

Movilidad de Pb y As de muestras recuperadas de la zona urbana de Guanajuato, Gto.

Mobility of Pb and As from samples recovered from the urban area of Guanajuato, Gto.

Guadalupe Vázquez Rodríguez¹, Felicitas Calderón Vega¹, David Tirado Torres¹, Juan Carlos Baltazar Vera¹, Wendy Sarahy Quijada Quiroz¹; Ramón Cano Gutierrez¹, Paola Karina Álvarez López¹, Itzel Pérez Pérez¹, Diego Armando Rivas Ojeda¹, María Valeria Espinoza Rocha¹, Eduardo Jahir. Gutiérrez Alcántara², Juan Esteban Bello Lara³.

¹Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato-División de Ingenierías, Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Av. Juárez No. 77 Col. Centro Guanajuato, Gto., México, C.P. 36250.

²Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar S/N, Buena Vista, Campeche, C.P. 24039, México.

³Universidad Autónoma de Nayarit, Xalisco, Nayarit, C.P. 63780, México.

*vazquez.g@ugto.mx

Resumen

Se evaluó la movilidad de arsénico y plomo en jales mineros históricos dispuestos en la mancha urbana de la ciudad de Guanajuato, Gto., México. Las determinaciones se llevaron a cabo con dos protocolos de extracción secuencial para las fases del suelo y una metodología con extractante específico para movilizar arsénico. Los resultados de las extracciones permitieron diferenciar las concentraciones de metales y arsénico que podrían estar disponibles en los sitios impactados por la deposición de jales. El muestreo de suelos invadidos por jales mineros históricos se llevó a cabo en el área urbana de Guanajuato, Gto., México. Las muestras de suelo de referencia se realizaron en un área sin actividad industrial (5 km de la caseta de cobro Silao-Guanajuato). Se realizó un análisis mineralógico para conocer su composición, arrojando que se componen mayoritariamente de yeso y calcita. Posteriormente sometieron a una digestión ácida como preparación para la Extracción Secuencial Selectiva donde se obtuvo una movilidad mayor en la fase asociada a carbonatos y óxidos de Fe y Mn, siendo la mayor movilidad por intercambio iónico.

Palabras clave: pasivos ambientales, Pb, As, movilidad, suelos.

Introducción

La movilidad de Plomo (Pb) y Arsénico (As) en muestras recuperadas de la zona urbana de Guanajuato, Gto., es un tema relevante para la calidad del suelo, aire, agua y la salud pública. La exposición de las personas a los metales tóxicos se calcula a partir de las mediciones de las concentraciones en el medio ambiente, por ejemplo, el aire, los alimentos y el agua. (Nordberg et al., 2015). Existen diferentes fuentes de metales y metaloides tóxicos (MMTOX) para el medio ambiente (Tabla 1), que pueden ser tanto de origen natural como antropogénico. (Bradl, 2005). Las fuentes naturales están constituidas por rocas y minerales metálicos. Las principales fuentes son la erosión e intemperismo de rocas y suelos, los polvos derivados de actividades volcánicas, el humo de incendios forestales y aerosoles. En la tabla se enlistan las concentraciones naturales promedio de metales pesados en diferentes tipos de roca, suelo y vegetación. Las principales fuentes antropogénicas abarcan los desechos domésticos, los desechos químicos, las actividades metalúrgicas, las actividades agrícolas (uso de fertilizantes, pesticidas, abonos animales), la producción de energía y los productos microelectrónicos (Bradl, 2005; Castro & Valdes, 2012). En partículas la industria minera genera todo tipo de metales provenientes de los depósitos de los desechos mineros o jales, que generalmente contienen metales traza que son liberados hacia los ambientes fluviales y los suelos (Angiorama et al., 2015; Serrano Balderas, 2008). La lixiviación de residuos ricos en sulfuros, pirita y arsenopirita principalmente representa una de las mayores problemáticas desde el punto de vista ambiental. Esta produce el drenaje ácido de la mina (DAM), con altos contenidos de elementos potencialmente tóxicos en solución (As, Cd, Cr, Pb, Zn, Hg, Sb). El DAM puede generarse por causas naturales, o como ocurre en la mayoría de las minas abandonadas o inactivas, por una inadecuada disposición de los residuos luego del proceso de beneficio. (Delgado et al., 2007; Kirschbaum et al., 2007).

