suelo y tipo de vialidad, así como el análisis geoestadístico para elaborar mapas de distribución espacial; de la misma manera que se describió anteriormente para los elementos mayores y menores. Además, se elaboraron gráficas de dispersión de la susceptibilidad magnética de baja frecuencia contra la dependiente de la frecuencia y curvas de magnetización remanente isotérmica por pulsos, tanto por uso de suelo, como por tipo de vialidad.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Origen de los elementos

#### 5.1.1 Estadística descriptiva

El resumen estadístico de todas las variables se presenta en la tabla 1. En el caso de los elementos químicos mayores, los resultados están expresados en porcentajes y la suma de estos elementos, en cada muestra, es aproximadamente el 100%. La mayoría de los elementos no presentan distribución normal, con excepción de los siguientes: **Al, K, Na, Si, Rb, e Y**. El resto de las variables presentan asimetría a la derecha, lo que significa que hay pocas muestras con concentraciones altas. Esto también se puede ver reflejado en las diferencias entre el promedio y la mediana. En estos casos, el promedio es superior a la mediana, por lo que esta última es la medida de tendencia central que se prefiere, para evitar sobreestimar los valores. La mayoría de las muestras tienen un Coeficiente de Variación (CV) menor al 100%, sólo el Cu, Zn, la  $\chi_f$  y la  $MRI_{0.7T}$  tienen un CV mayor del 100%, lo que indica alta variabilidad.

#### 5.1.2 Correlaciones de Pearson

Los elementos **Al-K-Si-Rb-Y** están directamente correlacionados entre ellos; lo mismo ocurre entre **Fe-Mn- $\chi_f$ - $MRI_{0.7T}$** , y en el caso de los metales **Cu-Zn**. Por el contrario, **Ca-Na** tiene una relación inversa con el **Al-K-Si-Rb-Y**. Mientras que el **Sr** tiene una relación positiva con el **Ca (Sr-Ca)** y negativa con el **Si**. No se observó una correlación fuerte ( $>0.5$ ) entre los MP y los parámetros magnéticos (Tabla 2), aunque en otros estudios sí se ha encontrado (Pérez et al. 2014; Pérez-Martínez & Romero 2015; Cejudo-Ruíz et al. 2015). Lo cual indica que las partículas con MP no contienen hierro. Esto es común en residuos metalúrgicos que no son escorias vitrificadas con altos contenidos de silicio y hierro, sino que son óxidos de otros metales como Pb, As, Cu, Zn, etc., presentes en los polvos de los hornos de fundición.

Tabla 1 Resumen estadístico de las variables de estudio. DE= desviación estándar, CV= coeficiente de variación. El sesgo y la curtosis son estandarizados

n=100	pH	CE (μS)	Elementos mayores (%)								Elementos menores (mg kg <sup>-1</sup> )						Parámetros magnéticos	
			Al	Ca	Fe	K	Mn	Na	Si	Ti	Cu	Pb	Rb	Sr	Y	Zn	χ <sub>if</sub> (μm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )	MRI <sub>0.7T</sub> (mAm <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )
Promedio	8.72	361.51	8.98	11.38	2.86	3.26	0.05	1.76	59.02	0.25	134.66	208.02	132.86	100.93	45.89	402.5	2.86	28.92
Mediana	8.68	263.67	9.10	10.23	2.66	3.22	0.04	1.71	58.17	0.23	86.62	162.75	130.36	97.66	46.28	207.37	1.63	16.74
Diferencia	0.5%	27.1%	1.3%	10.1%	6.8%	1.3%	20.0%	3.2%	1.4%	5.2%	35.7%	21.8%	1.9%	3.2%	0.8%	48.5%	43.0%	42.1%
DE	0.6	320.01	2.24	6.72	1.40	0.87	0.04	0.74	9.25	0.08	157.91	158.76	44.83	36.29	14.81	630.15	4.99	50.51
CV	7.0%	89.0%	24.9%	59.0%	49.1%	26.7%	83.5%	41.7%	15.7%	32.9%	117.0%	76.0%	34.0%	36.0%	32.0%	157.0%	175.0%	175.0%
Mínimo	7.54	93.93	1.31	0.62	0.72	0.33	0.02	0.04	28.59	0.07	23.2	58.91	12.24	19.16	5.81	12.65	0.48	5.86
Máximo	10.92	2150	16.48	38.55	11.50	4.92	0.40	4.19	81.16	0.56	1058.69	1070.09	228.28	292.3	86.06	4426.42	33.91	417.26
Sesgo	3.44	14.27	-0.05	4.29	14.70	-1.70	24.66	1.93	-1.28	4.89	14.57	10.53	-0.16	7.95	0.13	17.1	20.44	23.84
Curtosis	4.29	30.8	2.77	3.90	36.14	0.47	94.34	2.55	0.48	5.70	31.17	18.75	-0.87	16.77	-0.44	41.39	55.18	79.65

Tabla 2 Correlaciones de Pearson

	CE	Al	Ca	Fe	K	Mn	Na	Si	Ti	Cu	Pb	Rb	Sr	Y	Zn	χ <sub>if</sub>	MRI <sub>0.7T</sub>	
pH	-0.2	0.23	-0.17	-0.04	0.15	0.06	-0.25	0.19	0.04	-0.06	0.05	0.23	-0.07	0.26	-0.03	-0.12	-0.08	
CE		0.08	-0.02	-0.04	0.09	-0.08	-0.05	0.08	0.09	-0.02	-0.07	0.12	0.02	0.08	0	-0.03	-0.05	
Al			-0.8	-0.04	0.75	-0.07	-0.6	0.78	0.36	-0.08	0.02	0.78	-0.46	0.87	-0.1	-0.26	-0.21	
Ca				0.15	-0.88	0.19	0.6	-0.9	-0.06	0.07	-0.04	-0.81	0.68	-0.83	0.09	0.21	0.15	
Fe					-0.31	0.72	0.24	-0.31	0.36	0.37	0.17	-0.4	-0.09	-0.31	0.26	0.87	0.89	
K						-0.28	-0.63	0.95	-0.03	-0.2	0.03	0.92	-0.49	0.88	-0.22	-0.33	-0.3	
Mn							0.18	-0.27	0.16	0.35	0.07	-0.29	-0.05	-0.21	0.32	0.62	0.66	
Na								-0.71	0.08	0.25	0.1	-0.65	0.33	-0.69	0.25	0.25	0.22	
Si									-0.05	-0.18	-0.02	0.89	-0.52	0.87	-0.18	-0.32	-0.27	
Ti										0.19	0.09	0.02	0.05	0.13	0.16	0	0.03	
Cu											0.43	-0.26	-0.12	-0.19	0.96	0.19	0.25	
Pb													-0.04	-0.1	-0.01	0.36	-0.03	
Rb														-0.37	0.97	-0.25	-0.45	
Sr															-0.44	-0.1	-0.08	
Y																-0.18	-0.43	
Zn																	0.1	
χ <sub>if</sub>																		0.95

\*En rojo se muestran las correlaciones fuertes (>0.5)

## 5.2 Evaluación de la contaminación por uso de suelo y tipo de vialidad

### 5.2.1 Revisión de los grupos mediante el análisis discriminante

En la tabla de clasificación del análisis discriminante (Tabla 3) se puede apreciar el número de casos correctamente clasificados en las intersecciones entre renglones y columnas correspondientes al mismo uso y tipo de vialidad, según sea el caso. Además, es posible ver cuántas observaciones de cada grupo (renglón) deberían estar dentro de otro grupo distinto, adicionalmente se muestran estos resultados en porcentaje debajo del número de casos. El uso de suelo AU, HAB y MIX tienen más del 80% de casos correctamente clasificados, mientras que el IND sólo tuvo un 70.6%. En el caso de las vialidades, sólo las Rur y Ter superan el 80%. Sin embargo, en términos generales, tanto las agrupaciones por uso de suelo como por tipo de vialidad tienen un número de casos correctamente clasificados igual o mayor al 80%. Esto se considera adecuado, por lo que se prosiguió con los análisis de varianza.

Tabla 1 Tabla de clasificación del análisis discriminante.

Uso de suelo	n	AU	HAB	MIX	IND	Tipo de vialidad	n	Rur	Ter	Sec	Pri
AU	13	11	1	1	0	Rur	5	4	1	0	0
		84.6%	7.7%	7.7%	0%			80%	20%	0%	0%
HAB	47	1	43	2	1	Ter	40	0	36	3	1
		2.1%	91.5%	4.3%	2.1%			0%	90%	7.5%	2.5%
MIX	23	0	1	21	1	Sec	26	0	3	18	5
		0%	4.4%	91.3%	4.4%			0%	11.5%	69.2%	19.2%
IND	17	0	3	2	12	Pri	29	0	3	4	22
		0%	17.7%	11.8%	70.6%			0%	10.3%	13.8%	75.9%

Casos correctamente clasificados: **87%**

Casos correctamente clasificados: **80%**

AU= Área Urbanizable, HAB= Habitacional, MIX= Mixto e IND= Industrial. Rur= Rural, Ter= Terciaria, Sec= Secundaria y Pri= Primaria.

### 5.2.2 Tipo de análisis de varianza

En la tabla 4 se puede observar el proceso de selección del tipo de análisis de varianza apropiado para cada variable, basado en los supuestos de ANOVA: normalidad y homocedasticidad, así como en la premisa de homocedasticidad de rangos, necesaria para llevar a cabo una prueba de Kruskal-Wallis. Cuando los primeros dos requisitos se cumplieron, ya fuera con o sin transformación, entonces se llevó a cabo la prueba de

ANOVA. Cuando esto no ocurrió, pero sí hubo homocedasticidad entre los rangos, se realizó el análisis no paramétrico de Kruskal-Wallis.

En la última columna de la tabla, tanto por uso de suelo, como por tipo de vialidad, se presentan los valores de  $p$  encontrados para cada variable. Para aquellas que mostraron diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) se llevó a cabo la prueba *post hoc* de Tukey para análisis paramétricos y la prueba de Dunn, para comparaciones múltiples no paramétricas (Elliott & Hynan 2011), con el objetivo de identificar cuáles grupos poseen diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 2 Proceso de selección del tipo de análisis de varianza apropiado para cada variable. En azul se muestra el proceso referente al uso de suelo y en verde al tipo de vialidad. Las columnas de color amarillo muestran la prueba elegida, así como el valor de  $p$  resultante.

Variable	Trans	Uso de suelo					Trans	Tipo de Vialidad				
		Normal	HC	HC de rangos	Prueba	$p$		Normal	HC	HC de rangos	Prueba	$p$
pH	log	sí	no	sí	KW	0.14	-	sí	sí	-	ANOVA	0.00003*
CE ( $\mu\text{S}$ )	log	sí	sí	-	ANOVA	0.4	log	sí	sí	-	ANOVA	0.91
$\chi_{\text{fr}}$ ( $\mu\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ )	log	sí	no	sí	KW	0.00004*	log	no	sí	sí	KW	0.00002*
MRI <sub>0.7T</sub> ( $\text{mAm}^2\text{kg}^{-1}$ )	log	sí	no	sí	KW	0.00007*	log	no	sí	sí	KW	0.00009*
Al (%)	-	sí	sí	-	ANOVA	0.0002*	log	no	sí	sí	KW	0.0000003*
Ca (%)	log	no	sí	sí	KW	0.007*	log	no	sí	sí	KW	0.00000008*
Fe (%)	log	sí	no	sí	KW	0.02*	log	no	sí	sí	KW	0.22
K (%)	-	sí	sí	-	ANOVA	0.00006*	log	no	sí	sí	KW	0.00000002*
Mn (%)	log	sí	no	-	KW	0.01*	log	no	sí	sí	KW	0.37
Na (%)	log	no	no	sí	KW	0.001*	-	sí	sí	-	ANOVA	0.00008*
Si (%)	-	sí	sí	-	ANOVA	0.000002*	log	no	sí	sí	KW	0.0000002*
Ti (%)	log	sí	sí	-	ANOVA	0.15	log	sí	sí	-	ANOVA	0.52
Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	log	no	no	sí	KW	0.008*	log	no	sí	sí	KW	0.3
Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	log	no	sí	sí	KW	0.18	log	sí	sí	-	ANOVA	0.16
Rb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	-	sí	sí	-	ANOVA	0.0000002*	-	sí	sí	-	ANOVA	0.00000005*
Sr ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	log	no	sí	sí	KW	0.12	log	no	sí	sí	KW	0.006
Y ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	log	no	no	sí	KW	0.00006*	log	no	sí	sí	KW	0.00000004*
Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	log	no	no	sí	KW	0.006*	log	no	sí	sí	KW	0.2

\*diferencias estadísticamente significativas,  $\alpha=0.05$ . Trans= transformación de los datos, HC= homocedasticidad.

### 5.2.3 Gráficas por uso de suelo

En la Fig. 10 se muestran las gráficas de caja y bigotes para los elementos de origen natural (Al, K, Si, Rb e Y). En todas las gráficas de caja y bigotes La caja representa el rango intercuartílico (IQR=Q3-Q1) del 50% de los datos. El límite superior del bigote está dado

por el valor más alto que no excede el límite superior ( $Q3+1.5*IQR$ ), mientras que el bigote inferior está definido por el valor más bajo que no excede el límite inferior ( $Q1-1.5*IQR$ ). El estrechamiento de la caja representa la mediana y los círculos a valores atípicos. El **Al** parece tener una tendencia descendente en el sentido  $AU>HAB>MIX>IND$ , con medianas de 10.02, 9.64, 7.68 y 8.31%, respectivamente. Siendo el uso MIX el que tiene la mediana más baja. Para este elemento sí hay diferencias estadísticamente significativas entre AU-HAB y MIX-IND, teniendo los primeros dos usos un contenido mayor de aluminio. Dentro del uso industrial se localiza el valor mínimo de este elemento (1.31 %), el cual corresponde a la muestra número 81.

En el caso del **K**, hay diferencias estadísticamente significativas entre los usos AU-HAB respecto a MIX-IND, teniendo porcentajes mayores los primeros dos usos. Los valores de las medianas descienden conforme pasamos de  $AU>HAB>MIX>IND$  (3.95, 3.64, 2.82 y 2.79%, respectivamente). En el uso IND se localiza el valor mínimo de todas las muestras (0.33%) y corresponde a la muestra 81, mismo caso que para el aluminio.

En relación con el **Si** hay una tendencia descendente en el contenido de este elemento por uso de suelo, disminuyendo en el orden:  $AU>HAB>MIX>IND$ , las respectivas medianas de estos usos son 69.96, 60.19, 55.64 y 54.63%. De acuerdo con la prueba de Tukey hay diferencias estadísticamente significativas entre los usos AU, HAB y MIX-IND, teniendo los últimos dos grupos porcentajes similares. El valor mínimo de entre todas las muestras (28.59%) se localiza en el uso IND y corresponde a la muestra número 81, al igual que en el caso del Al y el K, contrario al contrario al comportamiento del Ca.

Las concentraciones del **Rb** tienen una tendencia descendente conforme se pasa de un uso de suelo menos transformado a uno más transformado, en el siguiente orden  $AU>HAB>MIX>IND$ , los valores de las medianas para cada uno de estos usos de suelo son 183.9, 150.5, 113, 92.61  $mg\ kg^{-1}$ , respectivamente. De acuerdo con las pruebas *post hoc*, el uso AU es diferente del HAB, mientras que MIX e IND son similares entre sí y distintos de los otros dos usos.

El itrio (**Y**) tiene una tendencia descendente en el sentido  $AU>HAB>MIX>IND$ . Las medianas para estos usos de suelo son: 65.31, 49.89, 39.46 y 31.16  $mg\ kg^{-1}$ , respectivamente.



De acuerdo con la prueba *post hoc* de Dunn, las concentraciones en el uso AU son mayores que en el HAB, que a su vez tiene valores más altos que en los usos MIX-IND, en los cuales se encuentran las concentraciones más bajas de este elemento.

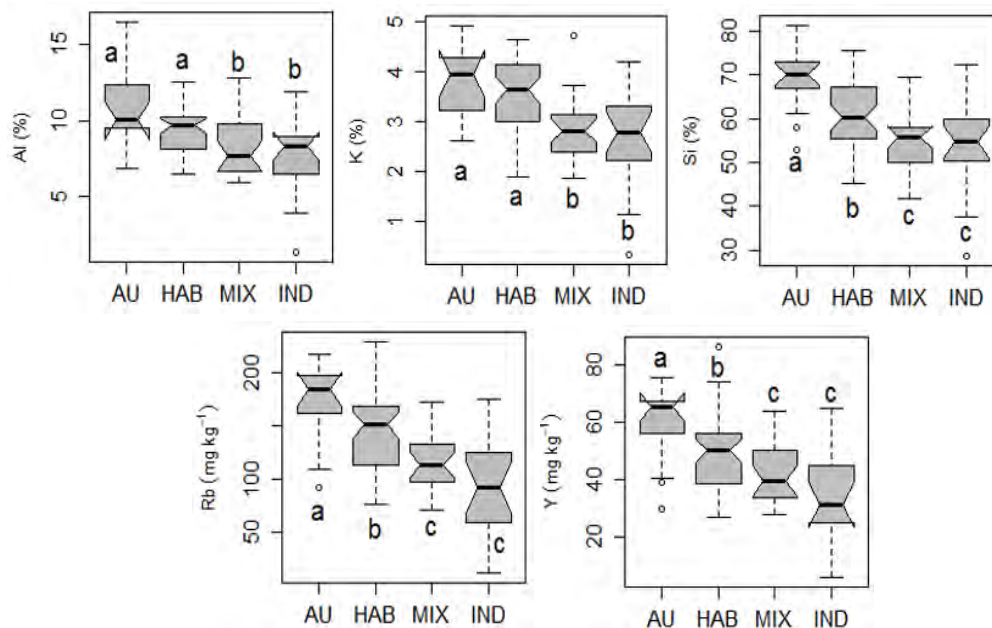


Fig. 10 Diagramas de caja y bigote por uso de suelo. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

El **Ca**, por su parte, muestra una ligera tendencia ascendente en sus medianas, en el sentido AU<HAB<MIX<IND. Las medianas para cada uso son: 4.49, 9.52, 11.32 y 14.41%. El uso AU es estadísticamente distinto de los otros tres. En el uso IND se localiza el valor máximo de Ca (38.55 %), correspondiente a la muestra número 81 (Fig. 11).

El contenido de **Na** aumenta al pasar del uso AU al resto de los usos HAB-MIX-IND, los cuales tienen porcentajes de este elemento similares. De hecho, la prueba de Dunn indica que hay diferencias estadísticamente significativas entre AU respecto a HAB-MIX-IND. Teniendo el grupo AU valores menores, en relación con los otros tres usos. Las medianas son de 0.98, 1.84, 2.0 y 1.84% para AU, HAB, MIX e IND, respectivamente. El valor máximo (4.19%) corresponde a la muestra 19, dentro del uso HAB (Fig. 11).

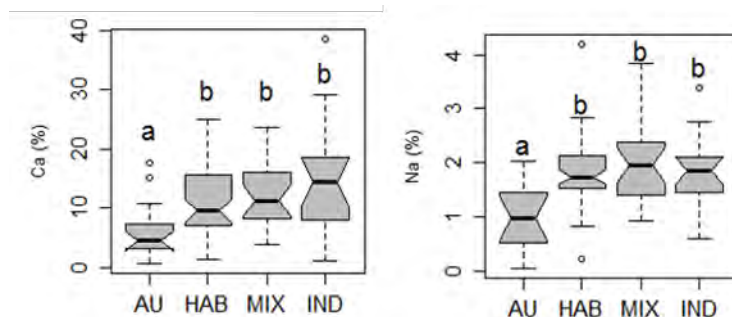


Fig. 11 Diagramas de caja y bigote por uso de suelo. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

En cuanto al **Fe** (Fig. 12), los usos de suelo AU-HAB tienen contenidos similares de este metal, que son estadísticamente diferentes de los usos MIX-IND, los cuales son parecidos entre ellos. La variación al interior de los primeros tres grupos es menor respecto al último (IND), en este uso de suelo, además, hay tres valores que superan el bigote superior, y representan los porcentajes más altos de todas las muestras: 11.50, 8.91 y 7.44%, correspondientes a las muestras 85, 87 y 91, respectivamente. Estas muestras se localizan dentro del parque industrial, al sur de la ZMSLP-SGS.

El porcentaje de **Mn** es similar para los usos de suelo AU, HAB y MIX, sólo en las zonas industriales el porcentaje es mayor, con diferencias estadísticamente significativas. En general, los porcentajes de este elemento son muy bajos: mediana de 0.04% para los primeros tres usos de suelo y de 0.06% para el IND. En los grupos MIX e IND se encuentran los valores mayores (0.40, 0.19 y 0.11%) correspondientes a las muestras 91, 85 y 87, dentro del parque industrial, al sur de la ZMSLP-SGS (Fig. 12).

Respecto a los parámetros magnéticos, se puede apreciar un incremento en los valores de la  $\chi_f$  en el orden AU<HAB<MIX<IND, con medianas de 1.02, 1.27, 2.4 y 4.14  $\mu\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ , para AU, HAB, MIX, IND, respectivamente. La prueba *post hoc* de Dunn indica que hay diferencias estadísticamente significativas entre AU-HAB respecto a MIX-IND. Por lo que los primeros dos usos tienen una magnetización inducida más débil, respecto a los últimos dos (Fig. 12).

Para la **MRI<sub>0.7T</sub>** se puede apreciar un incremento en los valores en el orden AU<HAB<MIX<IND, con medianas de 11.94, 13.82, 22.69 y 31.49  $\text{mA m}^2 \text{kg}^{-1}$  para AU, HAB, MIX e IND, respectivamente. La prueba de Dunn indica que AU-HAB son

estadísticamente diferentes de MIX-IND. En los usos AU-HAB hay una magnetización remanente más débil que en los otros dos: MIX-IND (Fig. 12).

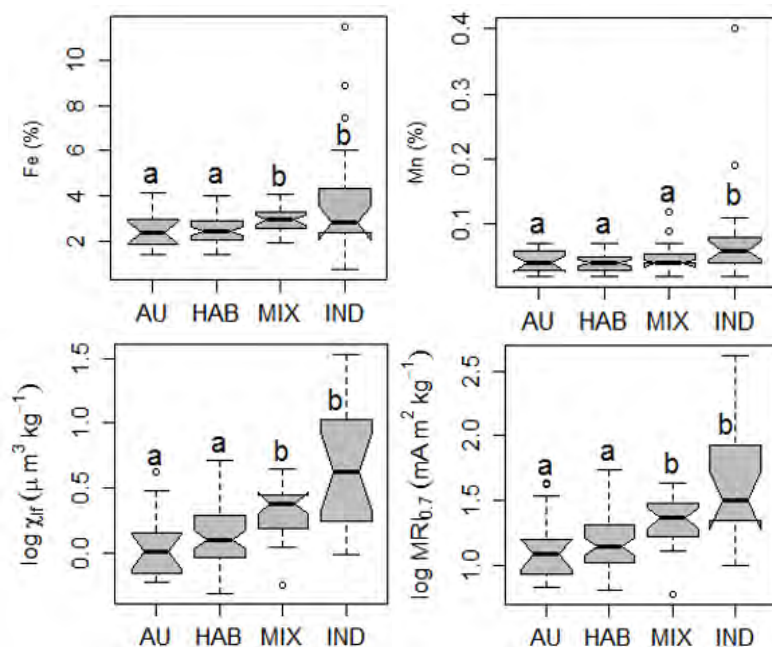


Fig. 12 Diagramas de caja y bigote por uso de suelo. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

De acuerdo con la prueba de Dunn, existen diferencias estadísticamente significativas para las concentraciones de **Cu** entre los usos AU-HAB y MIX-IND (Fig. 13). Las medianas para cada uno de estos usos de suelo son: 60.97, 81.07, 138.10 y 85.74  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente. El uso MIX es el que presenta concentraciones mayores respecto a los otros tres usos, sin embargo, los valores más altos se encuentran en la zona IND, en el área correspondiente al Complejo Metalúrgico. Cabe mencionar que para el cobre todos los usos de suelo presentan valores que superan sus bigotes superiores correspondientes.