Tabla 1. Concentraciones naturales promedio de metales pesados en rocas, suelos y vegetales.

Metal	Tipo de roca			Suelos		Vegetación	
	Granito	Basalto	Lutitas	Cultivados	Sin cultivar	Natural	Terreno mineralizado
Al (%)	7.2	8.2	8.0		1.1-6.5	0.1-3.9	
As	2	2.2	113	5.5-12	6.7-13		
Be	3	0.7	3	1-1.2	0.76-1.3		
Cd	0.13	0.21	0.3		0.1-0.13	0.95-20	
Co	4	47	20	1.3-10	1-14	0.65-400	>50
Cr	10	185	100	15-70	11-78	2.2-22	
Cu	20	94	50	9.9-39	8.7-33	50-270	50-60 a 100-200 en ocasiones >1000
Fe (%)	1.42	8.6	5.1	1.4-2.8	0.47-4.3	0.08-0.93	
Hg (ppb)	0.03	0.09	0.4	30-69	45-160		
Mn (%)	0.045	0.18	0.09	0.099-0.74	0.006-0.11	0.05-1.4	
Mo	1	1.5	2.627		0.2-5	0.76-76	
Ni	10	145	60	1.8-18	4.4-23	0.81-130	> 100 a veces 2000
Pb	17	7	20	2.6-27	2.6-25	24-480	
Sb	0.22	0.6	1.5		2.0		
Sc	7	27	16	2.8-9	2.1-13		
Se	0.05	0.05	0.6	0.28-0.74	0.27-0.733	0.01-0.42	
Sn	3	1.5	6		3-10		
Ti (%)	0.12	1.14	0.60	0.17-0.40	0.17-0.66	0.07-0.12	
Tl	2.3	0.21	1.4				
V	50	225	140	20-93	15-110	2.3-23	
Zn	50	118	85	37-68	25-67	170-800	

Valores expresados en ppm excepto para Hg (ppb), Fe (%), Mn (%), Ti (%), y Al (%) (Bradl, 2005).

Fuentes Antropogénicas. Los MMTOX, son liberados al medio ambiente por 15-70r diversas actividades humanas. Son generados al comienzo de la cadena de producción, cada vez que los minerales son extraídos, durante el uso de productos que los contienen y al final de la cadena de producción.

El Arsénico (As) es un metaloide cristalino, con tres formas alotrópicas de color amarillo, negro y gris. Es ubicuo en la naturaleza y se puede encontrar en el suelo, aguas someras y aguas subterráneas en concentraciones detectables. Se encuentra en la corteza terrestre en un nivel medio de 2 a 5 ppm, y es muy conocido por sus efectos suicidas y homicidas desde la edad media. Hay envenenamiento agudo por la ingestión de más de 100 mg y envenenamiento crónico dado por la ingesta continua de cantidades pequeñas durante un largo periodo. Hay evidencias de que este elemento es carcinogénico. (Bradl, 2005). El Plomo

(Pb) es un metal de color gris azulado de lustre brillante, suave, maleable, dúctil, un mal conductor de la electricidad y muy resistente a la corrosión. Ha sido utilizado principalmente para baterías recargables de gran tamaño, pigmentos, productos laminados, revestimiento de cables, aleaciones, municiones y aditivos para gasolina (Bradl, 2005). La contaminación antropogénica con plomo ha superado la de cualquier otro metal. Los compuestos orgánicos más importantes son el tetraetilo de plomo y tetraetilo de plomo, que se han utilizado en grandes cantidades en la gasolina con Pb. Se absorben fácilmente a través de la piel y pueden causar encefalopatía aguda. El Pb orgánico entra en el cuerpo principalmente por el contacto con la piel y por la inhalación, y se metaboliza en el hígado, mientras que el Pb inorgánico se inhala y principalmente es ingerido, y no se somete a la transformación biológica. En la Tabla 2 se enlistan las concentraciones de Pb para varios medios (Bradl, 2005).