Para el uso AU, hay un solo valor extremo ( $577.05 \text{ mg kg}^{-1}$ ) que corresponde a la muestra 30. El uso HAB es el que tiene menor variación al interior del grupo y los valores que sobrepasan su bigote superior no rebasan los  $266 \text{ mg kg}^{-1}$ . En el uso de suelo MIX los tres valores más altos que rebasan el bigote superior: 415.95, 472.04 y  $525.35 \text{ mg kg}^{-1}$ . En el uso IND se encuentran los valores más altos de todas las muestras ( $832.35$  y  $1059 \text{ mg kg}^{-1}$ ), los cuales se ubican en las vialidades contiguas al Complejo Metalúrgico. El otro punto que supera el bigote superior dentro de este uso de suelo, tiene un valor de  $467.1 \text{ mg kg}^{-1}$ , correspondiente a la muestra 91, dentro del parque industrial, al sur de la ZMSLP-SGS.

Para el **Pb** no hay diferencias estadísticamente significativas por uso de suelo y tipo de vialidad, sin embargo, las medianas van ascendiendo en el orden AU<HAB<MIX, mientras que el uso IND se encuentra entre el HAB y el MIX. Los valores de las medianas son 124.4, 140.8, 210.8, 183.2 mg kg<sup>-1</sup>, para los usos AU, HAB, MIX, IND, respectivamente. En todos los usos de suelo hay valores que superan los bigotes superiores correspondientes. Para el uso AU, una sola muestra lo supera, teniendo una concentración de 677.31 mg kg<sup>-1</sup>. Para el HAB, tres muestras superan el bigote superior, con valores de 561.3, 617.08 y 656.19 mg kg<sup>-1</sup>. En el MIX, sólo una muestra supera el bigote superior, con un valor de 602.38 mg kg<sup>-1</sup>, y en el uso IND se encuentra el valor máximo de todos los datos (1070.09 mg kg<sup>-1</sup>), localizado en el Complejo Metalúrgico, junto a los residuos metalúrgicos (Fig. 13).

En cuanto al **Zn**, hay diferencias estadísticamente significativas por uso de suelo, presentando el uso MIX valores más que altos que los otros usos. Las medianas de cada uso de suelo son: 149.5, 192.9, 357.3 y 160.6 mg kg<sup>-1</sup>, para los usos AU, HAB, MIX e IND, respectivamente. Todos los usos de suelo muestran valores que sobrepasan los bigotes superiores correspondientes. Para el grupo AU, una sola muestra sobrepasa el bigote superior con un valor de 2500.6 mg kg<sup>-1</sup>. El uso de suelo HAB es el que presenta menos variación al interior del grupo y los valores que rebasan el límite superior están por debajo de los 787 mg kg<sup>-1</sup>. En el uso MIX, tres muestras rebasan el bigote superior con valores de 1050.55, 1627.3 y 2111.33 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Para el uso IND, las dos muestras con los valores más altos 2992.89 y 4426.42 mg kg<sup>-1</sup> se localizan en las vialidades adyacentes al Complejo Metalúrgico. Mientras que el tercer dato que rebasa el bigote superior, con una concentración de 1920.37 mg kg<sup>-1</sup>, se encuentra dentro del parque industrial, al sur de la ciudad (Fig. 13).

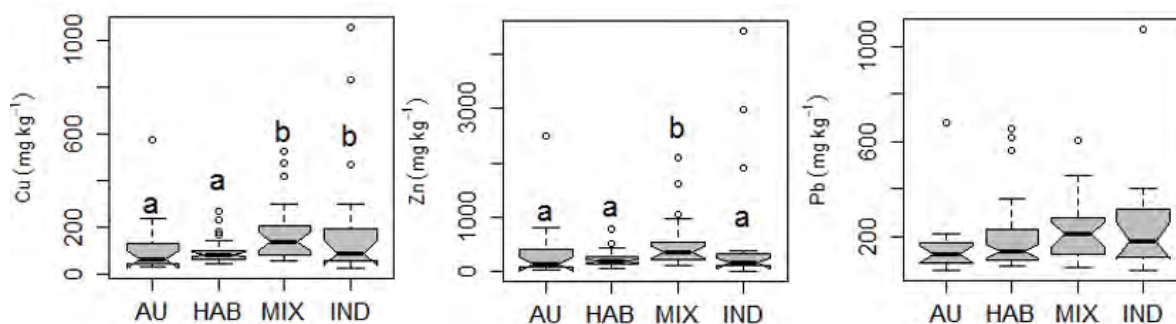


Fig. 13 Diagramas de caja y bigote por uso de suelo. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

A pesar de que no hay diferencias estadísticamente significativas para el **pH**, se puede observar una ligera disminución del pH conforme se pasa de un uso de suelo más natural (menos transformado) a uno con mayor intervención antrópica (más transformado), en el siguiente orden: AU>HAB>MIX>IND (Fig. 14). El uso de suelo AU tiene los valores más altos (mediana de 9.08) mientras que HAB y MIX tienen una mediana de 8.68 y 8.67, respectivamente y el uso IND de 8.49.

La **CE** no presenta diferencias estadísticamente significativas entre usos de suelo (Fig. 14). Las medianas de todos los usos son similares: 239, 282.67, 265.33 y 243.33  $\mu\text{S}$ , para AU, HAB, MIX y IND. En el uso de suelo HAB hay cinco valores que rebasan el bigote superior, el cual está definido por el valor más alto que no excede el límite superior ( $Q3+1.5IQR$ ). Esto provoca que haya una gran diferencia entre la mediana y el promedio (282.67 y 410  $\mu\text{S}$ , respectivamente).

En lo que respecta al contenido de **Ti**, no hay diferencias estadísticamente significativas entre usos de suelo (Fig. 14). El porcentaje de este elemento es bajo, en general: menor al 0.6% para todas las muestras. Las medianas son: 0.25, 0.23, 0.28 y 0.22% para los usos AU, HAB, MIX e IND, respectivamente. Los valores más altos (0.56 y 0.54%) se localizan en los usos AU y MIX, mientras que los más bajos se encuentran en el uso IND.

Para el **Sr**, hay homogeneidad en las concentraciones entre usos de suelo, aunque se pueden observar valores ligeramente más grandes en las zonas habitacionales (Fig. 14). Las medianas de la concentración de Sr son 89.33, 103.5, 97.74 y 85.27  $\text{mg kg}^{-1}$  para AU, HAB, MIX e IND, respectivamente. El valor máximo (292.3  $\text{mg kg}^{-1}$ ) se encuentra justamente en el uso HAB, aunque también se localiza en este grupo el valor mínimo de todos los datos (19.16  $\text{mg kg}^{-1}$ ), junto al parque industrial, al sur de la ZMSLP-SGS.

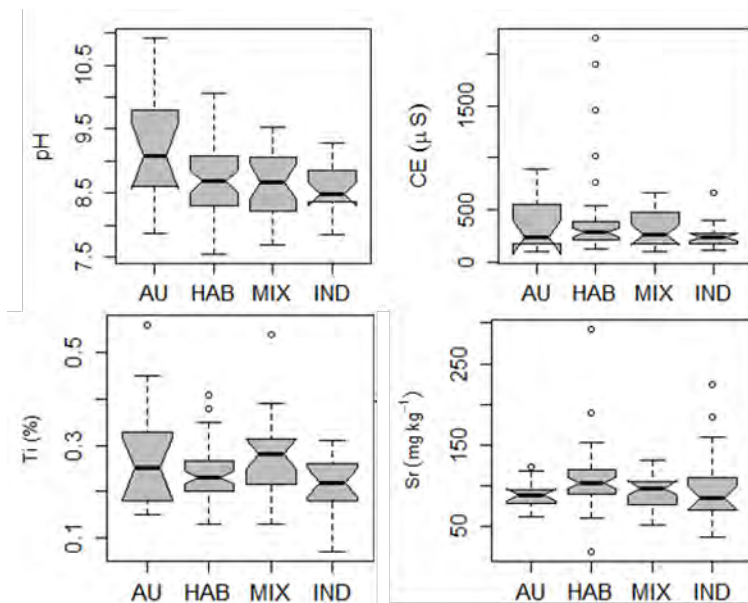


Fig. 14 Diagramas de caja y bigote por uso de suelo. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

### 5.2.3.1 Resumen del análisis de varianza por uso de suelo

Las medianas de las concentraciones de **Al**, **K**, **Si**, **Rb** e **Y** muestran una tendencia descendente, de los usos de suelo menos transformados a los más transformados, en el orden AU>HAB>MIX>IND, mientras que para el **Ca** la tendencia es inversa AU<HAB<MIX<IND, algo parecido ocurre con el **Na**, sólo que el uso HAB es similar al IND (AU<HAB-IND<MIX). Hay diferencias estadísticamente significativas entre usos de suelos para todas estas variables y se sintetizan de la siguiente manera. Para **Al**, **K**: AU-HAB>MIX-IND; en el caso del **Si**, **Rb**, **Y**: AU>HAB>MIX-IND. Mientras que respecto al calcio, las diferencias se presentan entre los siguientes grupos, **Ca**: AU<HAB-MIX-IND.

El hierro, manganeso y los parámetros magnéticos comparten las mismas tres muestras con valores más altos, el **Fe** y la **MRI<sub>0.7T</sub>** en el mismo orden, mientras que el **Mn** y la  $\chi_{rf}$  en distinto orden. Se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los usos de suelo para estas cuatro variables, las cuales se resumen a continuación **Fe**, **Mn**,  $\chi_{rf}$ , **MRI<sub>0.7T</sub>**: AU-HAB<MIX-IND.

Para los tres metales pesados (**Cu**, **Pb** y **Zn**), la mediana más alta de los usos de suelo corresponde al uso MIX. Además, las concentraciones más altas, de todas las muestras, se encuentra en el uso IND, alrededor del minero-metalúrgico. Las concentraciones menores se

localizan en el uso AU, sitios con la menor intervención humana dentro del área de estudio. Para el cobre y el zinc se observaron diferencias estadísticamente significativas entre usos de suelo, las cuales se muestran enseguida. **Cu:** AU-HAB<MIX-IND y **Zn:** MIX>AU-HAB-IND.

#### 5.2.4 Gráficas por tipo de vialidad

El **Al** muestra una ligera tendencia descendente conforme se pasa de una vialidad menos transitada a una más transitada, en el orden Rur>Ter>Sec>Pri (Fig. 15). Los valores de las medianas son de 10.8, 9.99, 8.36 y 7.26% para Rur, Ter, Sec y Pri, respectivamente. Hay diferencias estadísticamente significativas entre las vialidades Rur-Ter respecto a Sec-Pri, teniendo contenido mayores de Al, las vialidades Rur y Ter. El valor mínimo de todas las muestras (1.31%), pertenece a una vialidad secundaria, muestra 81.

En relación con el contenido de **K**, tiene una tendencia descendente de la siguiente manera Rur>Ter>Sec>Pri, cuyas medianas de estos grupos de vialidades son: 4.60, 3.86, 3.0 y 2.82%, respectivamente (Fig. 15). Sin embargo, sólo existen diferencias estadísticamente significativas entre las vialidades Rur, Ter y Sec-Pri, teniendo estas últimas los menores porcentajes de potasio. El valor mínimo de todos los datos (0.33%) se encuentra en una vialidad secundaria, muestra 81, al igual que en el caso del aluminio.

En lo que respecta al **Si**, el contenido disminuye conforme se pasa de las vialidades menos transitadas a las más transitadas, en el orden Rur>Ter>Sec-Pri, siendo similares los porcentajes de las vialidades secundarias y primarias, con diferencias estadísticamente significativas en el orden planteado (Fig. 15). Las medianas de estos grupos son 72.94, 66.34, 54.04 y 56.17%, para vialidades Rur, Ter, Sec y Pri, respectivamente. El valor mínimo de entre todas las muestras se localiza en una vialidad secundaria, muestra 81 (28.59%), al igual que en el caso del aluminio y el potasio, contrario a lo obtenido para el calcio.

El **Rb** muestra una tendencia descendente en el sentido Rur>Ter>Sec>Pri, las medianas de cada grupo son: 211.6, 157.6115.3 y 99.2 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Fig. 15). De acuerdo con el test de Tukey, hay diferencias estadísticamente significativas entre Rur, Ter y Sec-Pri. Teniendo las vialidades rurales las concentraciones mayores de este elemento. El valor mínimo (12.24 mg kg<sup>-1</sup>) se encuentra en una vialidad Sec y corresponde a la muestra 81.



El **Y** tiene un comportamiento descendiente siendo  $Rur > Ter > Sec > Pri$ . Las medianas para dichos tipos de vialidades son 67.09, 53.22, 40.05 y 33.63  $mg\ kg^{-1}$ , respectivamente (Fig. 15). Hay diferencias estadísticamente significativas entre Rur, Ter y Sec-Pri, de acuerdo con la prueba *post hoc* de Dunn. El valor mínimo de entre todas las muestras (5.81  $mg\ kg^{-1}$ ) se localiza en una vialidad secundaria y corresponde a la muestra 81.

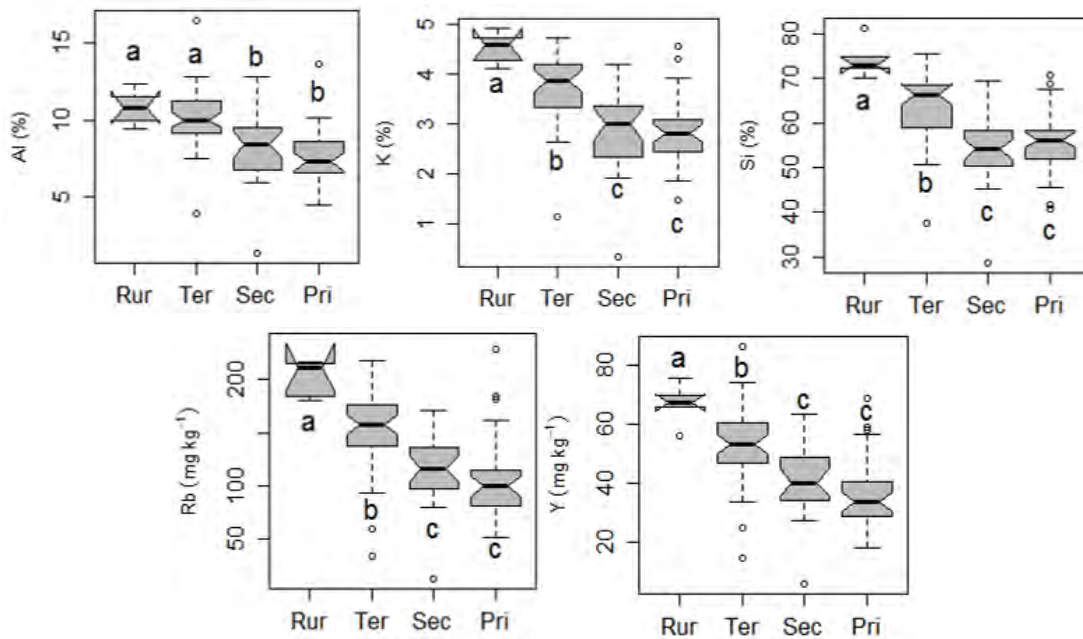


Fig. 15 Diagramas de caja y bigote por uso de suelo. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

A diferencia de los elementos anteriores, el contenido de **Ca** por tipo de vialidad muestra una tendencia ascendente mediante la relación  $Rur < Ter < Sec < Pri$ . Las medianas para cada uno de estos tipos de vialidades son 3.26, 7.17, 13.01 y 14.91%, respectivamente (Fig. 16). De acuerdo con la prueba de Dunn, hay diferencias estadísticamente significativas entre los grupos Rur, Ter y Sec-Pri. El valor máximo de todas las muestras (38.55%) pertenece a una vialidad secundaria, muestra 81.

El en caso del **Na**, las medianas por tipo de vialidad muestran una ligera tendencia ascendente en el orden  $Rur < Ter < Sec < Pri$  cuyos valores son de: 0.53, 1.56, 1.9 y 1.99%, respectivamente. Las vialidades Rur son estadísticamente diferentes de las Ter-Sec-Pri, teniendo los porcentajes más bajos de sodio, mientras que las vialidades Ter, Sec y Pri tienen contenidos similares siendo mayores a los de las vialidades Rur (Fig. 16). El valor máximo de sodio se encuentra en una vialidad terciaria (4.19%).



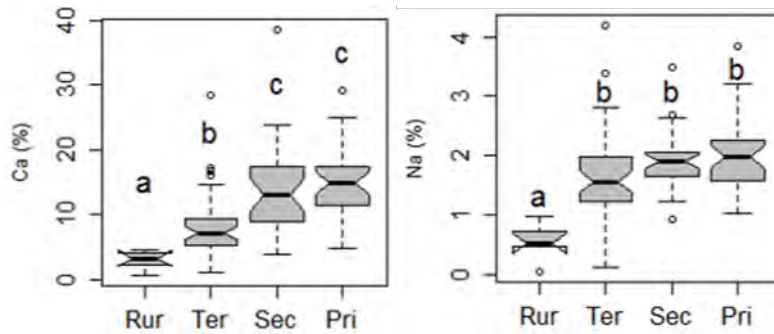


Fig. 16 Diagramas de caja y bigote por uso de suelo. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

En el caso del **Fe**, los grupos son parecidos entre sí, sin diferencias estadísticamente significativas (Fig. 17). Las medianas son: 2.05, 2.58, 2.83 y 2.64% para Rur, Ter, Sec y Pri, respectivamente. En el caso de las vialidades Ter, Sec y Pri, hay muestras con porcentajes altos de Fe que sobrepasan los bigotes superiores de cada uno de estos grupos de vialidades. El valor máximo (11.5%) de todos los datos se localiza en una vialidad terciaria. Le sigue una muestra sobre una vialidad primaria, con un porcentaje de Fe de 89.91% de Fe. Después, en orden descendente, la siguiente muestra más alta se localiza sobre una vialidad terciaria nuevamente y tiene un porcentaje de Fe de 7.44%, estas tres muestras se ubican dentro del parque industrial, al sur de la ZMSLP-SGS.

Respecto al **Mn**, hay homogeneidad en el contenido de este elemento entre los cuatro tipos de vialidades, sin diferencias estadísticamente significativas (Fig. 17). Las medianas son: 0.03, 0.045, 0.045 y 0.04% para Rur, Ter, Sec y Pri, respectivamente. El valor máximo de manganeso es de 0.4% y se localiza sobre una vialidad terciaria, en orden descendente, el siguiente dato también se encuentra en una vialidad terciaria y tiene un valor de 0.19%, mientras que la tercera observación más alta se localiza en una vialidad primaria con un porcentaje de 0.11%. Estas tres muestras se localizan dentro del parque industrial, al sur de la ciudad y se corresponden con las mismas muestras localizadas como valores máximos para el hierro.

La  $\chi_{rf}$  presenta diferencias estadísticamente significativas entre Rur, Ter y Sec-Pri. Hay una tendencia ascendente en el sentido Rur < Ter < Sec < Pri con medianas: 0.7, 1.07, 1.9 y 2.45  $\mu\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  respectivamente. Los valores más altos de este parámetro son 33.91  $\mu\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ , en vialidad

primaria;  $31.96 \mu\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ , en vialidad terciaria y  $19.95 \mu\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  en vialidad terciaria. Los tres se encuentran dentro del parque industrial al sur de la ciudad (Fig. 17).

La  $\text{MRI}_{0.7T}$  también muestra una tendencia ascendente en el orden  $\text{Rur} < \text{Ter} < \text{Sec} < \text{Pri}$ . Las medianas para estas vialidades son: 8.49, 12.94, 19.74 y 26.29  $\text{mA m}^2\text{kg}^{-1}$ , respectivamente. Existen diferencias estadísticamente significativas, de acuerdo con la prueba de Dunn, entre Rur, Ter y Sec-Pri (Fig. 17). Los valores más altos de entre todas las muestras son: 471.26  $\text{mA m}^2\text{kg}^{-1}$ , en una vialidad terciaria; 232.67  $\text{mA m}^2\text{kg}^{-1}$ , en una vialidad primaria y 208.58  $\text{mA m}^2\text{kg}^{-1}$ , en una vialidad terciaria. Estas muestras se corresponden con las mismas más altas en el caso de la  $\chi_{\text{f}}$  y se localizan en el parque industrial.

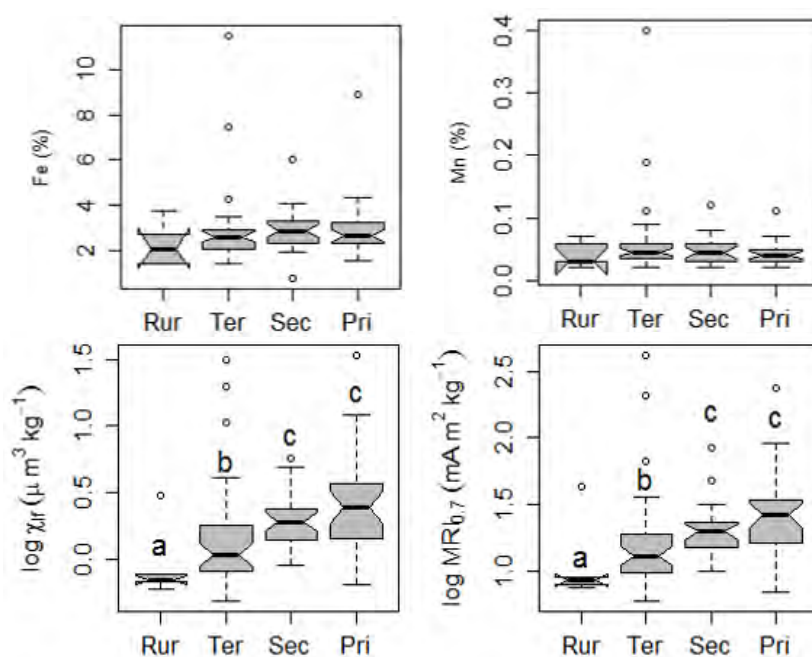


Fig. 17 Diagramas de caja y bigote por uso de suelo. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

En el caso del **Cu** no hay diferencias estadísticamente significativas entre tipos de vialidad. Las medianas son de 60.97, 77.76, 96.02 y 82.87  $\text{mg kg}^{-1}$  para Rur, Ter, Sec y Pri, respectivamente (Fig. 18). Los cuatro tipos de vialidades muestran valores que sobrepasan sus bigotes superiores. Sin embargo, las concentraciones más altas se encuentran en vialidades Ter, Sec y Pri. La concentración más grande corresponde a 1058.69  $\text{mg kg}^{-1}$  sobre una vialidad primaria adyacente al Complejo Metalúrgico. El siguiente valor más alto es de 832.31  $\text{mg kg}^{-1}$  y se localiza sobre una vialidad secundaria, también contigua al complejo,

junto a los residuos metalúrgicos. El antepenúltimo valor de  $577.05 \text{ mg kg}^{-1}$  se encuentra en vialidad primaria, del lado noreste de la ZMSLP-SGS.

En relación con las concentraciones de **Pb**, no hay diferencias estadísticamente significativas entre tipos de vialidades (Fig. 18). Las medianas por grupos son: 174.9, 143.3, 224.2 y 139.9 para vialidades Rur, Ter, Sec y Pri, respectivamente. Todos los tipos de vialidades presentan valores que sobrepasan los bigotes superiores, siendo los más altos:  $1070.09 \text{ mg kg}^{-1}$ , sobre vialidad secundaria, junto a los residuos metalúrgicos del Complejo Metalúrgico;  $677.31 \text{ mg kg}^{-1}$ , en una vialidad rural, al norte de la ZMSLP-SGS y  $656.19 \text{ mg kg}^{-1}$ , en vialidad terciaria al sur de la zona conurbada.

Hay homogeneidad en las concentraciones de **Zn** entre tipos de vialidad. Las medianas para Rur, Ter, Sec y Pri son: 166, 202.5, 268.2 y  $192.9 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente (Fig. 18). Todos los grupos tiene valores que exceden los bigotes superiores correspondientes. Los valores más altos son:  $4426.42 \text{ mg kg}^{-1}$ , sobre una vialidad primaria adyacente al Complejo Metalúrgico;  $2992.89 \text{ mg kg}^{-1}$ , en una vialidad secundaria junto a los residuos metalúrgicos del complejo, y  $2500.6 \text{ mg kg}^{-1}$ , en una vialidad primaria al lado noreste de la ZMSLP-SGS, al igual que en el caso del cobre.