Tabla 2. Valores comunes para las concentraciones de Pb en diversos medios ambientales.

Material (ppm)	Concentración media	Rango
Rocas ígneas	15	2-30
Arenisca	7	1-31
Caliza	9	-
Lutita	20	16-50
Carbón	16	Hasta 60
Cenizas volantes	170	21-220
Lodos en aguas residuales	1832	136-7627
Suelos (agrícolas)		2-300
Agua dulce (µg/L)	3	0.06-120
Agua de mar (µg/L)	0.03	0.03-13

El ciclo biogeoquímico general de los elementos, representado en la Figura 1, relaciona en general la movilidad de estos en los suelos cuando es favorecida por cambios atmosféricos, humedad, difusión de oxígeno, contenido de agua, materia orgánica presente en el suelo. Las condiciones de intemperismo, así como la actividad biológica pueden modificar las condiciones locales de potencial de óxido-reducción (Eh) y pH, provocando la alteración de las fases minerales primarias y liberación de elementos. Así, estos elementos liberados pueden ser incorporados a vegetación principalmente (Kabata-Pendias, A. and Pendias, 2002).

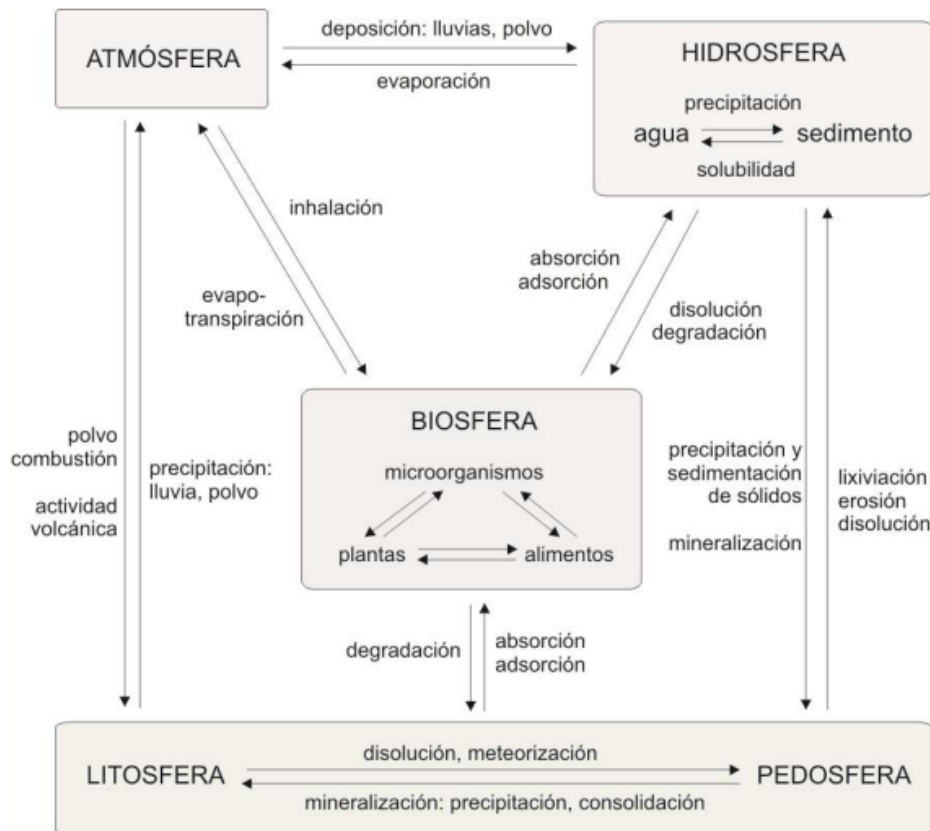


Figura 1. Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados (Ferguson, 1990).

La explotación de los recursos metalíferos en Latinoamérica ha constituido una actividad económica relevante para el desarrollo tecnológico e industrial desde la colonización española en el siglo XVI. Sin embargo, su extracción ha traído consigo serios problemas de tipo ambiental, siendo el más alarmante el drenaje ácido de mina (DAM), proceso en el cual entran factores físicos, químicos y biológicos que deben considerarse (Kirschbaum et al., 2007). En Guanajuato se encuentran diversas explotaciones mineras abandonadas de metales base y preciosos como oro y plata, aunque también se encuentran no con tal frecuencia arsénico, cobre, cromo, flúor, litio, mercurio, plomo, cuarzo, fosfato, fluorita, yeso y zeolita. En el presente trabajo se analiza la dinámica de plomo y arsénico en función a la vulnerabilidad de la disposición de jales mineros evaluando la presencia de metales pesados provenientes de jales mineros dispuestos en la mancha urbana de la ciudad de Guanajuato, Gto., México.

Metodología

Muestreo de suelo

El muestreo se realizó en el área de zona urbana de la ciudad de Guanajuato, específicamente el área de interés es la zona de la Presa de La Purísima. Una muestra de suelo se recuperó en el sitio de deposición de jales (SC) ubicado dentro de la ciudad de Guanajuato. La muestra de suelo de referencia se recuperó fuera de zonas industriales o mineras, fuera de Guanajuato (SR). Las muestras de suelo después de su recolección fueron secadas en una estufa de convección a 38°C por 48 h y a través de la columna de tamices número 200, 120 y 80, para obtener tres fracciones de tamaños de partícula, clasificándolas en A, B y C respectivamente. Las muestras clasificadas granulométricamente fueron almacenadas en bolsas de plástico, a temperatura ambiente, para llevar a cabo la caracterización fisicoquímica y posterior evaluación sobre movilidad de Pb y As.

Caracterización mineralógica por análisis de difracción de rayos X

Las principales fases mineralógicas en las muestras de suelo fueron determinadas por difracción de rayos-X (DRX), con radiación K de Cu de 2 a 90° con intervalos de 0.02 segundo durante 5 min y a una velocidad de barrido de 8.5 scan.min⁻¹ empleando un difractómetro Rigaku DMAX 2200. La muestra homogénea y pulverizada fue colocada en un porta muestras de aluminio, haciendo pasar un haz de radiación a través de ella, produciendo un espectro de difracción, el cual fue comparado con patrones de difracción de estándares de fases minerales y obteniendo de esta forma las fases predominantes en las muestras.

Digestión total de suelos

Con el objetivo de analizar la concentración total de elementos en los suelos, las muestras secas, tamizadas y pulverizadas fueron digeridas, en placa de calentamiento con reflujo controlado utilizando 15 mL de una mezcla de HNO₃/HCl relación 3:2 v/v, hasta sequedad y redisolución. Las muestras obtenidas fueron filtradas con filtros de papel Watman #5 (diámetro de poro de 2.5 µm) y analizadas por espectrometría de absorción atómica (EAA). Para el control de calidad se llevaron a cabo digestiones de estándares certificados NIST 2709 y NIST 2710 para concentraciones bajas y altas respectivamente.

Determinación de pH

Las mediciones de pH de los suelos tamizados se llevaron a cabo de acuerdo al método D 4972-95a, utilizando un electrodo combinado de Ross (Marca Orion Mod. semi-micro BM-3110) conectado a un pH-metro con compensador de temperatura (Mca. Beckman Mod. 10) y calibrado con soluciones buffer patrón de 4.01, 7.01 y 10 (Mca. Sigma). El pH se determinó por triplicado colocando en matraces las muestras de suelo pulverizado en una solución de CaCl₂ (0.01 M). Las muestras fueron homogenizadas por agitación durante 30 minutos y el material particulado se sedimentó antes de registrar la lectura de pH.