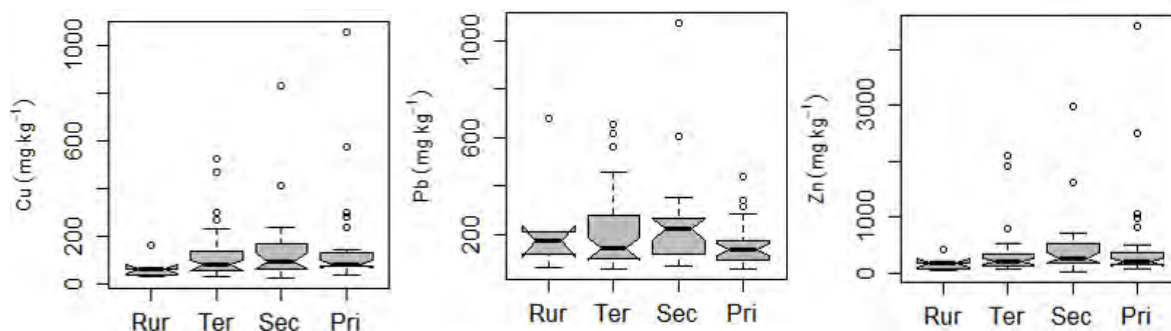


Fig. 18 Diagramas de caja y bigote por uso de suelo. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

De acuerdo con la prueba post hoc de Tukey hay diferencias estadísticamente significativas entre el **pH** de las vialidades rurales, respecto a las demás vialidades (terciarias, secundarias y primarias) que tienen valores de pH similares. Presentando condiciones más básicas las vialidades rurales. Las medianas de cada grupo son: 9.79, 8.68, 8.67 y 8.58 para vialidades Rur, Ter, Sec y Pri, correspondientemente (Fig. 19).

Para la **CE** hay homogeneidad entre los tipos de vialidades, sin diferencias estadísticamente significativas. Las medianas son: 239, 263.7, 305.8 y 242.3  $\mu\text{S}$  para vialidades Rur, Ter, Sec y Pri, respectivamente (Fig. 19). Hay presencia de valores muy altos que sobrepasan los bigotes superiores de las vialidades Ter, Sec y Pri. Los tres valores más altos de todas las observaciones se encuentran en vialidades Ter, Sec y Pri. El valor máximo es de 2150  $\mu\text{S}$  y se localiza en una vialidad primaria, el siguiente corresponde a 1903  $\mu\text{S}$  sobre una vialidad terciaria y el penúltimo dato más alto es de 1460  $\mu\text{S}$  y se ubica sobre una vialidad secundaria. Además, hay otras observaciones que sobrepasan los bigotes superiores de estos grupos, sin embargo, sus valores no son tan altos.

Para el **Ti** no hay diferencias estadísticamente significativas entre tipos de vialidades. Las medianas son: 0.23, 0.24, 0.27 y 0.22% para Rur, Ter, Sec y Pri, respectivamente (Fig. 19). Todos los tipos de vialidades tienen un valor que sobrepasa el bigote superior de cada grupo. El máximo de entre todas las muestras se localiza en una vialidad rural (0.56%), seguido por una vialidad secundaria, con un valor de 0.54%. Posteriormente, en orden descendente, continúa una vialidad primaria con un valor de 0.45%. Por último, el dato que supera el bigote superior de las vialidades terciarias tiene un valor de 0.41%.

Las medianas del **Sr** para Rur, Ter, Sec y Pri son: 88.33, 88.42, 106.10 y 100.4, respectivamente. Hay diferencias estadísticamente significativas entre las vialidades Rur-Ter y Sec-Pri. El valor máximo de entre todos los tipos de vialidades (153.37  $\text{mg kg}^{-1}$ ) se encuentra en una vía secundaria, al igual que en el caso del Na (Fig. 19).

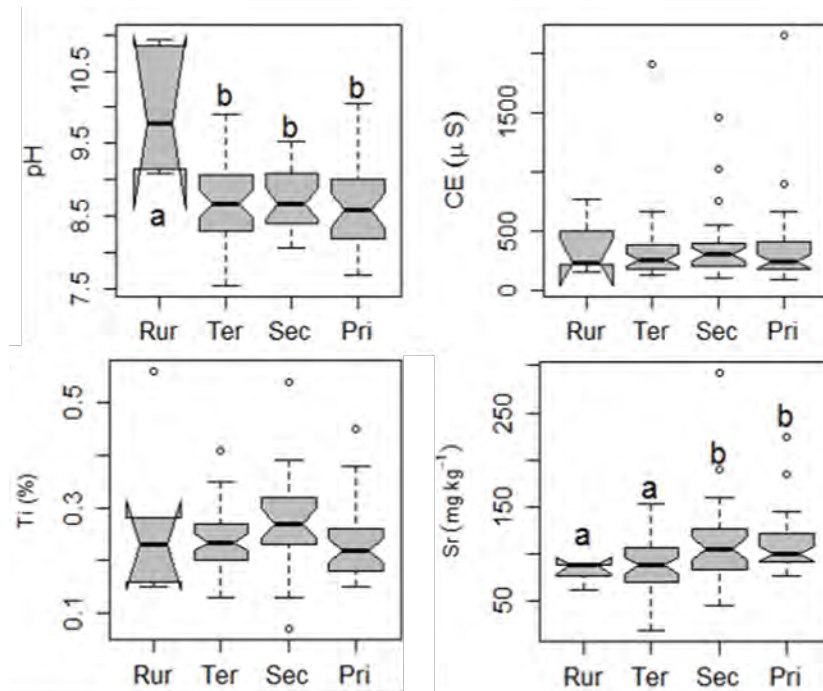


Fig. 19 Diagramas de caja y bigote por uso de suelo. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

#### 5.2.4.1 Resumen del análisis de varianza por tipo de vialidad

En general, el porcentaje de **Al**, **K**, **Si**, **Rb** e **Y** va disminuyendo al pasar de una vialidad menos transitadas a una más transitada. Por el contrario, los valores de **Ca** y **Na**, así como el del **Fe**, la  $\chi_{\text{if}}$  y la  $\text{MRI}_{0.7\text{T}}$  tienen una tendencia contraria, conforme se pasa de las vialidades menos transitadas a las más transitadas, estos valores van aumentando. Se encontraron diferencias estadísticamente significativas para estos elementos que se resumen a continuación: para el **Al**: Rur-Ter>Sec-Pri, respecto al contenido de **K**, **Si**, **Rb**, **Y**: Rur>Ter>Sec-Pri; para el **Ca**: Rur<Ter<Sec-Pri y finalmente, en el caso de los parámetros magnéticos, **X<sub>if</sub>**,  $\text{MRI}_{0.7\text{T}}$ : Rur<Ter<Sec-Pri.

Para los metales pesados (MP) no hay un comportamiento claro. En general, las medianas son mayores en las vialidades secundarias para los tres MP, para el **Cu** y el **Zn** las siguientes vialidades con los valores más altos son las primarias y terciarias. Sin embargo, en el caso del **Pb**, después de las Sec les siguen las Rur y Ter, siendo las vialidades Pri las que tienen los valores más bajos. Sin embargo, no hay diferencias estadísticamente significativas entre tipos de vialidad.

## 5.3 Delimitación de las zonas más contaminadas

### 5.3.1 Resumen geoestadístico

Después de analizar las variables y ver su comportamiento, se eligieron el **Ca, Fe, Si**, los MP (**Cu, Pb y Zn**) y los parámetros magnéticos  $\chi_f$  y **MRI<sub>0.7T</sub>** para analizar su distribución espacial. El resumen geoestadístico se presenta en la tabla 5.

Tabla 3 Resumen del análisis estructural.

Variable	Método	Modelo	r <sup>2</sup>	Estructura espacial (%)	Rango (m)	Nugget (%)	r <sup>2</sup> VC	EM
Ca (%)	Ord	Esf	0.83	99.9	560	0.1	0.016	-0.39
Fe (%)	Ord	Exp	0.24	99.7	180	0.3	0.029	-0.01
Si (%)	Ord	Exp	0.88	68.7	2400	31.3	0.041	0.83
Cu (mgkg <sup>-1</sup> )	KI	Exp	0.66	99.9	1230	0.1	0.108	-36.69
Pb (mgkg <sup>-1</sup> )	KI	Exp	0.71	99.8	1320	0.2	0.117	4.6
Zn (mgkg <sup>-1</sup> )	KI	Esf	0.93	99.9	1490	0.1	0.03	-2.09
$\chi_f$ ( $\mu\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ )	Ord	Exp	0.97	99.7	3210	0.1	0.108	-0.28
MRI <sub>0.7T</sub> (mAm <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )	Ord	Exp	0.97	99.7	3240	0.1	0.084	-2.09

Ord= Kriging ordinario, KI= Kriging Indicador. Esf= esférico, Exp= exponencial. VC= validación cruzada

### 5.3.2 Mapas

Es importante mencionar que los valores más altos y más bajos de cada variable no se ven reflejados en los mapas, debido al efecto de suavizado que generó la interpolación de los datos, reduciendo la variabilidad en los valores estimados, respecto a los observados. Esto ocasiona una sobreestimación de los datos más pequeños y una subestimación de los valores más grandes (Juang et al. 2004).

En el mapa del calcio (Fig. 20) se puede observar que el área con la mayor cantidad de este elemento se ubica al norte del parque industrial, alrededor de las mineras de fluorita y piedra caliza, simbolizadas como dos triángulos azules contiguas en el mapa. De hecho, la muestra con mayor contenido de **Ca** (38.55%) se localiza justo detrás de la minera de fluorita *Mexichem*. Conforme aumenta la distancia a esta zona, el contenido de calcio disminuye, aunque hacia el Oeste se forma una franja con alto contenido de este elemento, que acompaña al anillo periférico del lado sur de la ciudad y llega hasta el parque Tangamanga I.



Otra zona que resalta por sus altos porcentajes estimados de Ca se ubica al centro de la ciudad, por debajo de la otra industria de calcio (piedra caliza, específicamente) mostrada en la figura 20. Por el contrario, los menores contenidos de Ca se ubican al norte de la ZMSLP-SGS y a partir de ahí aumentan al disminuir la distancia a las industrias de piedra caliza. Al sureste de esta área conurbada también se puede observar otra sección de la superficie con porcentajes de calcio bajos.

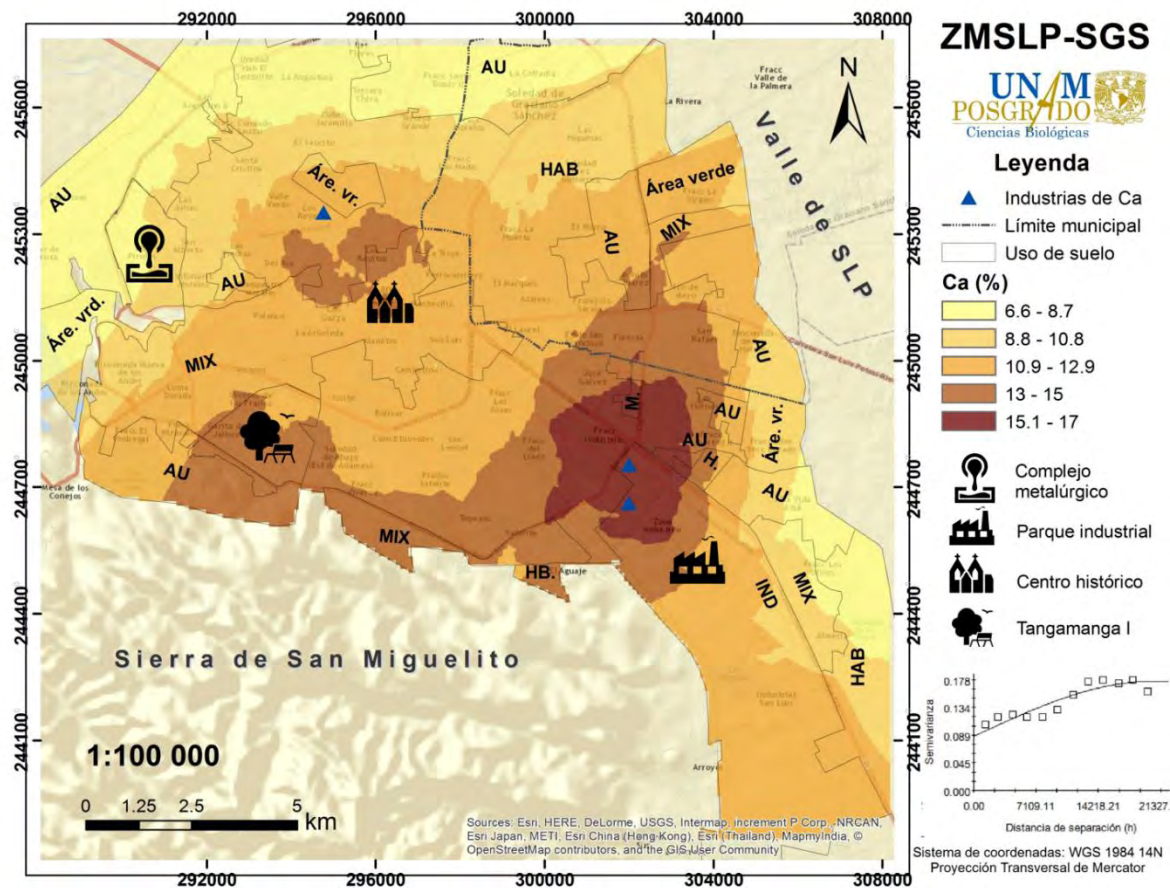


Fig. 20 Mapa de la distribución espacial del calcio dentro de la ZMSLP-SGS. En la esquina inferior izquierda se muestra el semivariograma empelado para hacer la interpolación. AU= Área Urbanizable, HAB= Habitacional, MIX= Mixto, IND= Industrial.

Para realizar su análisis geostatístico, en relación con el **Fe**, se excluyó el valor más bajo de esta variable al detectarse como un dato atípico dentro de la distribución y afectar considerablemente la estructura espacial, mostrando una nula correlación espacial (“Efecto Pepita Puro”). Este dato corresponde justamente a la muestra con mayor contenido de Ca, localizada detrás de la minera de fluorita.

La interpolación obtenida después de excluir este valor se puede ver en el mapa correspondiente (Fig. 21). Los porcentajes más altos de Fe se localizan al suroeste de la ZMSLP-SGS, dentro del parque industrial. A partir de ahí disminuye el contenido de este metal al aumentar la distancia. Al lado oeste del área conurbada se encuentra otra zona con porcentajes de hierro intermedios y colinda con la Sierra de San Miguelito, abarcando la parte sur del Complejo Metalúrgico. Por el contrario, los valores más bajos se pueden observar del lado este de la ciudad, hacia el Valle de San Luis Potosí. Conteniendo la superficie correspondiente a Soledad de Graciano Sánchez y un tanto más al sureste.

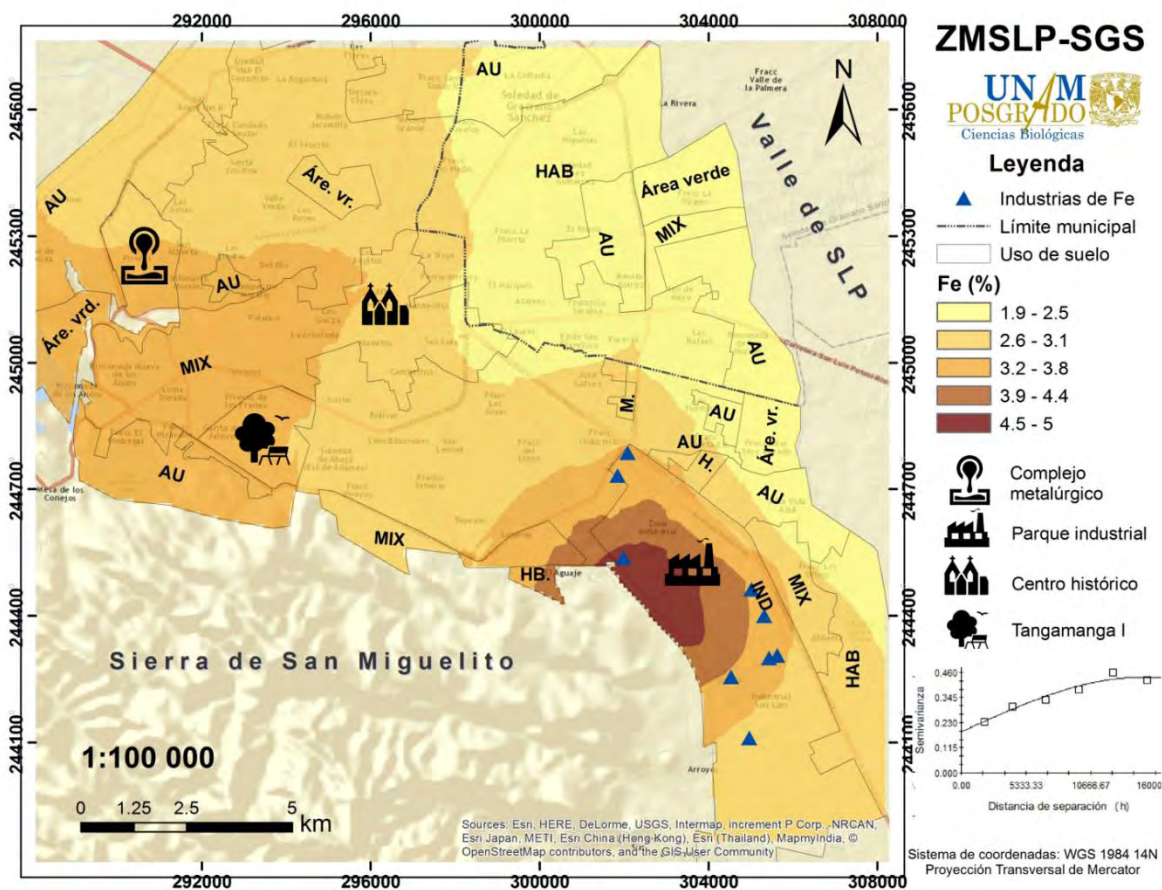


Fig. 21 Mapa de la distribución espacial del hierro dentro de la ZMSLP-SGS. En la esquina inferior izquierda se muestra el semivariograma empelado para hacer la interpolación, N=99. AU= Área Urbanizable, HAB= Habitacional, MIX= Mixto, IND= Industrial.

El silicio (Si) tiene un comportamiento inverso en relación con los demás elementos mapeados (Fig. 22). Las áreas con mayor contenido de Si se localizan al norte de la ZMSLP-SGS (>60%). Las siguientes categorías que corresponden a porcentajes altos y medios de este elemento (54-60%), bordean la parte norte y este del área conurbada, hacia el Valle de



San Luis Potosí. Mientras que los porcentajes menores al 54% se localizan del centro de la ciudad hacia el Oeste, colindando con la Sierra de San Miguelito; esta zona abarca prácticamente todo el uso de suelo MIX. Finalmente, los porcentajes más bajos de silicio (<50%) se encuentran al suroeste de la ZMSLP-SGS, en la parte norte del parque industrial.

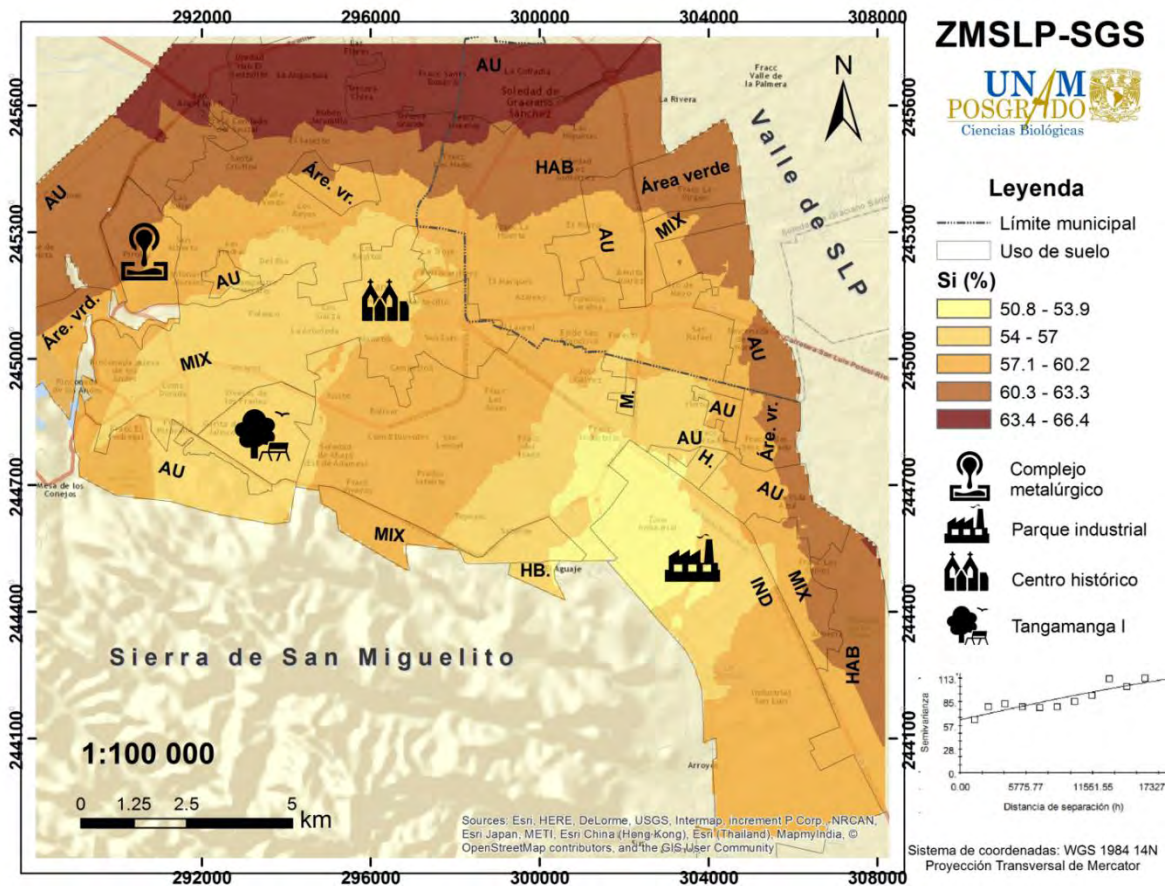


Fig. 22 Mapa de la distribución espacial del silicio dentro de la ZMSLP-SGS. En la esquina inferior izquierda se muestra el semivariograma empelado para hacer la interpolación. AU= Área Urbanizable, HAB= Habitacional, MIX= Mixto, IND= Industrial.

Para los **MP** se realizaron interpolaciones por Kriging ordinario e indicador. Para seleccionar el valor umbral utilizado, se revisaron normativas de distintos países, comenzando por la mexicana: NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Cada instrumento regulador está basado en distintos parámetros, como lo son los niveles de fondo del lugar, la biodisponibilidad, la cantidad de materia orgánica y arcillas, el pH, la toxicidad del elemento, cálculos sobre riesgos al ambiente y a la salud humana, etc. De acuerdo a las condiciones de cada sitio y del rigor que exija cada organismo regulador, las concentraciones máximas permisibles pueden variar ampliamente (Tabla 6).

Tabla 4 Valores máximos permisibles en distintos países

Sitio	Cu	Pb	Zn	Referencia
	mg kg <sup>-1</sup>			
México	-	400	-	NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (SEMARNAT 2007)
Estados Unidos	3100	400	23000	US-EPA 2004
Canadá	63	140	200	CCME 2007
Holanda	3.5	55	16	Crommentuijm et al. 1997
Andalucía, España	500	1000	1000	Junta de Andalucía 1999

En el caso de la NOM-147, sólo se reglamenta el Pb, pero no así el Cu y el Zn. La *Environmental Protection Agency de Estados Unidos* (EPA), considera valores muy altos de Cu y Zn, bajo este criterio toda la ZMSLP-SGS tiene concentraciones permisibles. Por su parte, la Junta de Andalucía, España, exige valores más bajos de Cu y Zn, respecto a la EPA, pero permite valores más alto de Pb. El *Canadian Concil of Ministers of the Environment* (CCME) es más exigente con los valores de MP permitidos.