Estudio de movilidad de Pb y As en suelo

Con el objeto de analizar la movilidad de EPT se implementó la prueba de extracción secuencial sucesiva propuesta originalmente por Tessier en 1979 y modificada por Xiangdong en 2001. Fracción intercambiable NaNO₃, MgNO₃, MgCl₂; Fracción carbonatada CH₃COONa 1 M pH 5; Óxidos de Fe y Mn NH₄OH.HCl (0.04 M) 25% v/v CH₃COOH 96°C; Materia Orgánica y Sulfuros H₂O₂ 30% pH 2 HNO₃/ 37%, CH₃COONH₄ 3.2 M v/v /HNO₃, Residual digestión HNO₃-HCl v/v 3:2 150°C.

Un gramo de muestra de suelo seco y tamizado se colocó en tubos para centrifuga de 30 mL y se agitó con 16 mL de agua desionizada (pH = 5.46) por 20 minutos en un equipo rotatorio (Mca. Heidolph Mod. REAX20) a 3000 rpm. Posteriormente los tubos se centrifugaron a 3000 rpm durante 20 minutos (Mca. Beckman Coulter. Mod. Allegra 21) y el sobrenadante se separó por sifoneo del sedimento. El sobrenadante se filtró (Filtros Whatman #5) empleando un sistema de vacío (Mca. Welch 1.5, Mod. 8905A). La solución filtrada se acidificó con HNO₃ al 37% y se aforo a 25 mL con agua desionizada para su posterior análisis por EAA. Cada paso del procedimiento Tessier 1979, se continuó de forma secuencial con 16 mL del extractante para posteriormente su agitación con la recuperación del sobrenadante nuevamente fue separado del sólido centrifugando y sifoneando, filtrando y acidificando para después aforar y analizar por EAA.

Estudio de movilidad de arsénico en suelo

La propuesta descrita considera las modificaciones propuestas por Keon en 2001 para la determinación del arsénico intercambiable. La movilidad de arsénico intercambiable de forma aniónica se llevó a cabo considerando modificaciones al método Tessier 1979 incluyendo un paso de extracción en dos periodos de agitación de 24 h con 20 mL de NaH₂PO₄ 1 M del residuo obtenido después de la extracción de la fracción asociada a carbonatos. Posterior a estos periodos de extracción se continuó con el procedimiento de extracción secuencial, filtrado y acidificado para su análisis por EAA.

Resultados y discusiones

Las muestras de suelo después de su recolección fueron secadas en una estufa de convención a 38°C por 48 h y tamizadas a través de la columna de tamices número para obtener tres fracciones de tamaños de partícula A: mayor a 200 micras, B: partícula menor a 200 micras y mayor a 120, C: partícula menor a 120 micras. Las muestras clasificadas granulométricamente fueron almacenadas en bolsas de plástico, a temperatura ambiente.

Con respecto a la distribución de las concentraciones totales de Pb y As, se observó que, para el suelo de referencia (Figura 2a), se mantienen por debajo de los niveles permitidos tomando como referencia los límites sugeridos para áreas residenciales y de recreación (Recommended Canadian Soil Quality Guidelines/residencial Park land, Tabla 3). Sin embargo, se observa como esta concentración se incrementa en las muestras de jales mineros (Figura 2b). En el caso de Pb se incrementa hasta 54 ppm para el caso de la partícula de suelo más gruesa, 61 para la fracción media y se incrementa hasta 76 ppm en la fracción granulométrica más fina.

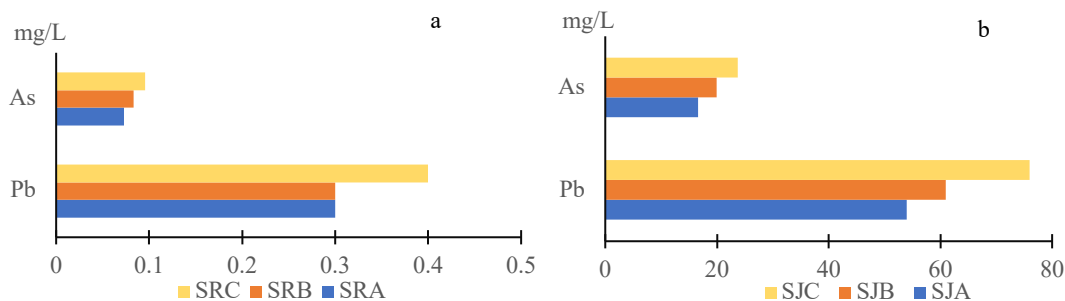


Figura 2. Concentración total en suelos de referencia (SR), jales (SJ). A: mayor a 200 micras, B: partícula menor a 200 micras y mayor a 120, C: partícula menor a 120 micras.

Tabla 3. Valores de concentraciones de elementos recomendadas para zona residencial.

	^a Kabata Pendias y Pendias	^b Recommended Canadian Soil Quality Guidelines/residencial Park land	^c NOM-147-SEMARNAT-2004 Residencial	^d NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 Uso diverso
Pb	200	140	400	400
As	25	25	22	22

^aPropuesta de concentraciones máximas aceptables de metales traza considerados fitotóxicos en suelos agrícolas (mg/kg) Kabata-Pendias y Pendias 1992. ^bConcentraciones de referencia totales uso agrícola/residencial/comercial mg/kg. ^cConcentraciones de referencia totales. ^dEn caso de que se presenten diversos usos de suelo, debe considerarse el uso que predomine.

Los valores de pH obtenidos para cada muestra de suelo de estudio están relacionados al contenido de calcita (Tabla 4), se observa que existe una diferencia al menos de una unidad de pH inferior en los suelos SJ con respecto a SR. Probablemente asociado al consumo de carbonatos por reacciones de alteración de sulfuros metálicos provenientes de los jales. Según difractogramas (Figura 3) en contenido de calcita y especies sulfatadas, son responsables de este pH.

Tabla 4. Valores medios de pH del suelo de referencia y suelo con jales en las fracciones granulométricas de estudio.

Muestra	SR	SJ
A	7.85±0.12	7.05±0.3
B	7.1±0.1	7.98±0.2

Donde ± representa la desviación estándar de tres repeticiones.

Las muestras se sometieron a difracción de rayos X, obteniendo como resultado los difractogramas de la Figura 3. Los suelos de estudio presentan difractogramas típicos de suelo tipo xerosol y litosol, característicos de los sitios de muestreo. Los principales componentes identificados por comparación de patrones estándar y el espectro de DRX en suelo de referencia SR (Figura 3a), fueron calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2), ortoclasa (KAlSi_3O_8), hedenbergita ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$), montmorillonita ($\text{Al, Mg}_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})10.12\text{H}_2\text{O}$) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). En el caso de SJ, se observa además de la presencia de calcita, ortoclasa y cuarzo, un contenido de anortoclasa ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y como fase predominante yeso. Este último podría sugerir la formación de fases secundarias originadas a partir de la oxidación de sulfuros (Figura 3b).