En Holanda, por su parte, las normas son muy estrictas y no se puede hacer comparación alguna con los suelos potosinos, pues el valor máximo permitido de Pb, es similar a los valores de fondo de los suelos del Estado (Tabla 7). Estos valores han sido identificados para distritos mineros, en los cuales, es común encontrar concentraciones altas de MP, de manera natural. En otras regiones del mundo, como en el caso de los suelos, incluso se toma en consideración el pH para establecer los valores de fondo.

Tabla 5 Valores de fondo en suelos de distintas zonas geográficas

Sitio	Cu	Pb	Zn	Referencia
	mg kg <sup>-1</sup>			
Mundiales	14	25	62	Kabata-Pendias 2011
Estado de SLP	-	50.7	-	Gutiérrez-Ruiz et al. 2009
México	-	56.5	-	Gutiérrez-Ruiz et al. 2009
Estados Unidos	19.9	22.5	64	Smith et al. 2013
Suelos europeos (pH>7)	100	100	200	Gawlik & Bidoglio 2006
Australia (mediana)	11	7	26	Reimann & de Caritat 2017
China	21.4	21.4	69.4	CNEMC 1990

Para las interpolaciones por Kriging Indicador (KI) se utilizaron como umbrales los valores de la Guía Canadiense sobre Calidad del Suelo para la Protección de la Salud Ambiental y Humana, para uso residencial (CCME 2007). Se eligió esta norma debido a que mantiene valores intermedios entre respecto a las normas muy permisibles y las muy estrictas. Además, sus valores están basados en una revisión exhaustiva de las características físico-químicas, los niveles de fondo para suelos canadienses, la toxicidad, así como el destino y comportamiento de cada elemento en el ambiente.

El proceso descrito en el protocolo, a partir del cual se derivan los valores, considera los efectos adversos que resultan de la exposición por contacto directo a los contaminantes del suelo, así como por la ingestión de comida contaminada. En la medida de lo posible, estos valores se basan en pruebas de toxicidad a largo plazo que siguen métodos estandarizados (CCME 2006). Estos valores se están considerando provisionalmente, pues las condiciones ambientales de Canadá no son comparables con las de la ZMSLP-SGS. Sin embargo, la normativa mexicana no toma en cuenta al Cu y el Zn como elementos tóxicos.

El uso de suelo residencial, llamado en el presente trabajo habitacional, comprende la mayor parte de la superficie de la ZMSLP-SGS (alrededor del 40%). Además, en los cálculos realizados para determinar los valores de la Guía, para uso de suelo residencial, se consideran efectos adversos a la salud de adultos y niños, mientras que en el uso industrial sólo se consideran los adultos, por ejemplo (CCME 2007). De hecho, siendo más estrictos, en todo el sitio de estudio podemos encontrar casas habitación, con excepción del parque industrial del sur de la ciudad; y aún del lado este del mismo hay áreas habitacionales.

Los valores de la Guía Canadiense son 63, 140 y 200 mg kg<sup>-1</sup>, para **Cu**, **Pb** y **Zn**, respectivamente. En el caso del **Cu** y el **Pb**, estos valores toman en cuenta afectaciones tanto al ambiente como a la salud humana, sin embargo, para el Zn los datos sólo fueron suficientes y adecuados para calcular un valor guía que proteja al ambiente. Para el Pb también se utilizó el límite máximo permisible determinado por la norma mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 de 400 mg kg<sup>-1</sup>.

En el mapa elaborado mediante kriging ordinario para el cobre (Fig. 23) es posible observar que las mayores concentraciones de este metal se localizan alrededor del Complejo

Metalúrgico, en la parte noroeste de la ZMSLP-SGS. Conforme la distancia al CM aumenta, la concentración de **Cu** disminuye. Por lo que el este de la zona conurbana posee las menores concentraciones. Con excepción de un área al noroeste y otra al sur, dentro del parque industrial, las cuales se ubican en una categoría anterior a la más baja.

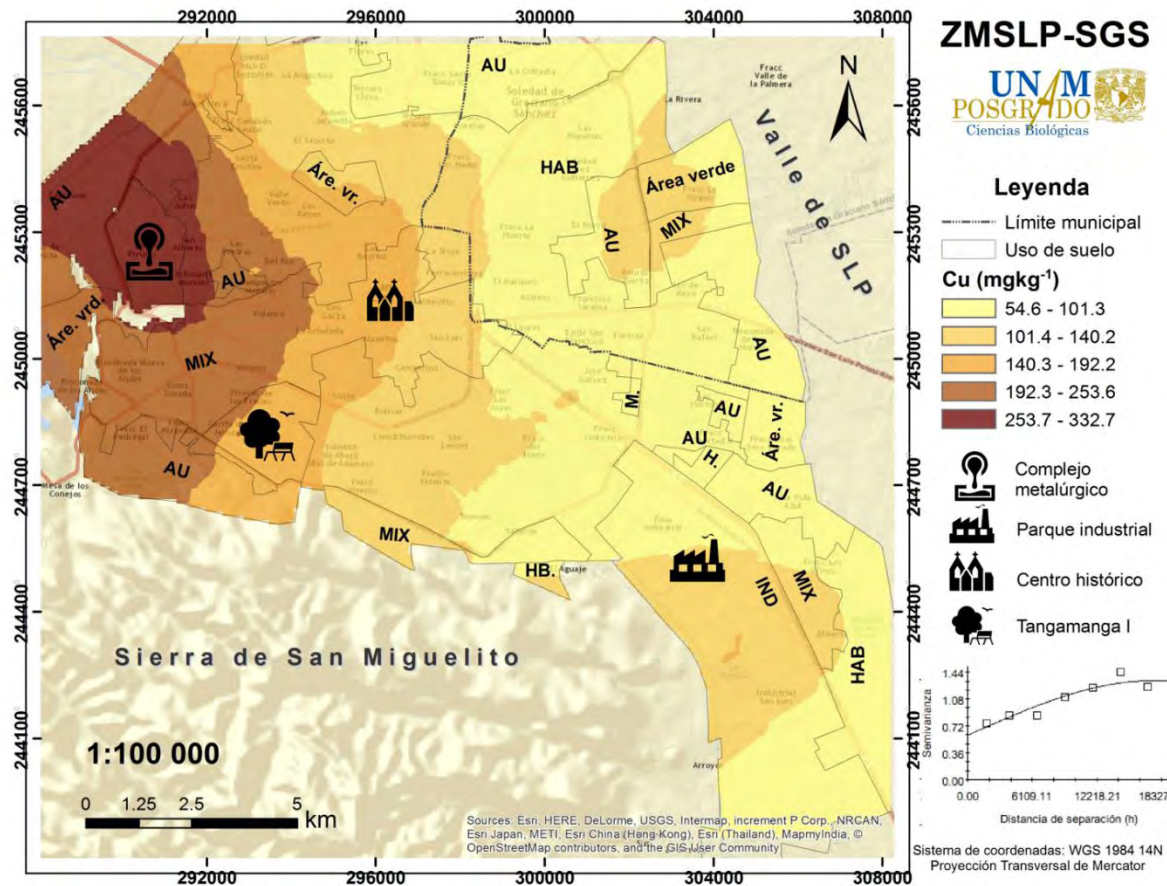


Fig. 23 Mapa de la distribución espacial del cobre dentro de la ZMSLP-SGS. En la esquina inferior izquierda se muestra el semivariograma empelado para hacer la interpolación. AU= Área Urbanizable, HAB= Habitacional, MIX= Mixto, IND= Industrial.

De acuerdo con la interpolación elaborada mediante kriging indicador, la parte oeste y el centro de la ciudad tienen una alta probabilidad de superar el umbral establecido (Fig. 24). Dentro de esta zona se encuentra el CM, prácticamente toda la zona MIX y una parte del uso HAB. Las muestras del Complejo Metalúrgico, de hecho, están por arriba de los  $800 \text{ mg kg}^{-1}$ , mientras que la mediana de la zona MIX es de  $138.13 \text{ mg kg}^{-1}$ , lo que equivale a más del doble del valor umbral. La zona HAB tiene una mediana de  $81.07 \text{ mg kg}^{-1}$ , con un mínimo de  $38.25 \text{ mg kg}^{-1}$ , por lo que más de la mitad de este uso excede el límite.



Alrededor de esta área con alta probabilidad de exceder el valor de la guía canadiense, se localiza otra zona con probabilidad media-alta (49-64%) de exceder el umbral y en el uso IND también hay un área de menor extensión que se encuentra dentro de esta categoría. A estas áreas las rodea otra zona con probabilidad intermedia (33-48%), mientras que el noreste se ubica en una categoría media-baja (17-32%) y sólo hay una superficie con probabilidad menor al 16% de exceder el umbral, localizada en la parte central del este de la ciudad, abarcando parte del uso de suelo AU y áreas verdes.

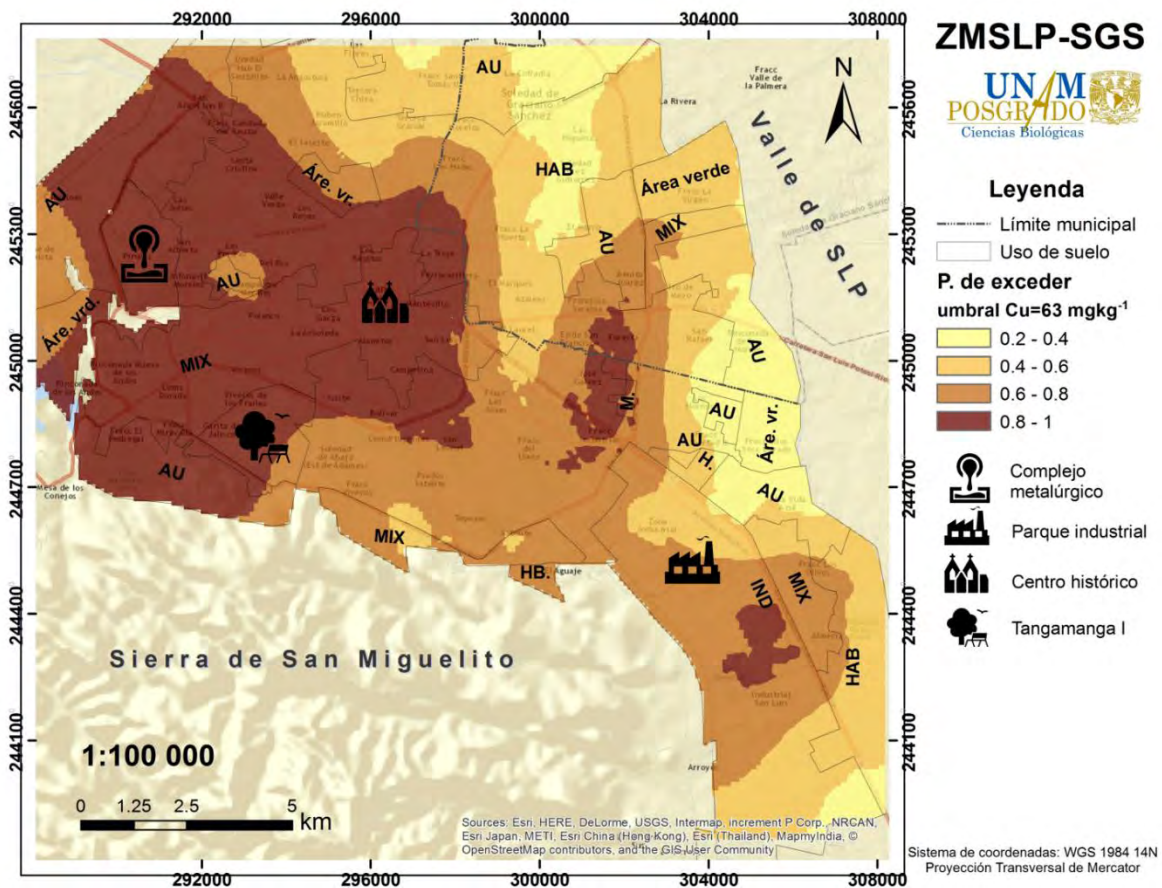


Fig. 24 Mapa de la probabilidad de exceder el valor de cobre establecido, para suelos residenciales, en la Guía Canadiense sobre Calidad del Suelo para la Protección de la Salud Ambiental y Humana, dentro de la ZMSLP-SGS (CCME 2007). AU= Área Urbanizable, HAB= Habitacional, MIX= Mixto, IND= Industrial.

En lo que respecta al **Pb** y de acuerdo con la interpolación Kriging ordinario (Fig. 25), es posible observar una zona alargada en donde se localizan las mayores concentraciones de este metal. Esta zona va del sur del CM hacia el centro de la ciudad y de ahí sube hacia el Norte. Alrededor de esta franja con alto contenido de plomo se localiza un área con concentraciones menores y así sucesivamente, siendo la parte este, correspondiente

principalmente a SGS la que tiene las menores concentraciones. En cuanto al sur de la ZMSLP-SGS, donde se ubica el parque industrial y otros usos de suelo, es posible observar una pequeña superficie con altas concentraciones, mientras que la mayor parte de esa zona sur se ubica en una categoría intermedia.

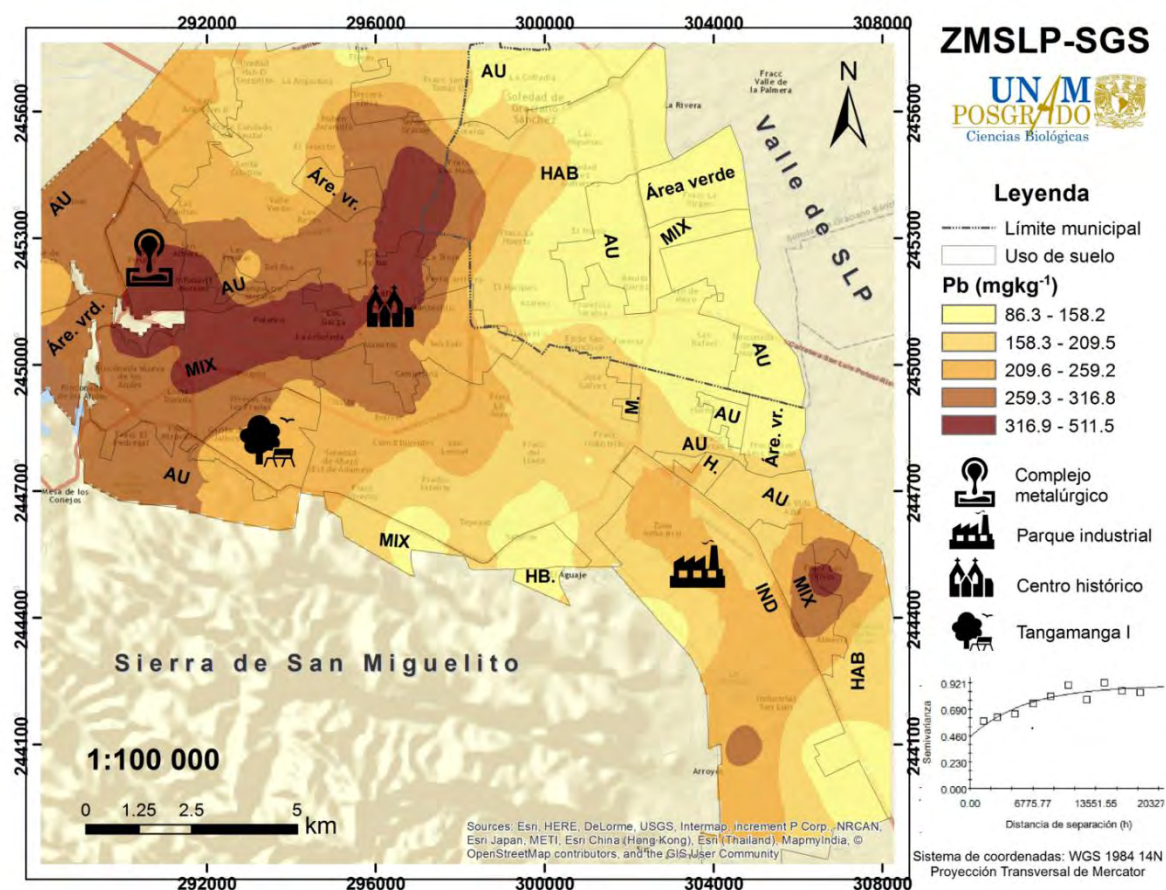


Fig. 25 Mapa de la distribución espacial del plomo, en polvos urbanos de la ZMSLP-SGS. En la esquina inferior izquierda se muestra el semivariograma empelado para hacer la interpolación. AU= Área Urbanizable, HAB= Habitacional, MIX= Mixto, IND= Industrial.

Si se considera el límite máximo permisible de  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ , establecido en la norma mexicana para el **Pb**, sólo 9 puntos de muestreo tienen concentraciones mayores a ese valor y se pueden observar como los puntos más oscuros en el mapa (Fig. 26). El valor más elevado se localiza en la avenida que pasa junto a los residuos metalúrgicos (mancha café en la zona IND CM) y corresponde a  $1070.09 \text{ mgkg}^{-1}$ . Otro punto de muestreo se ubica al este del valor más alto, mientras que cinco puntos más se observan como manchas marrones formando una especie de media luna y los últimos dos puntos que superan este umbral se localizan al sur de la ZMSLP-SGS.



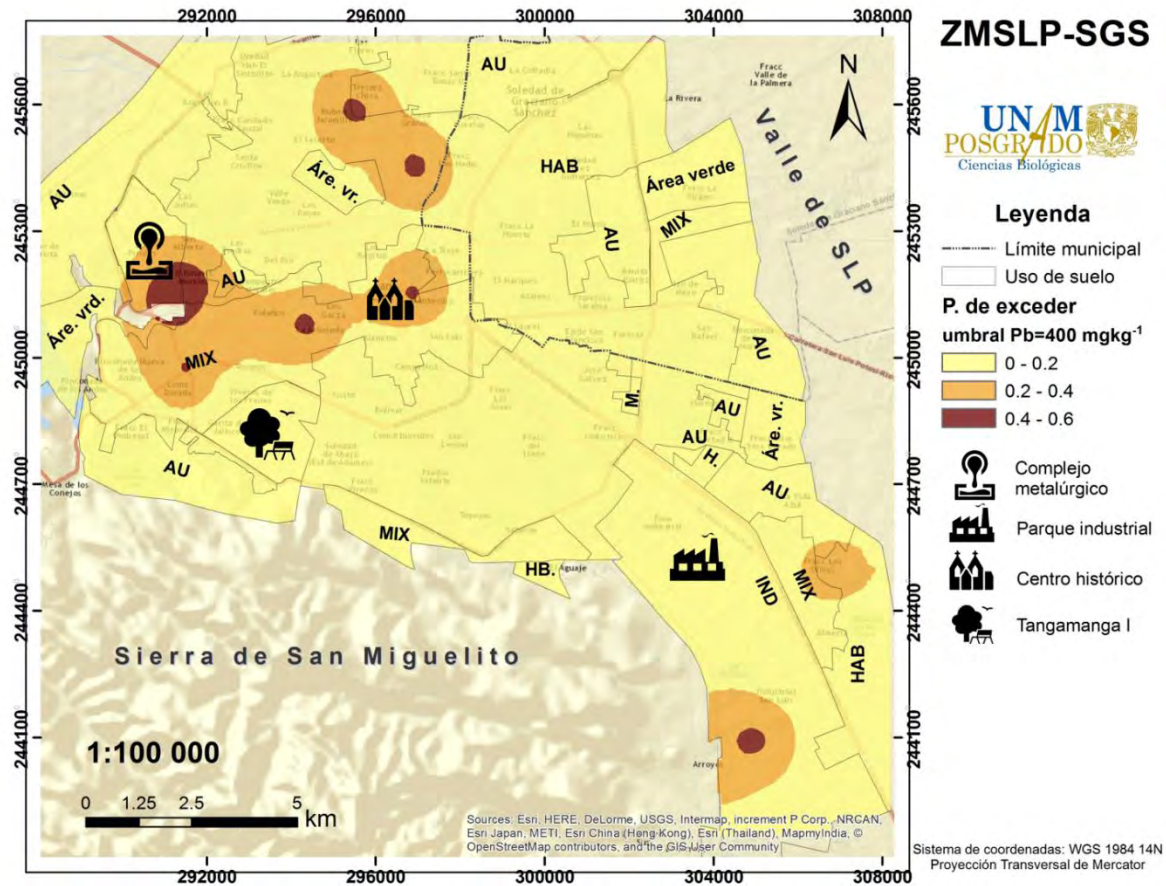


Fig. 26 Mapa de la probabilidad de exceder el valor de plomo establecido, para suelos residenciales, en la norma mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. AU= Área Urbanizable, HAB= Habitacional, MIX= Mixto, IND= Industrial.

Cuando se considera como umbral el valor establecido para suelos residenciales por la Guía Canadiense sobre Calidad del Suelo para la Protección de la Salud Ambiental y Humana (2006), más de la mitad de la ZMSLP-SGS tiene una probabilidad mayor a 0.6 (60%) de rebasar el límite de  $140 \text{ mg kg}^{-1}$ , pues la mediana poblacional es de  $162.75 \text{ mg kg}^{-1}$  (Fig. 27).

Las áreas con probabilidad mayor al 82% de superar el valor guía se localizan alrededor del CM, en el centro de la ciudad y al sur del parque industrial. Bordeando estas tres áreas, se sigue una zona con probabilidad del 62-81% de exceder el umbral, la cual abarca parte del uso de suelo MIX y HAB. Enseguida, otra superficie con probabilidad del 42-61% rodea a la anterior y así sucesivamente. La zona con menor probabilidad de exceder el umbral corresponde a SGS. El centro de la ciudad tiene una probabilidad mayor al 80% de rebasar el umbral y el resto de la zona mixta tiene una probabilidad mayor al 60%.

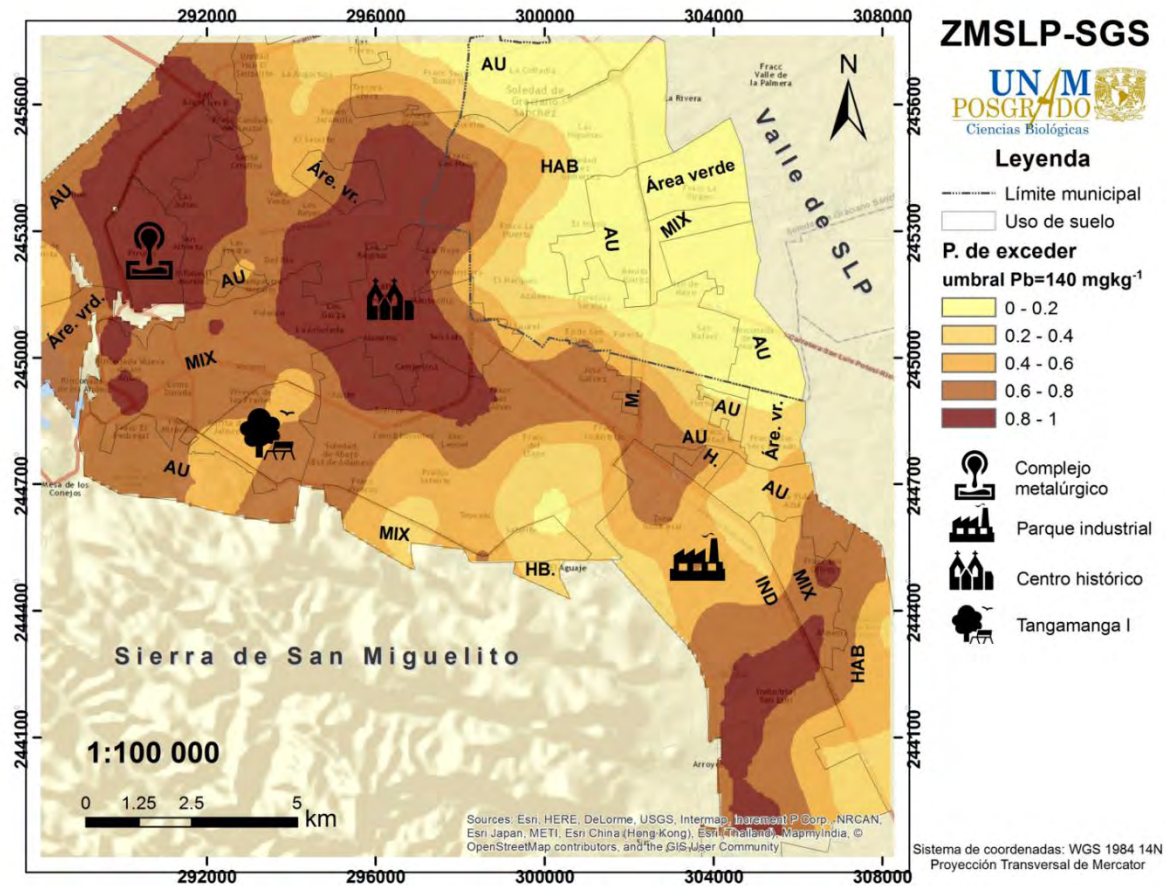


Fig. 27 Mapa de la probabilidad de exceder el valor del plomo establecido, para suelos residenciales, en la Guía Canadiense sobre Calidad del Suelo para la Protección de la Salud Ambiental y Humana, dentro de la ZMSLP-SGS (CCME 2007). AU= Área Urbanizable, HAB= Habitacional, MIX= Mixto, IND= Industrial.