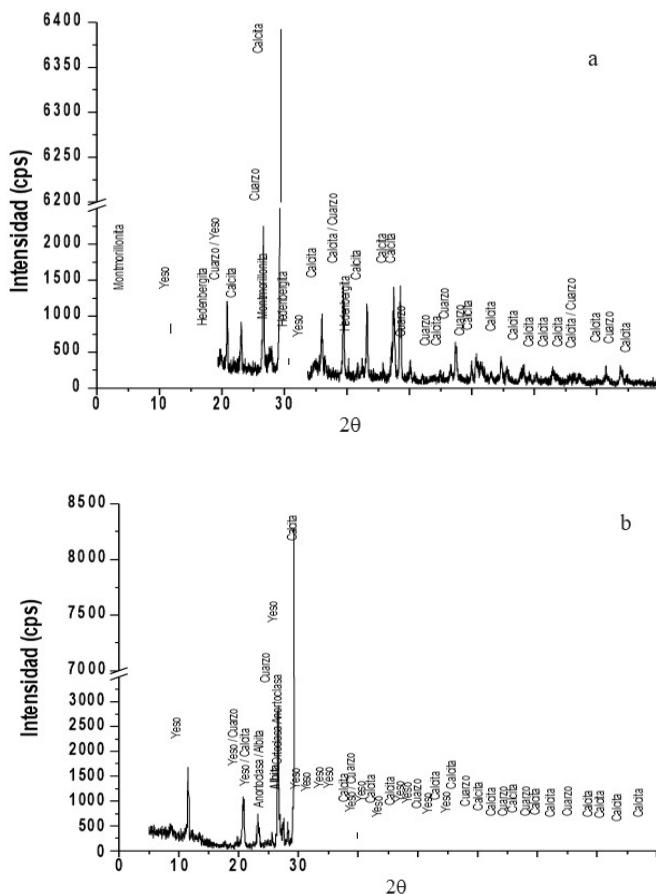
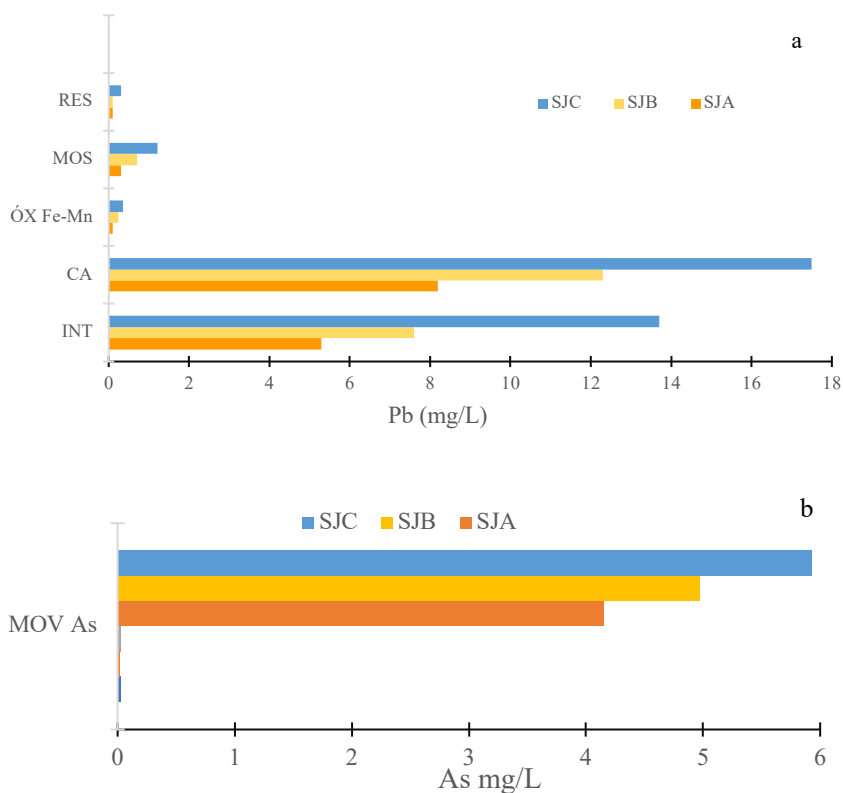


Figura 3. Difractogramas de Rayos-X. (a) Suelo de referencia (SR) y (b) Suelo de deposición de jales (SJ).

La movilidad de Pb y As fue analizada mediante extracción secuencial selectiva, donde las diferentes fracciones de la extracción corresponden a las fracciones intercambiable de forma catiónica, asociada a carbonatos, asociada a óxidos de Fe y Mn, asociada a materia orgánica y sulfuros y finalmente a la fracción residual. Este análisis pretende simular algunos procesos que se llevan de forma natural en los suelos a excepción de la destrucción de la fase residual.

Respecto al suelo con jales, la Figura 4a presenta los resultados de movilidad de Pb, donde se observa que en la fracción intercambiable y en la asociada a carbonatos presenta la mayor liberación. Se observa mayor movilidad en la fracción fina (menor a 120 micras) lo que sugiere un riesgo por ingesta accidental en fauna nativa. Para el caso de la movilidad de As (Figura 4b), se observa valores de hasta 6 ppm en la fracción más fina de suelo. Este comportamiento toma especial interés cuando el As se encuentra en suelos donde la práctica agrícola requiere el enriquecimiento, donde se sugiere el intercambio de As por P, liberando al As. Los resultados de movilidad para el suelo de referencia presentaron valores fuera del rango de límite de detección mínima. El As en los suelos con jales (Figura 4c), la mayor movilidad se dio en la fracción del suelo que está relacionada a carbonatos.