De acuerdo con el mapa de las concentraciones de **Zn**, hecho con kriging ordinario (Fig. 28), los valores más altos de este metal se ubican al norte del CM, después, después una categoría media-alta rodea a esta zona y así sucesivamente, de Oeste a Este. A partir del centro de la ZMSLP-SGS hacia el Oeste se encuentran las concentraciones más bajas de zinc, con excepción de una pequeña área al Noreste, en la que es posible encontrar valores estimados, medios-bajos.



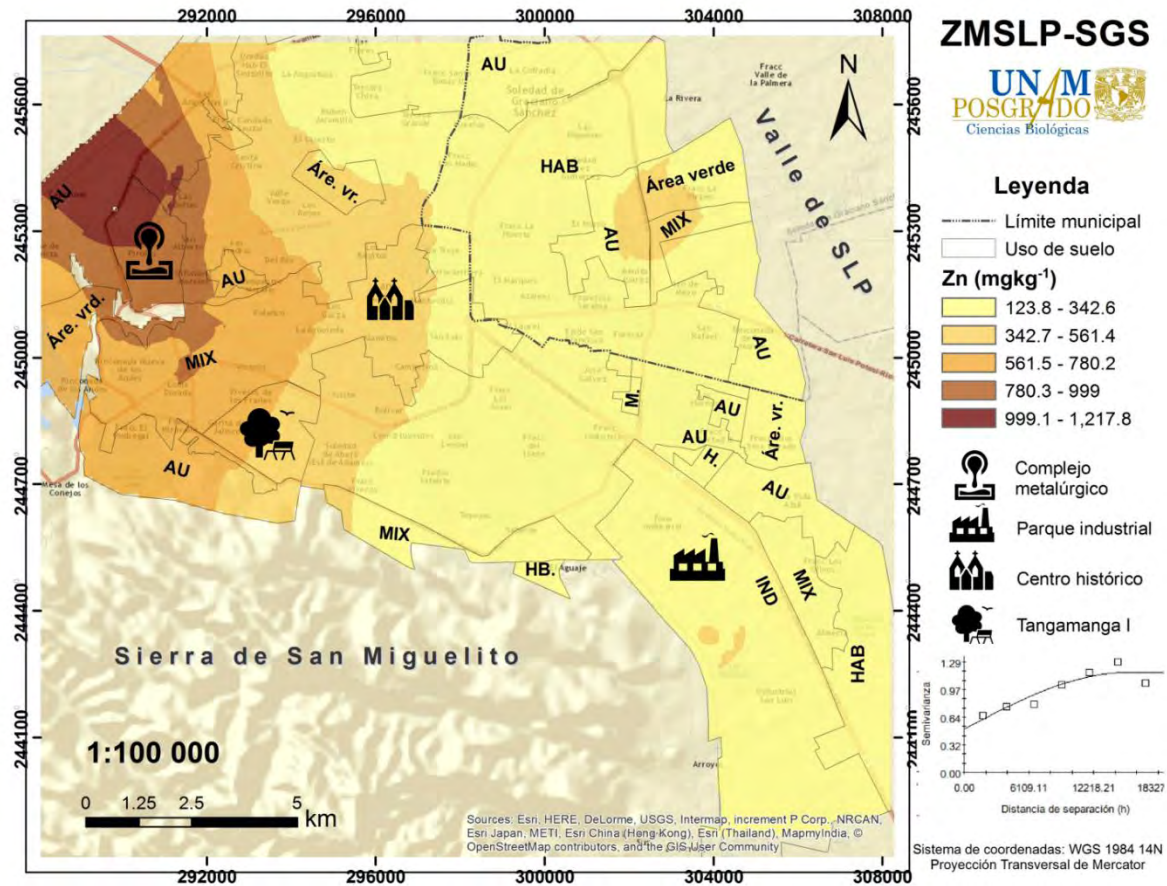


Fig. 28 Mapa de la distribución espacial del zinc, en polvos urbanos de la ZMSLP-SGS. En la esquina inferior izquierda se muestra el semivariograma empelado para hacer la interpolación. AU= Área Urbanizable, HAB= Habitacional, MIX= Mixto, IND= Industrial.

La zona con la probabilidad más alta de exceder el umbral de zinc seleccionado (valor de la Guía Canadiense para suelos residenciales) se localiza desde el oeste de la ZMSLP-SGS hasta el centro histórico (Fig. 29). Esta superficie abarca la totalidad del CM, prácticamente todo el uso de suelo MIX y parte del uso HAB. Conforme aumenta la distancia a esta zona disminuye la probabilidad de superar el umbral, con excepción del parque industrial, en el cual se halla un área con probabilidades intermedias y medias-bajas de exceder el umbral; así como al noreste del sitio de estudio, en el cual hay probabilidades medias-bajas de superar el valor de la Guía Canadiense. Mientras que la zona con menor probabilidad se localiza al este-centro de esta área conurbada bajo estudio.

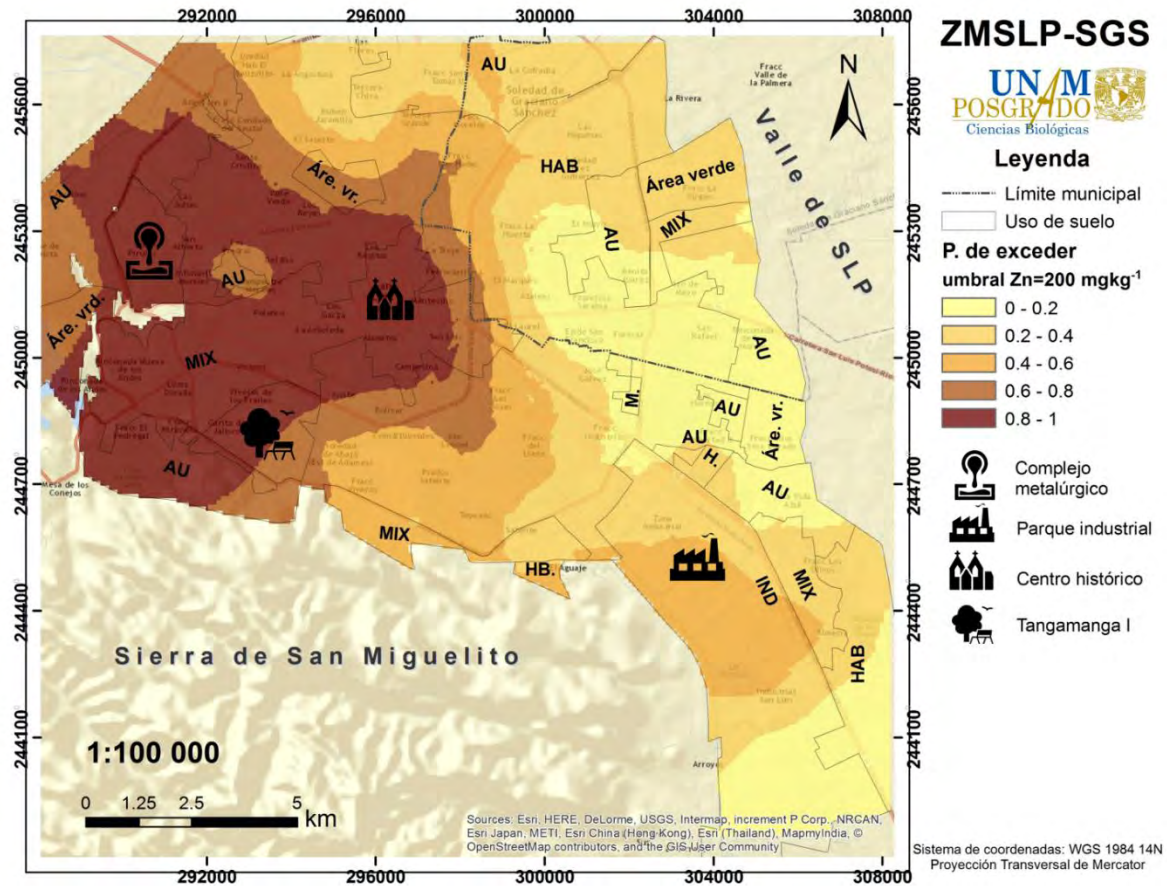


Fig. 29 Mapa de la probabilidad de exceder el valor de zinc establecido, para suelos residenciales, en la Guía Canadiense sobre Calidad del Suelo para la Protección de la Salud Ambiental y Humana, dentro de la ZMSLP-SGS (CCME 2007). AU= Área Urbanizable, HAB= Habitacional, MIX= Mixto, IND= Industrial.

En el caso de los parámetros magnéticos, los valores más altos se localizan al noroeste del parque industrial, entre las industrias de hierro (Fig. 30). Las magnetizaciones van disminuyendo conforme aumenta la distancia a este sitio. Otra zona con una señal magnética media-baja ( $\chi_{lf}$  entre 2.9 – 4.6  $\mu\text{m}^3\text{kg}^{-1}$  y  $\text{MRI}_{0.7T}$  27.1 - 43.3  $\text{mAm}^2\text{kg}^{-1}$ ) se ubica al oeste-sur de la ZMSLP-SGS y sube hacia el centro histórico. En la parte norte de la zona de estudio y la parte centro-sur tienen los valores más bajos ( $\chi_{lf} < 2.8 \mu\text{m}^3\text{kg}^{-1}$  y  $\text{MRI}_{0.7T} < 27 \text{mAm}^2\text{kg}^{-1}$ ).



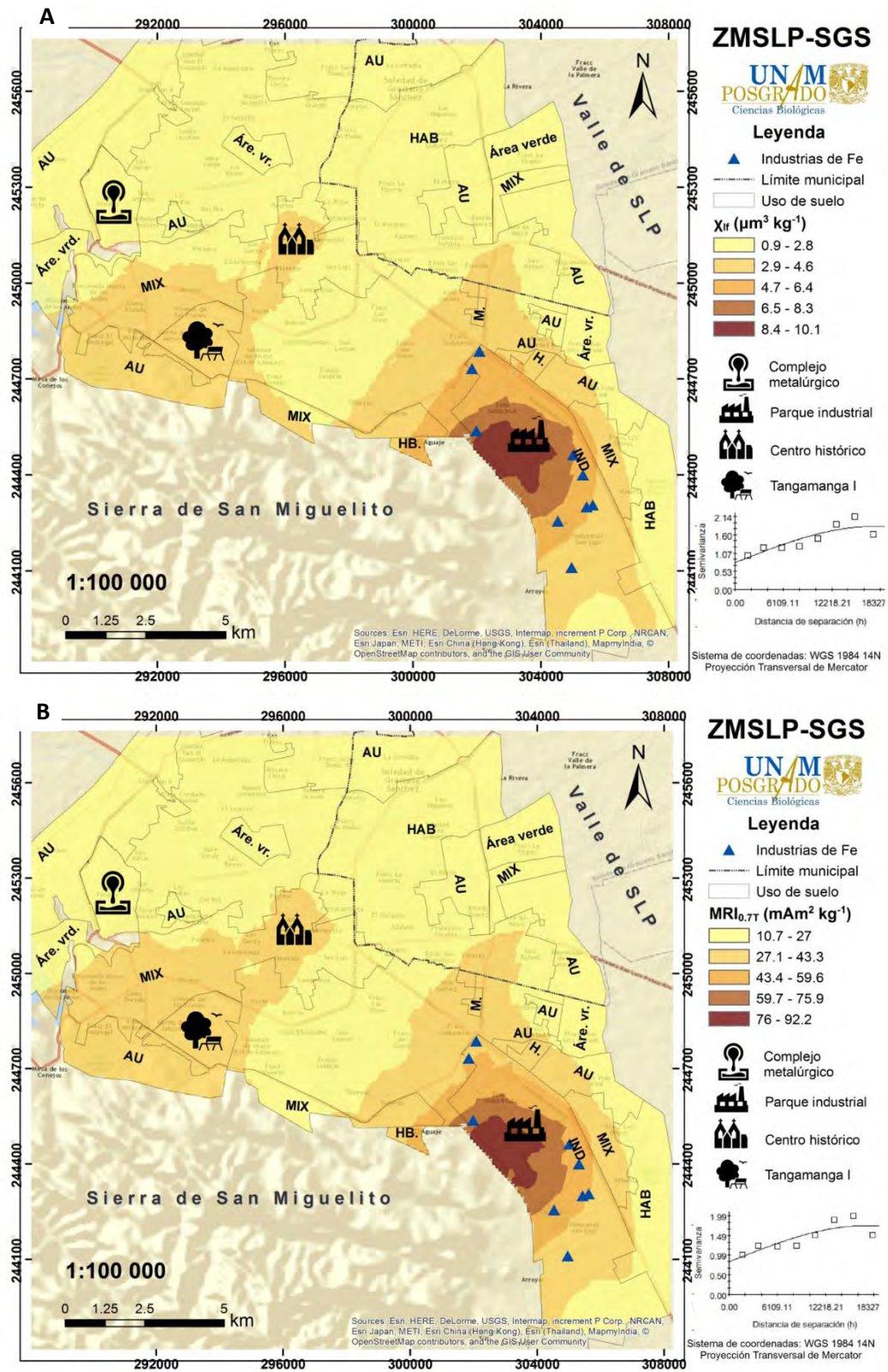


Fig. 30 Mapa de la distribución espacial de la  $\chi_{Fe}$  (A) y la  $\text{MRI}_{0.7T}$  (B), en polvos urbanos de la ZMSLP-SGS. En la esquina inferior izquierda se muestra el semivariograma empelado para hacer la interpolación. AU= Área Urbanizable, HAB= Habitacional, MIX= Mixto, IND= Industrial.

#### 5.4 Parámetros magnéticos como indicadores *Proxy* de contaminación

A lo largo del Eje X, en los diagramas de dispersión de la susceptibilidad magnética de baja frecuencia ( $\chi_{Lf}$ ) respecto a la dependiente de la frecuencia ( $\chi_{fd}\%$ ), se puede observar la contribución total de los distintos minerales magnéticos de las muestras, entre más alta la  $\chi_{Lf}$  mayor dominancia de minerales ferrimagnéticos (Fig. 31). En este caso, las observaciones con valores más altos, las cuales sobrepasan los  $10 \mu\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ , pertenecen al uso de suelo IND; por el contrario, los valores más bajos corresponden al uso HAB y al AU. En el caso de las vialidades, los valores mayores a  $10 \mu\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  corresponden a vialidades primarias y terciarias dentro del parque industrial, mientras que los valores más bajos se encuentran en las vialidades terciarias.

La diferencia entre la susceptibilidad magnética a baja y alta frecuencia indica la presencia de minerales superparamagnéticos (Dearing 1999). Bajos porcentajes de esta variable generalmente se han encontrado en sitios dominados por procesos antrópicos (Magiera et al. 2011). Así pues, el 58% de las muestras tuvo valores de  $\chi_{fd}\%$  menores al 2%; mientras que el 42% restante obtuvo una  $\chi_{fd}\%$  de entre 2 y 10%.

La mayoría de las observaciones del uso de suelo IND se encuentran por debajo del 2% de  $\chi_{fd}\%$ , mientras que los otros usos muestran una mezcla entre porcentajes menores y mayores al 2%. Por tipo de vialidad, las vialidades primarias tienen los porcentajes menores de  $\chi_{fd}\%$  (<4%), por su parte, las vialidades secundarias tienen porcentajes de hasta 6%, mientras que los valores más altos de  $\chi_{fd}\%$  pertenecen a vialidades terciarias y rurales.

Con la finalidad de dilucidar si estas diferencias en la  $\chi_{fd}\%$ , por uso de suelo y tipo de vialidad, observadas en los diagramas de dispersión de la  $\chi_{Lf}$  respecto a la  $\chi_{fd}\%$  (Fig. 31) eran estadísticamente significativas, se llevó a cabo un análisis de varianza, el cual se seleccionó bajo los mismos criterios ya descritos para las demás variables.

Para el uso de suelo se realizó una prueba de Kruskal-Wallis y se encontraron diferencias estadísticamente significativas, con una  $p=0.02$ . La prueba de Dunn mostró que el uso IND es diferente a los demás usos (IND<AU-HAB-MIX). En el caso del tipo de vialidad, también se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas, a través de la prueba de Kruskal-Wallis, con una  $p=0.018$ , y el test de Dunn indicó que las vialidades primarias son distintas de las demás (Pri<Rur-Ter-Sec). Todas las pruebas se hicieron con el software R project

versión 3.3.2 y la gráfica de caja y bigotes que representa estos resultados se muestra en la figura 32.

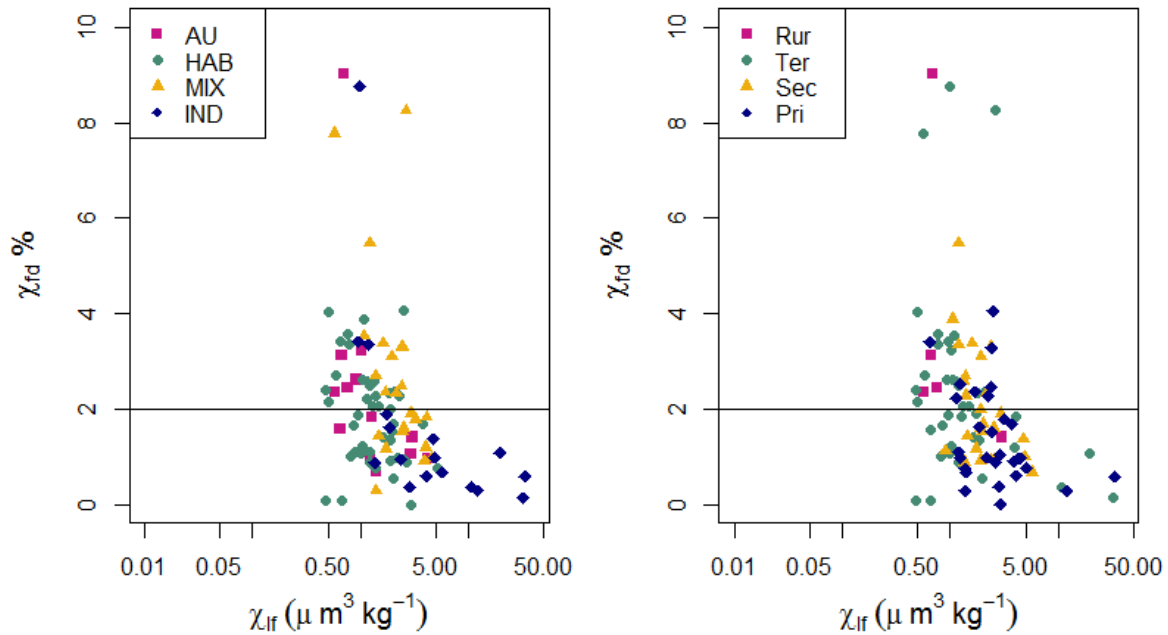


Fig. 31 Diagramas de dispersión de la susceptibilidad magnética de baja frecuencia, respecto a la dependiente de la frecuencia por uso de suelo y tipo de vialidad.

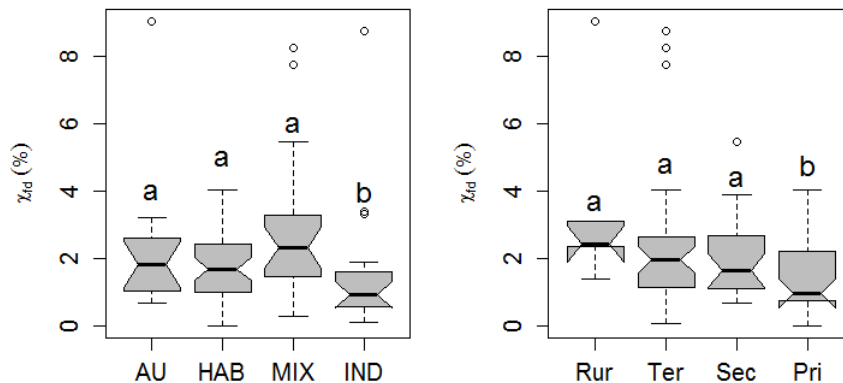


Fig. 32 Diagramas de caja y bigote por uso de suelo y tipo de vialidad.

Por otra parte, en las curvas de magnetización se pueden observar las medianas de cada uso de suelo y tipo de vialidad (Fig. 33). Todas las curvas tienen una tendencia asintótica alrededor de los 0.2-0.3T. La magnetización aumenta conforme se pasa de un uso de suelo menos transformado a uno más transformado y lo mismo ocurre con las vialidades, siendo las rurales las que tienen las menores magnetizaciones y las primarias las de las magnetizaciones más altas. También es posible observar que las MRI son mayores en las muestras por uso de suelo que por tipo de vialidad.

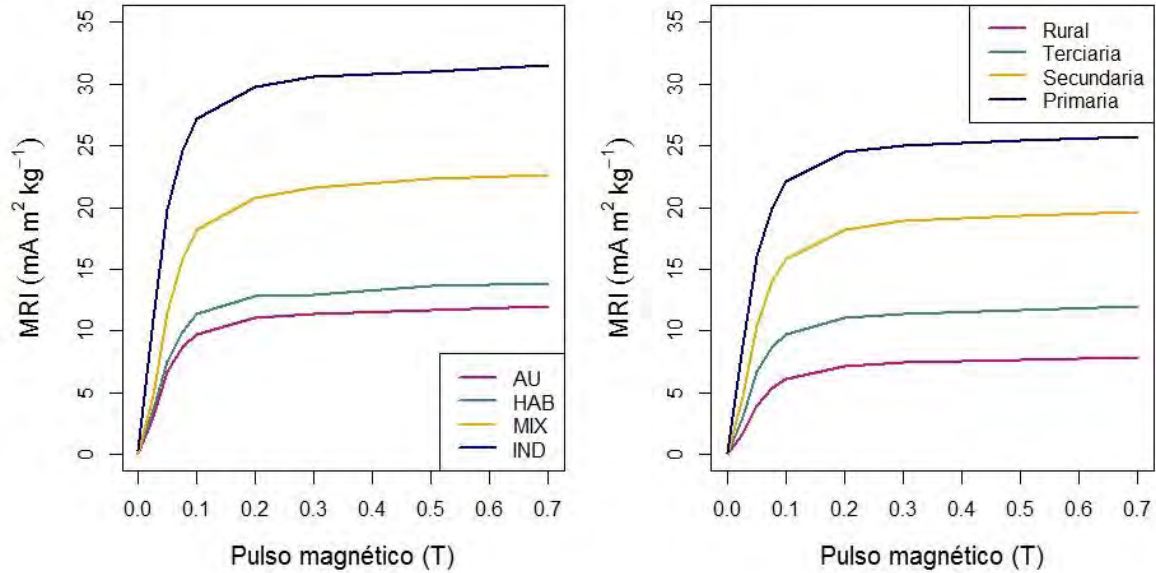


Fig. 33 Curvas MRI por uso de suelo y tipo de vialidad.

#### 5.4.1 Principales minerales magnéticos y partículas magnéticas

En las muestras con mayor  $\chi_f$  y  $MRI_{0.7T}$ , se identificó magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y óxido de hierro (II) o wustita ( $FeO$ ) como principales minerales magnéticos, así como presencia de hematita ( $Fe_2O_3$ ) que es antiferromagnética y hierro elemental ferromagnético (Fig 34). Esto comprueba que el principal portador magnético de las muestras es la magnetita.

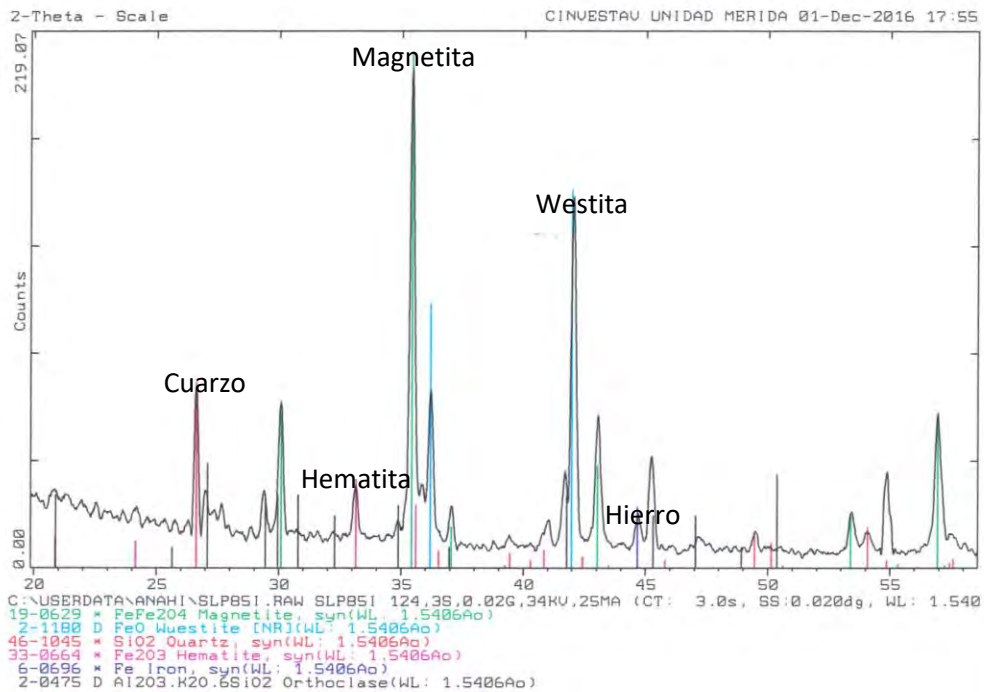


Fig. 34 Difractograma de los principales minerales encontrados en la fracción magnéticas de la muestra con mayor  $MRI_{0.7T}$



Las partículas más abundantes observadas en el microscopio electrónico de barrido fueron óxidos de hierro con forma esférica, laminar e irregular. Algunas partículas de Fe tenían tamaños mayores a 100  $\mu\text{m}$ , sobre todo las láminas o partículas irregulares, como las que se observan en la Fig. 35C. Las esferas variaban en tamaño, aunque las que se observaban con mayor frecuencia rondaban los 50  $\mu\text{m}$ , sin embargo, también se podían encontrar esferas menores a 10  $\mu\text{m}$  (Fig. 35 A, B y C), pertenecientes a la categoría de partículas respirables, las cuales son de especial interés, debido a que pueden afectar la salud humana, entrando al sistema respiratorio, donde pueden pasar directamente a la sangre. Además de que en algunas partículas se identificó la presencia de otros metales pesados (Fig. 35 B y D).

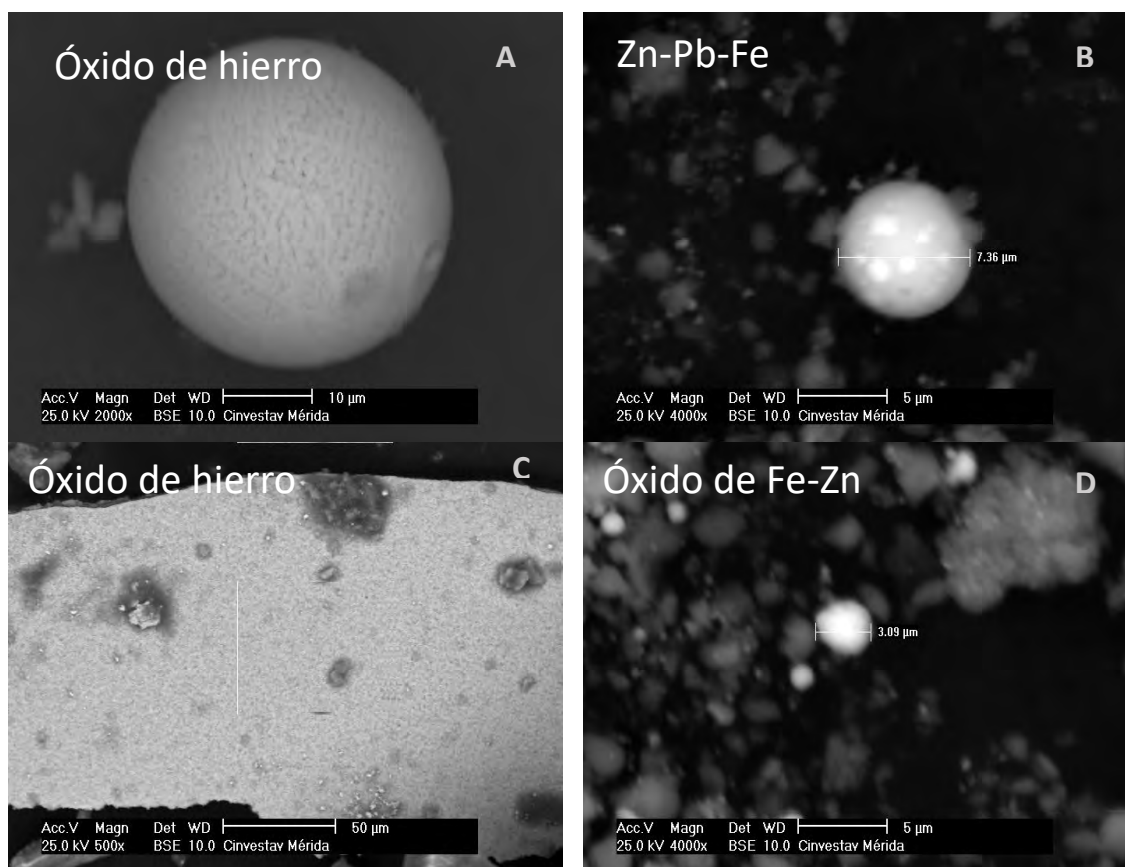


Fig. 35 Partículas de óxidos de hierro observadas por SEM, óxidos de hierro esféricas (A), óxidos de hierro con forma de láminas (C), partículas de hierro de tamaño respirable, asociadas a metales pesados (B y D).

## 6 DISCUSIÓN

### 6.1 Identificación del origen de los elementos

De acuerdo con Guvenç et al. (2003), existen distintos indicadores que pueden ser utilizados para identificar si el contenido de cierto elemento se ha modificado por actividades antrópicas en una ciudad. Por ejemplo, la distribución de frecuencias, las diferencias entre el promedio-mediana, y la desviación estándar pueden ser usadas como indicadores cualitativos. Cuando las fuentes antrópicas tienen un importante aporte en el contenido de cierto elemento, se esperaría una alta variación en su contenido entre un punto de muestreo y otro, debido a que las concentraciones dependerían de la distancia a la fuente. Por lo tanto, para estos elementos sus desviaciones estándar deben ser grandes, la distribución de frecuencias asimétrica y el cociente promedio-mediana alto. Por otro lado, los elementos de origen natural tendrían distribuciones uniformes tipo gaussianas en el área de estudio y promedios-medianas similares, con poca variación.

En la ZMSLP-SGS, el **Al**, **K**, **Si**, **Rb** e **Y** tienen distribuciones normales, con promedios y medianas similares, de acuerdo con el argumento anterior, se trata de elementos cuyo comportamiento debe estar controlado por fuentes de origen natural. El análisis por uso de suelo y tipo de vialidad también sustenta esta hipótesis. Por otra parte, el **Ca**, el **Fe** y el **Sr**, no tienen una distribución normal debido a la presencia de valores atípicos, aunque la diferencia entre el promedio y la mediana es relativamente baja: menor al 10%. Para estos elementos, fuentes naturales y antrópicas pueden estar influyendo en su comportamiento y distribución. En cambio, los metales pesados **Cu**, **Pb** y **Zn** parecen tener un origen principalmente antrópico, pues su distribución es asimétrica a la derecha, encontrando algunos sitios con concentraciones muy elevadas provocando un CV alto y diferencias entre promedio y las medianas mayores al 20%.

En concordancia con las correlaciones de Pearson obtenidas, el **Al**, **K**, **Si**, **Rb** e **Y** tienen un comportamiento similar, todos estos elementos se encuentran como componentes abundantes de los suelos, por lo que se podrían considerar como elementos de origen natural. En cambio, el **Ca** y el **Na** mantienen una relación inversa con estos 'elementos naturales'. La fluorita, es un mineral de calcio ( $\text{CaF}_2$ ) que se trabaja al aire libre en el parque industrial al sur de la



ciudad (Aragón-Piña et al. 2006); también se trabaja la piedra caliza dentro de la ZMSLP-SGS, por lo que estos elementos tienen una influencia antrópica fuerte.

En el caso de la correlación positiva obtenida entre **Fe-Mn- $\chi_{lf}$ -MRI<sub>0.7T</sub>**, esta se puede explicar debido a que los minerales magnéticos que dan las señales de la  $\chi_{lf}$  y la MRI<sub>0.7T</sub>, son principalmente óxidos de hierro; por esta razón es de esperarse que haya una correlación directamente proporcional entre los parámetros magnéticos y este metal. Por otra parte, el Mn se encuentra comúnmente asociado con los óxidos de Fe en los suelos (Bautista 1999) y esta misma asociación se ha identificado en partículas atmosféricas de la ciudad de San Luis Potosí (Aragón Piña et al. 2000).

Los metales pesados **Cu-Zn** se han trabajado en el Complejo Metalúrgico, al noroeste de la ciudad. La refinera de cobre estuvo en operación alrededor de 100 años hasta que cerró a finales de la década pasada, mientras que la refinera electrolítica de zinc se encuentra laborando desde 1982 hasta la fecha (Aragón Piña et al. 2000), el origen en común de estas variables puede explicar la fuerte asociación encontrada entre los elementos Cu-Zn.

## 6.2 Evaluación de la contaminación

### 6.2.1 Por uso de suelo

En sitios mineros, se ha encontrado una correlación inversa entre el **pH** y las concentraciones de MP (Pérez et al. 2014; Pérez-Martínez & Romero 2015; Rodríguez Barrena 2016), mostrando que los sitios más contaminados tienen los pH más bajos de sus muestras, generalmente menores a 5. Sin embargo, esta correlación se presenta en sitios donde se ha generado drenaje ácido, lo cual no aplica para las zonas metalúrgicas de SLP. A pesar de que esa correlación no se encontró en este trabajo, sí se pudo observar una ligera disminución del pH conforme pasamos de un uso de suelo menos transformado o a uno más transformado.

La importancia del pH en relación con los MP, radica en que la acidez de un medio solubiliza los MP, aumentando su movilidad, en ciertos casos. Sin embargo, el peligro sigue latente ya que un cambio en el pH podría liberar los MP, volviéndolos disponibles. Por ejemplo, en suelos remediados con composta y biochar se observó que los cambios del pH explicaban las diferencias de disponibilidad de Cd y Zn (Liang et al. 2017).

Por otro lado, si el polvo urbano entra al organismo humano, el pH ácido del sistema digestivo cambia su biodisponibilidad. De hecho, se han hecho pruebas “in vitro” con los suelos aledaños al CM, encontrando que el 46.5% del As y el 32.5% del Pb pueden estar biodisponibles en el ser humano (Carrizales et al. 2006).

La **CE** es otro parámetro que se ha propuesto para evaluar la contaminación de manera indirecta en sitios mineros (Pérez-Martínez & Romero 2015; Rodríguez Barrena 2016) y metalúrgicos, debido a la presencia de sulfuros metálicos, minerales eléctricamente conductivos y sales solubles como sulfatos de Zn (Pérez et al. 2014). Sin embargo, en la ZMSLP-SGS, el comportamiento de esta variable es muy homogéneo por uso de suelo y los valores más altos se encuentran en el uso habitacional, por lo que la CE no está siendo influenciada por el uso de suelo.

El contenido de **Al, K, Si, Rb** e **Y** disminuye conforme se pasa de un uso de suelo menos transformado a uno más transformado pues en los usos AU y HAB el polvo urbano encontrado sobre las calles debe provenir de los suelos circundantes principalmente. Por el contrario, en el caso de los usos MIX e IND se puede encontrar una mezcla entre las partículas provenientes de los suelos aledaños, así como de otras fuentes antrópicas (industrias, comercios, etc.), lo que disminuye el contenido de estos elementos naturales en los usos MIX e IND, respecto a los usos menos intervenidos, como lo son los AU y HAB. Esto posiblemente se debe a que los polvos no industriales contienen aluminosilicatos que son muy abundantes en suelos y rocas, y los industriales, otros compuestos procedentes de los procesos.

Por otra parte, la distribución de los usos de suelo en la ZMSLP-SGS, también está orientada hacia distintos tipos de suelo y ambientes geológicos: mientras los usos AU y HAB están más próximos a suelos denominados Cambisoles y Durisoles, en el Valle de San Luis Potosí; los usos MIX e IND colindan con suelos de tipo Leptosol, en la Sierra de San Miguelito. Debido a lo anterior, el tipo de suelo también está influyendo en el contenido de Al, K, Si, Rb e Y en los distintos usos de suelo.

En cuanto al **Ca** (AU<HAB-MIX-IND), en el parque industrial se han documentado altas concentraciones de sulfatos de calcio y fluorita, provenientes de los desechos industriales

(Aragón-Piña et al. 2006). La fluorita es un mineral no metálico cuya principal función es la de fundente, utilizada en las industrias del acero, el cemento, el vidrio y la cerámica; a esta fluorita se le denomina de grado metalúrgico. En el parque industrial se refina fluorita y también hay minería de piedra caliza, además de la presencia de industrias de acero. Todo esto contribuye a que haya mayores concentraciones de Ca en este uso de suelo. De hecho, el valor máximo de este elemento se localiza detrás de una minera de fluorita.

Respecto a las diferencias en los valores de **Fe**, **Mn**,  $\chi_f$  y **MRI**<sub>0.7T</sub> por uso de suelo (AU-HAB<MIX-IND), las fundidoras y laminadoras de hierro, así como las industrias del acero localizadas en el parque industrial, están teniendo una influencia importante en el contenido de Fe y Mn. Lo anterior, a su vez, repercute en la señal magnética de las muestras, debido a lo cual, los valores más altos de  $\chi_f$  y **MRI**<sub>0.7T</sub> se encuentran en el uso de suelo IND.

La preocupación por estas partículas magnéticas depende del tamaño que tengan, pues esto determina qué tanto pueden desplazarse en el ambiente y hasta dónde pueden llegar en el sistema respiratorio, lo que se relaciona con efectos desfavorables para la salud humana. Los procesos industriales y metalúrgicos generan partículas de tamaño fino y ultrafino que al ser respiradas llegan hasta los alveolos o incluso pueden penetrar el interior de las células (de la Rosa et al. 2010; Li et al. 2016; Mbengue et al. 2017).

La zona MIX, que va principalmente del centro histórico hacia el oeste de la ciudad, es la que presenta las concentraciones de **Cu** y **Zn** más altas, con diferencias estadísticamente significativas. Esto parece indicar que son fuentes puntuales las que controlan el comportamiento del Cu y Zn. En estudios previos, se han identificado partículas de estos elementos suspendidas en el aire, en zonas aledañas al CM (Aragón Piña et al. 2000; Aragón-Piña et al. 2002), el cual se localiza al norte del uso de suelo MIX, por lo que la acción del viento puede estar movilizándolo este material a las zonas aledañas, y posteriormente, este se va depositando sobre la superficie.

En el caso del **Pb** no existen diferencias estadísticamente significativas por uso de suelo, lo que vuelve más complejo su análisis, sugiriendo que pueden ser distintas fuentes (actividades metalúrgicas, la flota vehicular, la agricultura, etc.) y/o distintos factores (transporte intencionado de material, escorrentía, entre otros.) los que determinan el comportamiento de

este elemento tóxico. El Pb se ha considerado como el metal pesado más importante en la ciudad de San Luis Potosí (Vargas Mergold 2016), debido a los altos niveles encontrados en suelos y en sangre de niños potosinos (Carrizales et al. 2006), así como a los problemas de salud con los que se le asocia, como lo son afectaciones al proceso de atención encontradas en niños de la colonia Morales, adyacente al complejo (Calderón et al. 2001).

### 6.2.2 Por tipo de vialidad

En el caso del **pH** se encontraron diferencias estadísticas entre las vialidades rurales y el resto de las vialidades. Se encontraron los pH más altos en las vialidades rurales mientras que los otros tres grupos presentan valores menores. Lo anterior muestra una disminución en el pH al pasar de ambientes menos intervenidos por la actividad antrópica (rurales) a otros más intervenidos, como lo son las zonas urbanas. Sin embargo, dentro de los tres tipos de vialidades restantes (Ter, Sec y Pri) la cantidad de protones se mantiene similar, por lo que puede ser que el factor que más influye en este comportamiento es el cambio de matriz, pasando de suelo superficial en las vialidades rurales (porque no había pavimento) a polvo en las demás vialidades.

La **CE** tiene un comportamiento similar independiente al tipo de vialidad. Sólo en algunos sitios de muestreo específicos hay valores altos, resulta difícil identificar los factores específicos que alteren su comportamiento. El contenido de Al, K, Si, Rb, Y disminuye en vialidades más transitadas, se trata pues de elementos geogénicos, cuya proporción parece estar siendo influenciada por la densidad del tráfico vehicular disminuyendo su contenido en las vialidades más transitadas.

En relación al **Al, K, Si, Rb e Y**, estos elementos provenientes, principalmente, de los suelos aledaños a la ZMSLP-SGS, se encuentran en menor proporción en los sitios donde distintas fuentes, como la flota vehicular, tienen un importante aporte de otros elementos a la composición de los polvos urbanos. Lo anterior provoca que el contenido de los ‘elementos naturales’ disminuya en las vialidades más transitadas, en las cuales hay un mayor flujo de vehículos cuyas emisiones liberan otros elementos al ambiente, cambiando la composición y la proporción total de dichos elementos.

En lo que respecta al **Ca**, se sabe que este es un elemento relacionado con el tráfico vehicular (Górka-Kostrubiec 2015), debido a que, por ejemplo, después de un proceso de refinación y

eliminación de impurezas, la fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) puede ser empleada para generar ácido fluorhídrico que se utiliza en la fabricación de gases refrigerantes para aires acondicionados, refrigeradores, radiadores de auto y congeladores, en la refinación de gasolina y en el decapado del acero inoxidable.

Esto, así como el uso de calcio en otros procesos y piezas de automóviles, está aumentando el porcentaje de Ca en las vialidades más transitadas de la ZMSLP-SGS. De hecho, se ha observado la generación de partículas esféricas de fosfato de calcio en las industrias que emplean como combustible aceite automotriz usado (Aragón-Piña et al. 2006), por lo que si los automóviles no funcionan adecuadamente y queman sus aceites, esto estaría liberando residuos de calcio a las vialidades.

Además de las industrias del hierro, otro factor importante que contribuye a la concentración de minerales magnéticos es el flujo vehicular, esto se puede observar en el aumento de la  $\chi_{\text{r}}$  y la  $\text{MRI}_{0.7\text{T}}$  en las vialidades más transitadas. El hecho de que la señal magnética sea mayor en las vialidades más transitadas sigue siendo un asunto de interés para la salud humana debido a que las emisiones vehiculares liberan partículas ultrafinas ( $\leq 0.1 \mu\text{m}$ ) que causan problemas cardiovasculares y respiratorios como aterosclerosis y asma (Li et al. 2016). Por lo que sería importante caracterizar las partículas provenientes de los escapes de los automóviles en la ZMSLP-SGS en futuras investigaciones.

Estas observaciones son coherentes con la composición esperada para polvos urbanos no industriales y polvos urbanos industriales. Los generados por los suelos no alterados básicamente contienen alumino-silicatos, mientras que en las zonas industriales se enriquecen a través de las emisiones con sodio, hierro y calcio. Inclusive, a veces, las concentraciones de sodio son tan altas que influyen en la CE, pero la lluvia lo lava, por lo que es más notorio el hierro y el calcio.

Las vialidades con mayores concentraciones de los **MP** son las secundarias, aunque no hay diferencias estadísticamente significativas por tipo de vialidad. Esto podría indicar que los factores que controlan el comportamiento de los MP no son los vehículos automotores pues esto se reflejaría en concentraciones más altas en las vialidades primarias y secundarias.

### 6.3 Delimitación de las zonas más contaminadas

Para la mayoría de las variables, con excepción del Pb, los semivariogramas experimentales se ajustan a un modelo acotado (esférico), lo que indica que la covarianza de los incrementos es finita. Cabe mencionar que, para todas las variables, el primer conjunto de pares de datos del semivariograma está integrado por más de 100 pares, lo que robustece las interpolaciones. En general, los rangos son amplios, indicando que existe una correlación espacial hasta los 14-18 km para la mayoría de las variables, con excepción del Ca que es de alrededor de 20 km y para el Si (32.82 km) es mayor que la distancia máxima entre puntos de muestreo; esto ocasiona que el modelo no sea confiable, pero también podría indicar que existe una correlación más allá de la superficie estudiada, para corroborar esto, sería necesario muestrear un área mayor.

Por otra parte, para todos los elementos mapeados, podría ocurrir que la distancia de muestreo sea muy amplia para explicar la correlación espacial. En palabras de Giraldo (2011) “el efecto pepita (*nugget*) puede ser indicativo de que parte de la estructura espacial se concentra a distancias inferiores a las observadas”. Esto se puede observar para todos los elementos muestreados, cuyos *nuggets* alcanzan casi el 50%. A pesar de lo anterior, la estructura espacial aún puede considerarse adecuada pues el modelo explica el otro 50% de la variación, y porcentajes mayores a este son recomendables para que el modelo describa la realidad.

En todos los mapas elaborados en este trabajo, el efecto de suavizado es marcado, provocando que los valores más pequeños sean sobreestimados y los más grandes subestimados, mostrando un patrón espacial simplificado, sin tomar en cuenta los detalles, lo que no permite detectar patrones de valores extremos, como “*hot spots*” de contaminación. A pesar de esto, es importante destacar que el efecto de suavizado no es uniforme en todas las circunstancias, por el contrario, depende de la configuración local de los datos (Juang et al. 2004) y en la ZMSLP-SGS la configuración espacial de los datos sí genera un fuerte efecto de suavizado.

Por ejemplo, las concentraciones observadas de cobre van de 23.2 a 1058.69 mgkg<sup>-1</sup>, mientras que las concentraciones estimadas van de 54.63 a 332.68 mgkg<sup>-1</sup>. En relación con el Pb, las observadas van de 58.91 a 1070.09 mg kg<sup>-1</sup> y las estimadas de 86.33 a 511.49 mg kg<sup>-1</sup>. Respecto al Zn, las concentraciones van de 12.65 al 4426.42 mgkg<sup>-1</sup>, en los valores

observados; mientras que en los valores estimados van 123.77 a 1217.84 mgkg<sup>-1</sup>. En estos casos, los valores máximos estimados no representan ni la mitad de los observados, lo que podría traducirse como una pérdida de información valiosa en relación con la contaminación ambiental por MP en la ZMSLP-SGS. En términos geoestadísticos, esto podría estar indicando que el gradiente en las concentraciones no es uniforme conforme la distancia aumenta respecto a un punto.

La distribución espacial del **Ca** permite reconocer una relación entre el contenido de este elemento y la actividad de las industrias de piedra caliza y fluorita, indicando que existe un aporte antrópico importante al porcentaje del Ca en los polvos urbanos, influenciado por dichas industrias. Concentraciones relativamente altas se pueden apreciar al sur de la ciudad, siguiendo el anillo periférico sur desde el parque industrial hasta un “Área verde” al suroeste, la cual representa el parque Tangamanga I. Estos resultados coinciden con los encontrados en un estudio previo, en el cual se encontró una abundancia de partículas de fluorita en el aire del parque industrial y más aún, estas partículas también se observaron en muestras tomada dentro del parque Tangamanga I (Aragón-Piña et al. 2006), lo cual indica a que esta industria tiene una gran influencia en la presencia de partículas de fluorita en la ciudad.

Caso contrario al calcio, las mayores concentraciones del **Si** se localizan al norte de la ZMSLP-SGS, en una superficie con poco desarrollo urbano, con presencia de vegetación local y vialidades sin pavimentar, lo cual se relaciona con un ambiente poco intervenido y estas características favorecen que la acción del viento y las corrientes inducidas por el tránsito de vehículos y personas suspendan las partículas de suelo superficial y las movilicen a sitios aledaños.

La siguiente categoría con un alto contenido de Si rodea la parte norte y este del área de estudio, hacia el Valle de San Luis Potosí. Cabe recordar que los suelos adyacentes a esta zona son Cambisoles y Durisoles, estos últimos se caracterizan por tener un alto contenido de sílice, lo cual sustenta la hipótesis de que el tipo de suelo influye de manera importante en el contenido de silicio de los polvos urbanos, lo que se puede observar en la distribución espacial de este elemento.

Las zonas con el menor porcentaje de silicio concuerdan con aquellas que tienen el mayor contenido de calcio y de hierro que se encuentran al norte del parque industrial. Debido a lo anterior podría relacionarse un menor contenido de silicio con sitios más influenciados por la actividad antrópica. Sin embargo, no es posible asociar un menor contenido de silicio con lugares más contaminados por los MP: **Cu**, **Zn** y **Pb**, pues no hay correlación fuerte entre estos, ni su distribución espacial se corresponde.

La distribución espacial del **Fe**,  $\chi_{\text{f}}$  y **MRI**<sub>0.7T</sub> está fuertemente influenciada por la industria fundidora y laminadora de hierro, al menos en la parte sur de la ciudad. En una investigación previa, se identificaron distintas partículas de hierro en polvo atmosférico al norte del parque industrial; principalmente se encontraron óxidos de hierro de forma esférica o irregular, y óxidos de hierro asociados a otros metales como Zn, Mn, Cu, y Cr. Además, se caracterizaron las partículas resultantes de las emisiones de algunas industrias, encontrando, por ejemplo, esferas de óxido de hierro (ferrita) provenientes de una pailería y otras partículas esféricas de hierro-zinc derivadas de algunas industrias del acero (Aragón-Piña et al. 2006).

Además, el contenido de hierro disminuye de Oeste a Este en la ZMSLP-SGS, esto puede ser debido al hecho de que el CM también puede estar actuando como una fuente relevante de este metal, pues se ha encontrado abundancia de partículas de hierro en el aire, junto al complejo; y esto se debe a que tanto el hierro, así como el plomo y el arsénico son impurezas comunes que se encuentran en los concentrados sulfúricos que se tratan en las refinerías de cobre y zinc (Aragón-Piña et al. 2002). Asimismo, la parte oeste del área conurbada colinda con la Sierra de San Miguelito, conformada principalmente por roca ígnea intrusiva, lo que representa otro aporte de hierro a la ciudad.

Tanto el calcio como el hierro muestran un incremento en el contenido de los polvos urbanos debido a actividades antrópicas. Este comportamiento es relevante debido a que al aumentar el contenido de Ca y Fe en los polvos que circulan esta área conurbada, podrían cambiar también la composición de los suelos superficiales que rodean el sitio. Sin embargo, comúnmente no se habla de contaminación por calcio o hierro, debido a que no son considerados tóxicos, pero el tamaño de partícula es una cuestión importante que considerar en relación con posibles problemas de salud.



En el mapa del **Cu**, es posible observar una relación inversa entre el contenido de cobre y la distancia al CM. Las concentraciones más altas se localizan en todo el complejo y alrededor del mismo y comienzan a disminuir, de manera general, hacia el Este. Este patrón espacial permite suponer que el principal aporte de cobre en el sitio de estudio proviene de las actividades metalúrgicas del complejo. De hecho, en trabajos precedentes se han asociado con las emisiones del CM partículas de cobre metálico y conglomerados de este elemento con otros metales, en sitios aledaños al complejo (Aragón Piña et al. 2000; Aragón-Piña et al. 2002).

Por otra parte, parece haber otro aporte significativo de cobre en el parque industrial, en el cual se observa otra área ligeramente más oscura, por lo que en este lugar también podrían estarse liberando cantidades de cobre que enriquecen el contenido de este metal en el ambiente próximo. Esto también se observó en muestras de partículas atmosféricas, cuya concentración de Cu se elevaba hasta los  $3.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que la concentración permisible se reportaba en  $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , superando en más de cinco aumentos el valor permitido. Además, en esa investigación de Aragón-Piña et al. (2006) también se observaron partículas de cobre metálico emitidas por procesos de fundición de bronce en el parque industrial.

Ahora bien, la mediana del Cu es de  $86.62 \text{ mg kg}^{-1}$  lo que indica que más de la mitad de las muestras superan el umbral de  $60 \text{ mg kg}^{-1}$  de la Guía Canadiense que se estableció considerando posibles efectos adversos a la salud humana y ambiental. De acuerdo con el mapa de probabilidad de exceder ese umbral, prácticamente todo el polígono más grande del uso MIX tiene concentraciones mayores al umbral, así como parte del uso HAB donde reside la población durante largos periodos de tiempo, sino es que, durante las 24 horas del día, aumentando el tiempo de exposición.

Respecto al **Pb**, este es un metal de gran relevancia en el área de estudio debido a que se han reportado niveles de plomo detectables en la sangre de niños potosinos (Carrizales et al. 2006). Se ha concluido que la exposición al plomo puede afectar los procesos de atención, aún en bajas concentraciones, pues en niños de la comunidad de Morales (adyacente al CM) se observó una relación inversa entre el contenido de plomo en sangre y el puntaje en un test que evalúa el IQ (Calderón et al. 2001).

Si bien, las concentraciones de Pb han disminuido en las zonas aledañas al complejo, gracias a las medidas adoptadas desde los años noventa, para el 2006 aún se encontraban en los suelos circundantes, concentraciones mayores a los 400 mg kg<sup>-1</sup> en el 90% de las muestras y llegaban hasta los 10,800 mg kg<sup>-1</sup>, en las áreas más cercanas (Carrizales et al. 2006). En el aire, también se ha reportado una alta cantidad de aglomerados de sulfatos de Pb asociados con As, Zn, Fe y Cu, que se atribuyen a las emisiones de la zona minero-metalúrgica (Aragón Piña et al. 2000; Aragón-Piña et al. 2002). La influencia de los vientos y el clima semidesértico favorecen la resuspensión de los polvos en el aire, por lo que hay un continuo intercambio entre las partículas atmosféricas y las depositadas en la superficie.

Para el 2010 cerró la fundidora de Cu, que generaba Pb como subproducto, lo que pudo contribuir a la disminución de este metal en el ambiente, pues para el 2015 se muestreó un área mayor de la ciudad (26 muestras en total) y no se encontraron valores mayores a los 400 mg kg<sup>-1</sup> (Pérez-Vázquez et al. 2015). Por otra parte, en el presente trabajo, cuyo muestreo se realizó en mayo de 2016 aún se encontraron concentraciones mayores a los 400 mg kg<sup>-1</sup> y no sólo en las zonas inmediatas al CM, sino hasta 6-7 km distancia, como se puede ver en el mapa del plomo (Fig. 26).

Permanece la pregunta de por qué las concentraciones mayores a 400 mg kg<sup>-1</sup> delimitan una franja circular. Si provinieran del CM, esperaríamos ver una relación inversa entre la distancia y las concentraciones, por tanto, podría ser que no todos los valores altos tengan la misma fuente, pues la franja pasa por el centro de la ciudad donde el tráfico vehicular es alto (Perez-Vazquez et al. 2015); o podría existir alguna otra razón por la que el Pb se esté acumulando en esas zonas, como la acción del viento, el transporte de material con alto contenido de plomo hacia o desde el CM, etc. Son necesario estudios futuros para analizar las causas de este comportamiento.

En el parque industrial también se pueden observar valores intermedios de Pb, los cuales se han asociado, en muestras de partículas atmosféricas, con la fundición de calcinas ricas en este metal, así como con el reciclado de baterías que realizan empresas de enseres para el hogar (fabricación de estatores) y de circuitos eléctricos. Las partículas identificadas fueron principalmente sulfatos de plomo (Aragón-Piña et al. 2006). De acuerdo con el mapa de probabilidad de exceder la guía canadiense de 140 mg kg<sup>-1</sup>, más de la mitad de la ZMSLP-

SGS tiene una probabilidad mayor al 60% de superar este umbral, el cual ha sido establecido como un límite hasta el cual se podría asegurar la salud ambiental y humana. Las zonas más afectadas se localizan al centro y al este del sitio de estudio, abarcando buena parte del uso de suelo HAB y MIX, por lo que deberían considerarse las concentraciones de este metal como un riesgo potencial para la salud de los pobladores.

En el mapa del **Zn** es posible observar que las concentraciones más altas de este metal se encuentran al norte del CM y a partir de ahí comienzan a disminuir conforme aumenta la distancia. Esta distribución espacial plantea la posibilidad de que el principal aporte de Zn proviene de esta zona y se relaciona con las actividades del CM. La mediana poblacional del Zn es de 207 mg kg<sup>-1</sup>, por lo que es de esperarse que alrededor de la mitad de las muestras superen el valor establecido en la Guía Canadiense de 200 mg kg<sup>-1</sup>.

El valor de Zn de la Guía Canadiense no considera la salud humana debido a que no se contaba con la información adecuada y suficiente para hacerlo. Sin embargo, en la ZMSLP-SGS, hay sitios que superan más de 10 veces este valor guía, por lo cual deberían hacerse estudios sobre los impactos ambientales y a la salud por contaminación con Zn tratarse con cuidado el tema de contaminación por Zn. Las zonas más afectadas abarcan casi todo el uso MIX en su polígono más grande y parte del HAB. Sitios donde habita la población durante todo el día o buena parte del día.

El CM representa pues la principal fuente emisora de metales pesados en la ZMSLP-SGS. Además de eso, esta industria genera otras afectaciones para la población cercana al complejo. En la actualidad, por ejemplo, la Refinería Electrolítica de Zinc genera emisiones de compuestos de azufre por las tardes, lo cual es muy notorio para los vecinos pues ocasiona molestias debido al fuerte olor y en muchos casos provoca alergias (Vargas Mergold 2016). Esto es una afectación a la salud humana y el bienestar de los habitantes, aunque no se deba, de manera directa, a las concentraciones de los metales pesados.

#### 6.4 Evaluación de los parámetros magnéticos como indicadores *Proxy* de contaminación

En otros estudios de contaminación se han encontrado altas correlaciones entre los metales pesados y los parámetros magnéticos. Para la ciudad de Morelia se encontró una  $r^2$  de 0.62 entre los MP y la MRI<sub>0.7T</sub>, en muestras de polvo urbano (Aguilar Reyes et al. 2013). En la

Ciudad de México, se han reportado correlaciones mayores a 0.48 entre la  $\chi_{lf}$  y los MP (Cu, Pb y Zn), en ambientes lacustres (Cejudo-Ruíz et al. 2015).

Por otra parte, en un sitio minero al norte del estado de SLP, se encontraron altas correlaciones, mayores a 0.7, entre la  $\chi_{lf}$  y los MP (Pérez-Martínez & Romero 2015). Incluso en el CM de la ZMSLP-SGS, estos mismos autores encontraron una alta correlación entre  $\chi_{lf}$ -Pb ( $r > 0.78$ ), media entre  $\chi_{lf}$ -Cu ( $r = 0.55$ ) y baja entre  $\chi_{lf}$ -Zn ( $r = 0.21$ ) (Pérez et al. 2014). Sin embargo, en los polvos urbanos de la ZMSLP-SGS, el Pb no mantiene relación con la  $\chi_{lf}$ ; mientras que el Cu y el Zn tienen una relación muy baja: 0.19 y 0.1, respectivamente.

Aun cuando en el CM sí existe una correlación entre la  $\chi_{lf}$  y los MP (Pérez et al. 2014), esto no se puede extrapolar al resto de la zona conurbada, para la cual no se encontraron correlaciones fuertes, pues esta zona es un sistema más complejo en el que distintos factores pueden estar aportando al contenido de MP y de minerales magnéticos. Por lo tanto, ni la  $\chi_{lf}$  ni la  $MRI_{0.7T}$  podrían ser utilizadas como parámetros indirectos de contaminación en el monitoreo de estos metales (Cu, Pb y Zn).

Por otra parte, sí se identificaron diferencias estadísticamente significativas para la  $\chi_{lf}$  y la  $MRI_{0.7T}$  por uso de suelo y tipo de vialidad. El análisis de estos parámetros nos permite conocer las características de los principales portadores magnéticos de las muestras. De particular interés resulta el hecho de que los valores de los parámetros magnéticos sean mayores en las zonas industriales y mixtas, así como en las vialidades con mayor flujo vehicular; ya que las emisiones industriales, así como la combustión de los automóviles liberan al ambiente partículas ultra finas, menores a 0.1 micrómetros, que están asociadas a problemas cardiovasculares y respiratorios (Li et al. 2016).

En Polonia se encontró que la concentración de partículas magnéticas en polvos de intramuros aumentaba conforme disminuía el tamaño de grano, y que las fracciones de grano más finas colectadas en el centro de la ciudad contenían más partículas magnéticas, respecto a las de la periferia de la ciudad. Sin embargo la fracción más fina estudiada englobaba tamaños de hasta 71  $\mu m$  (Górka-Kostrubiec 2015), encontrando una mezcla de partículas respirables ( $< 10 \mu m$ ) y otras más gruesas. Más aun, en otro estudio del 2016 se identificó la presencia de nanopartículas de hierro exógenas, en el cerebro humano. Lo que probó que las

nanoesferas de magnetita abundantes en sitios contaminados pueden ser transportadas directamente al cerebro, a través del bulbo olfativo, donde puede representar un peligro para la salud humana debido a su actividad redox, carga superficial y comportamiento magnético fuerte (Maher et al. 2016).

De acuerdo a Dearing (1999), las muestras de rocas y suelos que tienen un comportamiento puramente paramagnético, raramente muestran valores de  $\chi_{lf}$  que exceden los  $0.1 \mu\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ . Por lo tanto, una muestra con valores menores a este, probablemente está controlada por concentraciones de minerales paramagnéticos. Por el contrario, valores mayores indican presencia de minerales ferrimagnéticos. En este trabajo, todas las muestras presentaron valores mayores a  $0.1 \mu\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ , lo que indica presencia de minerales ferrimagnéticos.

Se sabe que la mayoría de las partículas magnéticas presentes en polvos urbanos e industriales tienen un origen antrópico, que también se ha denominado “tecnogénico” para definir a los minerales de hierro que han sido generados en una variedad de procesos tecnológicos a altas temperaturas, como los procesos metalúrgicos, la quema de combustibles fósiles, la producción de cemento y de electricidad, etc. Estas partículas son principalmente óxidos de hierro con propiedades ferrimagnéticas o antiferromagnéticas. (Magiera et al. 2011).

Lo anterior se puede constatar a través de los resultados del análisis de varianza por uso de suelo y por tipo de vialidad para los parámetros magnéticos, en los cuales se encontraron diferencias estadísticamente significativas, siendo los valores de los usos AU y HAB menores que en los usos MIX e IND (AU-HAB<MIX-IND) y en el caso de las vialidades, las rurales y terciarias tienen valores menores respecto a las secundarias y primarias (Rur-Ter<Sec-Pri). Por lo tanto, se puede asumir que en los usos de suelo más transformados (MIX e IND), así como en las vialidades con mayor flujo vehicular (Sec y Pri) hay mayor dominancia de minerales magnéticos antrópicos de baja coercitividad, ya que su señal magnética es más intensa.

La presencia de minerales ferrimagnéticos también puede ser corroborada a través del cociente  $S_{200}$ , el cual muestra un promedio de 0.9, un mínimo de 0.82 y un máximo de 0.99. El hecho de que este cociente se acerque a la unidad indica presencia de minerales de baja

coercitividad que dominan el comportamiento general de la mezcla heterogénea de minerales magnéticos presentes en las muestras de polvo urbano. Debido a lo anterior, las curvas de magnetización empiezan a volverse asintóticas alrededor de los 0.3 T. Este valor es considerado como un campo crítico para la magnetita, donde se satura y, por tanto, no responde más a la magnetización (Liu et al. 2012). Precisamente, a través de la difracción de rayos X de las partículas magnéticas, extraídas de las muestras con  $\chi_f$  y  $MRI_{0.7T}$  más altas, se encontró que la magnetita es el principal mineral magnético presente en los polvos urbanos.

Además, en las curvas de magnetización se puede observar cómo aumenta la magnetización remanente isotérmica conforme se pasa de un uso de suelo menos transformado a uno más transformado, así como al pasar de vialidades menos transitadas a las más transitadas. También es posible darse cuenta de que las señales magnéticas son más intensas por usos de suelo que por tipos de vialidad, esto se puede relacionar con un mayor aporte de partículas magnéticas de baja coercitividad por parte de fuentes puntuales como las industrias, comparadas con los vehículos automotores.

En relación con la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia ( $\chi_{fd}\%$ ), se ha reportado que valores de  $\chi_{fd}\% < 5\%$  son típicos en muestras en las cuales dominan los granos no-superparamagnéticos o donde partículas extremadamente finas ( $< 0.005 \mu m$ ) dominan la fracción superparamagnética (Dearing 1999). En este trabajo, el 58% de las muestras tuvo valores inferiores al 2%, esto indica que menos del 10% de la composición de esas muestras está conformado por granos superparamagnéticos ultra finos. Mientras que el 42% restante corresponde a muestras con una  $\chi_{fd}\%$  de entre 2 y 10%, lo que revela que esas muestras están formadas por una mezcla de minerales superparamagnéticos y no paramagnéticos más gruesos. Cabe recordar que este análisis de tamaño sólo considera partículas magnéticas y no el total de partículas que conforman las muestras.

El análisis de varianza por uso de suelo y tipo de vialidad para la  $\chi_{fd}\%$  muestra que existen diferencias estadísticamente significativas entre el uso IND y los demás usos (IND < AU-HAB-MIX) así como entre las vialidades Pri y el resto de las vialidades (Pri < Rur-Ter-Sec). Lo anterior señala que en el uso IND y en las vialidades primarias, la susceptibilidad está controlada por partículas magnéticas de origen tecnológico producidas por la actividad

industrial y vehicular, ya que las partículas que se originan en los suelos por procesos pedogenéticos normalmente presentan valores más altos de  $\chi_{fd}\%$  (Magiera et al. 2011).

En cuanto a la forma de las partículas, la cual se ha estudiado desde los años ochenta, con el fin de reconocer la morfología de las partículas magnéticas de origen antrópico (Liu et al. 2012), en este trabajo se identificaron láminas y esferas de óxidos de hierro, principalmente en el parque industrial, junto a una fundidora y laminadora de este metal. También se pudieron observar partículas esféricas de hierro con otros metales asociados, como es el caso del plomo y el zinc. Esta morfología característica (partículas magnéticas esféricas) se ha asociado con las emisiones producidas por la quema de combustibles fósiles, así como con la producción de hierro y acero (Magiera et al. 2011; Liu et al. 2012).

En otro estudio, se encontró que muchas partículas magnéticas derivadas de las emisiones vehiculares han sido identificadas como agregados no esféricos de óxidos de hierro y materiales de Fe-C-S. Las partículas de la carrocería forman agregados de Fe puro y materiales de Al-Ca-Fe-K-Mg-Si. Sin embargo, la mayor parte de la fracción magnética en las cenizas de carbón presenta forma esférica con diámetros de 2-50  $\mu\text{m}$ . Más aún, las emisiones de los vehículos están dominadas por partículas ferrimagnéticas, mientras que las cenizas son magnéticamente más fuertes (Yang et al. 2010).

## 7 CONCLUSIONES

### 7.1 Identificación del posible origen de los elementos

Fuentes naturales son las que controlan el contenido del **Al**, **K**, **Si**, **Rb** e **Y** en el polvo la ZMSLP-SGS, esto se pudo apreciar cualitativamente a través de su distribución de frecuencias tipo gaussiana que se relaciona con variabilidad debida al azar. Esta primera deducción, se sustenta a través de la fuerte correlación que muestran estos elementos, lo cual es indicador de un origen en común.

En las zonas donde existe poco desarrollo urbano, principalmente en las zonas periféricas del lado norte y este de la ZMSLP-SGS se localizaron los mayores porcentajes de silicio, por lo que el tipo de suelo circundante y los procesos geológicos son los principales factores que controlan la distribución de los elementos de origen natural (Al, K, Si, Rb e Y).

El **Ca** y el **Fe** mostraron un origen mixto en los polvos urbanos de la ZMSLP-SGS. Algunas fuentes antrópicas características de las zonas urbanas incrementan el contenido de estos elementos en la ciudad, como lo son las industrias y la flota vehicular. En el caso del calcio, específicamente, conforme la cantidad de este elemento aumenta, disminuye la de los elementos naturales (Al, K, Si, Rb e Y).

El origen de los metales pesados: **Cu** y **Zn** es principalmente antrópico siendo emisiones puntuales las que enriquecen el contenido de estos metales en los polvos urbanos, conforme aumenta la distancia respecto a las fuentes, disminuye el contenido de estos elementos.

Las fuentes de **Pb**, a diferencia del Cu y el Zn, no pudieron ser dilucidadas. Los valores más altos se identificaron junto a los residuos metalúrgicos. Cabe mencionar que la basura, las plantas de tratamiento o en su defecto las aguas negras y los incineradores de todo tipo dispersan gran cantidad de metales.

## 7.2 Evaluación de la contaminación por uso de suelo y tipo de vialidad.

El uso de suelo y el tipo de vialidad influyen en el contenido de los elementos del polvo urbano. En el caso de los elementos naturales (**Al, K, Si, Rb e Y**), los porcentajes más altos se pueden relacionar con sitios menos intervenidos por la acción humana, como lo son los usos de suelo AU y HAB y las vialidades Rur y Ter.

Caso contrario, prácticamente toda la ZMSLP-SGS ha sido enriquecida en **Ca** (usos HAB, MIX e IND), respecto a los sitios menos intervenidos de esta área conurbada (uso AU), esto como resultado de las industrias de calcio presentes en la zona y del uso de vehículos automotores, principalmente. Es probable que el tipo de suelo circundante también tenga cierto efecto.

Otro elemento que ha sido enriquecido por actividades humanas, principalmente por fuentes puntuales, es el hierro. En los usos de suelos más transformados (MIX e IND) se encontraron los mayores contenidos de este metal, aunque por tipo de vialidad no hubo diferencias. Sin embargo, el tipo de suelo y ambiente geológico pueden estar ejerciendo cierto efecto en estas observaciones, ya que los usos MIX e IND se encuentran orientados hacia la Sierra de San Miguelito, conformada por roca ígnea intrusiva. Mientras que los usos AU y HAB colindan con el Valle de San Luis Potosí, integrado por rocas aluviales.



Respecto a los metales pesados, son fuentes puntuales localizadas en los usos IND y/o MIX las que aumentan el contenido de cobre y zinc en los polvos urbanos de la ZMSLP-SGS. Para el cobre, las concentraciones más altas se ubicaron en los usos MIX e IND, mientras que, para el zinc, las concentraciones mayores se localizaron, específicamente, en el uso MIX. En el caso del plomo no se encontraron diferencias estadísticamente significativas por uso de suelo. Por otra parte, en esta área conurbada, la flota vehicular no genera un aporte significativo al contenido de metales pesados (Cu, Pb, Zn) en los polvos urbanos, por lo que, sin importar el tipo de vialidad, es probable encontrar valores similares.

El CM se ubicó como la principal fuente emisora de Cu y Zn dentro de la ciudad, aunque algunas de las actividades del parque industrial también parecen contribuir al contenido de cobre en los polvos urbanos de esa zona. Respecto al Pb, parece que los residuos metalúrgicos mineros contribuyen significativamente al aporte de este elemento en la zona, sin embargo, el comportamiento de este metal en el espacio resulta muy complejo. Por el contrario, los vehículos automotores no controlan o tiene un impacto relevante en el contenido de estos metales en la ZMSLP-SGS, pues no existen diferencias estadísticamente significativas por tipo de vialidad.

### 7.3 Delimitación de las zonas con mayor contaminación.

Como se ha observado en este trabajo y en muchos otros, delimitar específicamente sin riesgo a equivocarse las zonas contaminadas, utilizando métodos geoestadísticos, es una labor muy difícil de alcanzar, pues las interpolaciones de los datos para estimar las concentraciones de los MP en sitios no muestreados implican cierta incertidumbre, peor aún en el caso de la contaminación ambiental, en el que la variabilidad espacial es muy alta, aun a distancias pequeñas. Sin embargo, sí es posible confiar en las interpolaciones realizadas gracias a que se soportan en una adecuada estructura espacial, lo cual permite hacer una comparación entre las categorías delimitadas, teniendo en mente que los valores obtenidos siempre son estimados.

De esta manera, se puede afirmar que las zonas más contaminadas por Cu y Zn, en la ZMSLP-SGS se localizaron alrededor del CM. Conforme la distancia al mismo aumenta, las concentraciones disminuyen. Debido a que los suelos del CM ya han sido restaurados, es necesario dar seguimiento a los suelos históricamente contaminados. Las concentraciones

que superan los valores establecidos para suelos residenciales por la Guía Canadiense sobre Calidad del Suelo para la Protección de la Salud Ambiental y Humana se extienden desde el complejo hasta el centro de la ZMSLP-SGS, abarcando parte del uso de suelo HAB y MIX, en los cuales reside la población durante todo el día, o al menos durante largos periodos de tiempo, especialmente los niños. También se identificaron sitios del parque industrial, dentro de una categoría media-baja de contaminación por cobre.

Respecto al Pb, las zonas más contaminadas se localizan al sur del CM, junto a los residuos metalúrgicos, de ahí se siguen hacia el Este, recorriendo el uso MIX hasta el centro histórico y sube hacia el Norte, dentro del uso HAB. Considerando los valores de la Guía Canadiense, alrededor de la mitad de la ZMSLP-SGS sobrepasa los  $140 \text{ mg kg}^{-1}$  de plomo establecidos, por lo que deberían tomarse medidas precautorias de limpieza para evitar problemas de salud.

Dos elementos que mostraron, en este trabajo, un incremento en el contenido de los polvos urbanos debido a actividades antrópicas son el calcio y hierro. Sus distribuciones espaciales indicaron claramente que las industrias que trabajan estos elementos son las responsables de este aumento en la ZMSLP-SGS.

Ahora bien, la superficie con menor intervención humana, que abarca sobre todo a la parte norte y este de la ZMSLP-SGS se caracterizó por tener altos porcentajes de silicio y corresponde al uso de suelo AU y una pequeña parte del HAB. De manera general, en estos sitios se localizaron los menores porcentajes de calcio, hierro y los metales pesados. De hecho, conforme disminuye el contenido de silicio, aumenta el del calcio y en algunos casos, aunque no tan claramente, esto también ocurrió para el hierro, el cobre y el zinc.

El principal problema con los intentos de clasificación del espacio en términos de contaminación por MP, aún se centra en cuantificar la extensión e intensidad de la contaminación y, por lo tanto, en las consecuencias legales, económicas y sociales derivadas de dicha clasificación (Guillén et al. 2011). Sin embargo, los esfuerzos por delimitar dichas zonas, así como por identificar las principales fuentes emisoras son incipientes, pero indispensables para desarrollar estrategias de limpieza y mitigación, así como de prevención para evitar futuros problemas ambientales y de salud.

#### 7.4 Evaluación de los parámetros magnéticos como indicadores *Proxy* de contaminación por metales pesados

El contenido de hierro en los polvos urbanos de la ZMSLP-SGS se vio influenciado por los suelos aledaños, pero también se observó un enriquecimiento significativo por la contribución de las actividades antrópicas realizadas en la zona, sobre todo, en el caso del hierro magnético. Principalmente tienen un aporte importante las industrias del parque industrial y del CM en la  $\chi_{lf}$  y  $MRI_{0.7T}$ , por lo cual los valores más altos de estos parámetros se localizaron en los usos MIX e IND. Además, la flota vehicular, se identificó como un segundo factor que influye en estas señales magnéticas, por lo que en las vialidades más transitadas (Sec y Pri) hubo valores mayores de  $\chi_{lf}$  y  $MRI_{0.7T}$ , respecto a las vialidades rurales y terciarias.

Fue posible identificar que los minerales ferrimagnéticos controlan la  $\chi_{lf}$  y  $MRI_{0.7T}$ , de la mezcla de minerales totales presentes en las muestras. El principal portador magnético fue la magnetita. En los usos de suelo más transformados, así como en las vialidades más transitadas hubo mayor dominancia de estos minerales de baja coercitividad, producto de actividades antrópicas. Mientras que, en los usos de suelo y las vialidades menos intervenidos por la acción humana, se encontraron características magnéticas ocasionadas típicamente por procesos pedogenéticos.

Las formas esféricas y laminares encontradas en las muestras con mayor  $\chi_{lf}$  y  $MRI_{0.7T}$ , concordaron con la morfología característica de las emisiones producidas por la quema de combustibles fósiles, así como por la producción de hierro y acero, siendo partículas de origen antrópico. En cuanto a los tamaños, se pudieron observar partículas gruesas mayores a 10  $\mu m$ , así como partículas finas, de tamaño respirable. Además, se observó una asociación con algunos metales pesados, como el plomo y el zinc, en algunas partículas analizadas. Sin embargo, no se obtuvo una correlación fuerte entre los parámetros magnéticos y las concentraciones de los metales pesados.

Las actividades industriales y la flota vehicular tuvieron un efecto en la  $\chi_{lf}$  y la  $MRI_{0.7T}$  de los polvos urbanos de la ZMSLP-SGS, aumentando los valores de los mismos. Sin embargo, estos parámetros magnéticos no pueden ser utilizados como indicadores indirectos de contaminación por Cu, Pb o Zn debido a que no existe una correlación con dichos metales.

Un parámetro que sería necesario investigar en relación con los minerales magnéticos generados en los procesos industriales y por la combustión de los vehículos automotores, es el tamaño de partícula y no sólo a su asociación con elementos tóxicos.

### 7.5 Consideraciones a futuro

Sería conveniente, para futuras investigaciones, establecer los valores de fondo de los elementos en la ZMSLP-SGS, especialmente de los que no se encuentran en la NOM-147, como el Cu y el Zn. En otros estudios se han hecho esfuerzos para calcular estos valores (Taylor & McLennan 1995; CNEMC 1990; Gawlik, B.M, Bidoglio 2006; Reimann & de Caritat 2017), a partir de los cuales es posible calcular diversos factores e índices de contaminación. Estos cálculos permiten establecer en qué medida han aumentado los niveles de un elemento respecto a los valores base del sitio.

Con el objetivo de realizar mejores interpolaciones en la ZMSLP-SGS, para delimitar las áreas más contaminadas, es importante que en futuras investigaciones se disminuya la distancia de muestreo a menos de 1.5 km, como se consideró en este estudio. Esto con la finalidad de disminuir el *nugget* e incrementar la estructura espacial. Además, para evitar el efecto de suavizado encontrado en estos datos, sería conveniente utilizar simulaciones secuenciales de kriging, las cuales toman en cuenta no sólo la variación de los datos observados en los sitios de muestreo, sino también la variación de las estimaciones en los puntos no muestreados, lo que permite obtener mayor detalle en las concentraciones.

Muchos son los factores que pueden influir en el desarrollo de enfermedades o problemas de salud, además de la exposición a un contaminante como los MP y la toxicidad de los mismos. El diagnóstico de altas concentraciones de Cu, Pb y Zn es un primer paso en la evaluación de posibles riesgos a la salud y al ambiente. Posteriormente hará falta fraccionar las muestras por tamaño de partícula y analizar partículas atmosféricas; identificar los vehículos de dispersión (considerando principalmente el viento y la escorrentía superficial) de los metales pesados en la ZMSLP-SGS. Considerar las rutas de exposición para identificar la(s) que tiene(n) mayor impacto.

Podrían hacerse también extracciones secuenciales para identificar en qué fases se encuentran las mayores concentraciones y poder indagar sobre su movilidad, así como pruebas de bioaccesibilidad para medir la absorción de los MP en el sistema gastrointestinal. Estudiar la

especiación de los MP mostraría su grado de toxicidad, pues esta también depende del estado en el que se encuentre cada elemento. Realizar una caracterización del riesgo con la información anterior.

## 8 LITERATURA CITADA

- Aguilar Reyes, B. et al., 2013. Rock-magnetic properties of topsoils and urban dust from Morelia (>800,000 inhabitants), Mexico: Implications for anthropogenic pollution monitoring in Mexico's medium size cities. *Geofísica Internacional*, 52(2), pp.121–133. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016716913714673> [Accessed February 17, 2016].
- Aragón-Piña, A. et al., 2006. Influencia de emisiones industriales en el polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 22(1), pp.5–19. Available at: <http://www.redalyc.org/pdf/370/37022101.pdf>.
- Aragón-Piña, A. et al., 2002. Scanning and transmission electron microscope of suspended lead-rich particles in the air of San Luis Potosi, Mexico. *Atmospheric Environment*, 36(33), pp.5235–5243. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231002005885> [Accessed November 25, 2015].
- Aragón Piña, A. et al., 2000. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico. *Atmospheric Environment*, 34(24), pp.4103–4112. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099005269> [Accessed November 28, 2015].
- ATSDR, 2004. Copper ToxFAQs. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, (September), pp.1–2. Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts132.pdf>.
- ATSDR, 2007. Lead ToxFAQs. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, p.4. Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts13.pdf>.

- ATSDR, 2005. Zinc ToxFAQs. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, (August). Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts60.pdf>.
- Bautista, F., 1999. *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados*. 1st ed. Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán, ed., Mérida, Yucatán.
- Bost, M. et al., 2016. Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 35, pp.107–115. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0946672X16300207> [Accessed April 18, 2017].
- Calderón, J. et al., 2001. Exposure to arsenic and lead and neuropsychological development in Mexican children. *Environmental research*, 85(2), pp.69–76. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935100941069>.
- Carrizales, L. et al., 2006. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. *Environmental research*, 101(1), pp.1–10. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935105001076> [Accessed April 27, 2016].
- CCME, 2007. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health Total: SUMMARY TABLES. , pp.1–6.
- CCME, 2006. *Summary of A Protocol for the Derivation of Environmental and Human Health Soil Quality Guidelines*,
- Cejudo-Ruíz, R. et al., 2015. Correlación entre elementos potencialmente tóxicos y propiedades magnéticas en suelos de la Ciudad de México para la identificación de sitios contaminados : definición de umbrales magnéticos. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 32(1), pp.50–61.
- Centers for Disease Control and Prevention, 2005. *Preventing lead poisoning in young children. A statement by the Center for Disease Control.*, Atlanta.
- Cervantes Solano, M.A., 2008. *Inversión geomagnética en Gilbert-Gauss registrada en*

*provincias volcánicas del cáucaso del sur*. Universidad Nacional Autónoma de México.

Chen, H. et al., 2014. Metal contamination in campus dust of Xi'an, China: A study based on multivariate statistics and spatial distribution. *Science of the Total Environment*, 484(1), pp.27–35. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.026>.

CNEMC (China National Environmental Monitoring Center), 1990. The background values of elements in Chinese soils. *Beijing: Environmental Science Press of China*.

Covarrubias, S.A. & Peña-Cabriales, J.J., 2017. Contaminación ambiental por metales pesados en México: problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 33, pp.7–21.

Crommentuijm, T., Polder, M.D. & van de Plassche, E.J., 1997. *Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account (RIVM report 601501 001)*, Bilthoven, The Netherlands.

Dearing, J.A., 1999. *Using the Bartington MS2 System*

Delgado, C. et al., 2015. Metales pesados en suelos urbanos de Morelia, Michoacán: influencia del uso de suelo y del tipo de vialidad. *Ciencia Nicolaita*, 65, pp.120–138.

Diaz-Barriga, F. et al., 1993. Arsenic and Cadmium Exposure in Children Living Near a Smelter Complex in San Luis Potosí, Mexico. *Environmental Research*, 62(2), pp.242–250. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935183711096> [Accessed April 27, 2016].

Elliott, A.C. & Hyman, L.S., 2011. A SAS® macro implementation of a multiple comparison post hoc test for a Kruskal-Wallis analysis. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 102(1), pp.75–80.

FAO, 2007. *Base Referencial Mundial del Recurso Suelo*, Available at: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Base+referencial+mundial+del+recurso+suelo#0>.

- Fragoso Maldonado, M., 2015. *Distribución espacial de propiedades magnéticas y su relación con el contenido de metales pesados en las zonas urbana y costera de Lázaro Cárdenas, Michoacán*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- García Rodríguez, T., 2017. *Estudio de los factores que influyen en la prueba de bioaccesibilidad de arsénico en suelos contaminados*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Gawlik, B.. & Bidoglio, G., 2006. Background values in European soils and sewage sludges. , p.32.
- Giraldo Henao, R., 2011. *Introducción a la geoestadística. Teoría y aplicación.*, Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Górka-Kostrubiec, B., 2015. The magnetic properties of indoor dust fractions as markers of air pollution inside buildings. *Building and Environment*, 90, pp.186–195.
- Guillén, M.T. et al., 2011. Environmental geochemical mapping of Huelva municipality soils (SW Spain) as a tool to determine background and baseline values. *Journal of Geochemical Exploration*, 109(1–3), pp.59–69. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.03.003>.
- Gutiérrez-Ruiz, M.E. et al., 2009. Valores de fondo. *Extraído del proyecto GS002: Elaboración de un mapa regional de valores de fondo de elementos potencialmente tóxicos (EPT) de México. Escala 1:1000,000. Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos (LAFQA) del Instituto de Geografía, UNAM-SEMARNAT. Financia.* Available at: [http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/?vns=gis\\_root/edafo/edfriesgo/valor\\_fondogw](http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/?vns=gis_root/edafo/edfriesgo/valor_fondogw).
- Guvenc, N., Alagha, O. & Tuncel, G., 2003. Investigation of soil multi-element composition in Antalya, Turkey. *Environment International*, 29(5), pp.631–640.
- Hu, J.-Y. et al., 2016. Pathological concentration of zinc dramatically accelerates abnormal aggregation of full-length human Tau and thereby significantly increases Tau toxicity in neuronal cells. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Basis of Disease*,



- 1863(2), pp.414–427. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbadis.2016.11.022>.
- Huang, Y. et al., 2014. Zinc binding directly regulates tau toxicity independent of tau hyperphosphorylation. *Cell Reports*, 8(3), pp.831–842. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.celrep.2014.06.047>.
- INEGI, 2016. *Censos económicos 2014: San Luis Potosí*,
- INEGI, 2014. Las zonas metropolitanas en México. *Censos Económicos 2014*. Available at: [http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/proyectos/ce/ce2014/doc/minimonografias/m\\_zmm\\_ce2014.pdf](http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/proyectos/ce/ce2014/doc/minimonografias/m_zmm_ce2014.pdf).
- Juang, K.W., Chen, Y.S. & Lee, D.Y., 2004. Using sequential indicator simulation to assess the uncertainty of delineating heavy-metal contaminated soils. *Environmental Pollution*, 127(2), pp.229–238.
- Junta de Andalucía, 1999. *Los criterios y estándares para declara un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de análisis para su investigación.*, Andalucía, España. Available at: <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente>.
- Kabata-Pendias, A., 2011. *Trace elements in soils and plants*, Available at: <http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=Nowwb0xl9fYC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Trace+Elements+in+Soils+and+Plants&ots=JHbMeb6awr&sig=mgHuQeRhLILYYzMwQS7C1NvVhQg>.
- Keshavarzi, B. et al., 2015. Chemical speciation, human health risk assessment and pollution level of selected heavy metals in urban street dust of Shiraz, Iran. *Atmospheric Environment*, 119, pp.1–10. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015302466> [Accessed August 14, 2015].
- de la Rosa, J.D. et al., 2010. Using PM10 geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). *Atmospheric Environment*, 44(36), pp.4595–4605. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223101000662X> [Accessed November 27, 2015].

- Li, N. et al., 2016. A work group report on ultrafine particles (American Academy of Allergy, Asthma & Immunology): Why ambient ultrafine and engineered nanoparticles should receive special attention for possible adverse health outcomes in human subjects. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 138(2), pp.386–396. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaci.2016.02.023>.
- Liang, J. et al., 2017. Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost. *Chemosphere*, 181, pp.281–288. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.081>.
- Liu, Q. et al., 2012. Environmental Magnetism : Principles and Applications. *Reviews of Geophysics*, 50(RG4002), pp.1–50.
- Liu, X. et al., 2015. Mass concentration and health risk assessment of heavy metals in size-segregated airborne particulate matter in Changsha. *The Science of the total environment*, 517, pp.215–21. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715002090> [Accessed January 14, 2016].
- Lozano, R. & Bernal, J.P., 2005. Characterization of a new set of eight geochemical reference materials for XRF major and trace element analysis. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 22(3), pp.329–344.
- Lu, S., Yu, X. & Chen, Y., 2016. Magnetic properties, microstructure and mineralogical phases of technogenic magnetic particles (TMPs) in urban soils: Their source identification and environmental implications. *The Science of the total environment*, 543(Pt A), pp.239–47. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715310275> [Accessed February 17, 2016].
- Lu, S.G. & Bai, S.Q., 2006. Study on the correlation of magnetic properties and heavy metals content in urban soils of Hangzhou City, China. *Journal of Applied Geophysics*, 60(1), pp.1–12. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926985105000984> [Accessed March 1, 2016].

- Magiera, T. et al., 2011. Morphological and mineralogical forms of technogenic magnetic particles in industrial dusts. *Atmospheric Environment*, 45(25), pp.4281–4290.
- Maher, B.A. et al., 2016. Magnetite pollution nanoparticles in the human brain. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(39), pp.10797–10801. Available at: <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1605941113>.
- Manahan, S.E., 2007. *Introducción a la Química Ambiental* Primera. M. del C. D. Domínguez, ed., Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Martinez Pichardo, E.E., 2009. *Propiedades magnéticas y sus relaciones con metales pesados y elementos mayores en suelos superficiales del valle de México*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Mbengue, S., Alleman, L.Y. & Flament, P., 2017. Metal-bearing fine particle sources in a coastal industrialized environment. *Atmospheric Research journal*, 183, pp.202–211. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.08.014>.
- Morales, J. et al., 2016. Further evidence for magnetic susceptibility as a proxy for the evaluation of heavy metals in mining wastes: case study of Tlalpujahua and El Oro Mining Districts. *Environmental Earth Sciences*, 75(4), p.309. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s12665-015-5187-8>.
- Pérez-Martínez, I. & Romero, F.M., 2015. Uso de parámetros indirectos para la evaluación de la contaminación de suelos por metales pesados en una zona minera de San Luis Potosí, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67(1), p.12.
- Perez-Vazquez, F.J. et al., 2015. Concentrations of persistent organic pollutants (POPs) and heavy metals in soil from San Luis Potosí, México. *Environmental monitoring and assessment*, 187(1), p.4119. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25480599>.
- Pérez-Vázquez, F.J. et al., 2015. Human health risks associated with heavy metals in soil in different areas of San Luis Potosí, México. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 7039(September), pp.1–14. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10807039.2015.1064760>.

- Pérez, I. et al., 2014. Magnetic susceptibility and electrical conductivity as a proxy for evaluating soil contaminated with arsenic, cadmium and lead in a metallurgical area in the San Luis Potosí State, Mexico. *Environ Earth Sci*, 72, pp.1521–1531.
- Pineda-Martínez, L.F. et al., 2014. Dispersion of atmospheric coarse particulate matter in the San Luis Potosí, Mexico, urban area. *Atmósfera*, 27(1), pp.5–19. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0187623614710975> [Accessed November 25, 2015].
- Reimann, C. & de Caritat, P., 2017. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Science of The Total Environment*, 578, pp.633–648. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896971632441X>.
- Rodríguez Barrena, M.Es., 2016. *Concentración de metales pesados en suelos y sedimentos: los casos particulares de dos comunidades mineras en San Luis Potosí y Michoacán*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ruxton, G.D. & Beauchamp, G., 2008. Some suggestions about appropriate use of the Kruskal-Wallis test. *Animal Behaviour*, 76(3), pp.1083–1087.
- Sánchez-Duque, A. et al., 2015. Evaluación de la contaminación ambiental a partir del aumento magnético en polvos urbanos - Caso de estudio para la ciudad de Mexicali, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 32(3), pp.501–513.
- SEMARNAT, 2007. *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004*, Available at: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/147ssa16.html>.
- Smith, D.B. et al., 2013. *Geochemical and mineralogical data for soils of the conterminous United States*,
- Sposito, G., 2008. *The Chemistry of Soils* Second Ed., Oxford University Press.
- Tauxe, L., 2010. *Essentials of paleomagnetism*, University of California Press. Available at: [http://escholarship.org/uc/item/9f2298q7/lecture1\\_1\\_.pdf](http://escholarship.org/uc/item/9f2298q7/lecture1_1_.pdf).
- Taylor, S. & McLennan, S., 1995. The geochemical evolution of the continental crust.

- Reviews of Geophysics*, 33(2), pp.241–265. Available at:  
<http://dx.doi.org/10.1029/95RG00262%5Cnhttp://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1029/95RG00262/asset/rog1440.pdf?v=1&t=i7wbtwgp&s=3b5b489fe5101ae1e7076172e83f6087c9249dbd>.
- Tchounwou, P.B. et al., 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *National Institutes of Health*, 101, pp.1–30. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-7643-8340-4>.
- UASLP, 2011. *Atlas de riesgo para los municipios de San Luis Potosí y Soledad de Graciano Sánchez*, Available at: <http://atlas.municipiodeslp.gob.mx/atlas/>.
- US-EPA (United States Environmental Protection Agency) 2004. *A Preliminary Remediation Goals Table. Region 9: The Pacific Southwest*.
- Vallejo, M. et al., 2003. Efectos de la contaminación atmosférica en la salud y su importancia en la ciudad de México. *Gaceta Médica de México*, 139(1).
- Vargas Marcos, F., 2005. La contaminación ambiental como factor determinante de la salud. *Revista Española de Salud Pública*, 79(2), pp.117–127. Available at: [http://www.scielosp.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1135-57272005000200001&lng=en&nrm=iso&tlng=es](http://www.scielosp.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1135-57272005000200001&lng=en&nrm=iso&tlng=es) [Accessed October 8, 2015].
- Vargas Mergold, A.V., 2016. *La empresa metalúrgica Industrial Minera México en San Luis Potosí. Problemas ambientales con soluciones incoheretes*. El Colegio de San Luis Potosí, A.C. Available at: [https://colsan.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1013/69/1/TESIS\\_DOCTORAL\\_ANGELICA\\_V\\_VARGAS\\_MERGOLD.pdf](https://colsan.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1013/69/1/TESIS_DOCTORAL_ANGELICA_V_VARGAS_MERGOLD.pdf).
- Wang, G. et al., 2011. Magnetic properties and correlation with heavy metals in urban street dust: A case study from the city of Lanzhou, China. *Atmospheric Environment*, 46, pp.289–298. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231011010223> [Accessed March 7, 2016].
- Xia, D. et al., 2014. Combination of magnetic parameters and heavy metals to discriminate

soil-contamination sources in Yinchuan--a typical oasis city of Northwestern China. *The Science of the total environment*, 485–486, pp.83–92. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714004008> [Accessed March 1, 2016].

Yang, T. et al., 2010. Anthropogenic magnetic particles and heavy metals in the road dust: Magnetic identification and its implications. *Atmospheric Environment*, 44(9), pp.1175–1185. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009010620> [Accessed March 7, 2016].