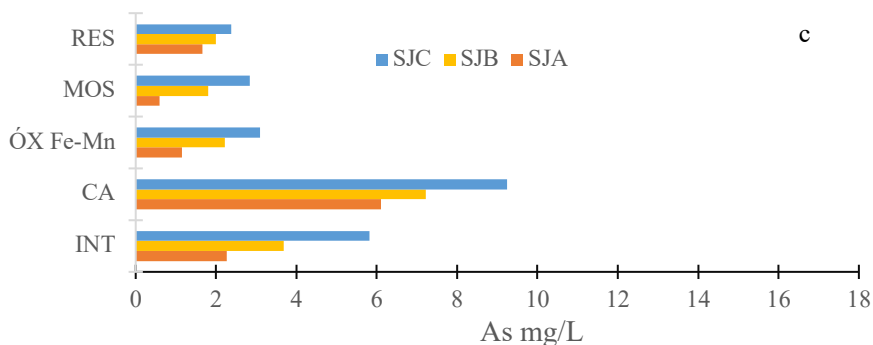


Figura 4. Movilidad en suelo con jales (SJ), para las fracciones intercambiable, relacionada a carbonatos, asociada a óxidos de Fe y Mn, relacionada a materia orgánica y sulfuros, movilidad de As por intercambio con F y fracción residual, así como la movilidad de As por intercambio iónico con P (c). A: mayor a 200 micras, B: partícula menor a 200 micras y mayor a 120, C: partícula menor a 120 micras.

Conclusiones

La metodología empleada permitió simular los procesos naturales en el suelo. El Pb es movilizado de la fracción de OFM mediante procesos de reducción, en presencia de fosfatos es estabilizado por lo cual este comportamiento sugiere la formación de precipitados de $PbHPO_4$, lo que limita la disponibilidad de Pb en las etapas de extracciones secuencial siguientes. Kabata-Pendias (2001) indica que la solubilidad de Pb puede disminuir en forma de precipitados de hidróxidos o fosfatos, como piromorfita $Pb_5Cl(PO_4)_3$. Los resultados anteriores reflejan la inmovilización de Pb con la sal de fosfatos y su estabilización en la fracción de OFM. El intercambio aniónico de As con P analizado, se lleva a cabo por causa de la similitud que presenta la química del ión fosfato (HPO_4^{2-}) en relación a la del ión arsenato ($HAsO_4^{2-}$), por lo que este último puede ser fácilmente movilizado.

Bibliografía/Referencias

- Angiorama, C. I., Becerra, M. F., & Pérez Pieroni, M. J. (2015). EL MINERAL DE PAN DE AZÚCAR: ARQUEOLOGÍA HISTÓRICA DE UN CENTRO MINERO COLONIAL EN LA PUNA DE JUJUY (ARGENTINA). Chungará (Arica), ahead, 0–0. <https://doi.org/10.4067/S0717-73562015005000045>
- Bradl, H. B. (2005). Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation (Vol. 6).
- Castro, G., & Valdes, J. (2012). Concentración de metales pesados (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb) en la biota y sedimentos de una playa artificial, en la bahía San Jorge 23oS, norte de Chile. Latin American Journal of Aquatic Research , 267–281.
- Delgado, J., Perez-Lopez, R., Alvarez-Valero, A. M., Nieto, J. M., Saez, R., & Matos, J. X. (2007). Movilidad de metales en residuos mineros y valoración del impacto ambiental del distrito minero de São Domingos (Faja Pirítica Ibérica), SW de la Península Ibérica. Geogaceta, 43, 59–62.
- Kirschbaum, A., Murray, J., Arnosio, M., Tonda, R., & Cacciabue, L. (2007, April 12). Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 248–264.
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A., & Nordberg, M. (2015). Handbook on the Toxicology of Metals: Vol. I Y II. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07884-5>
- Serrano Balderas, E. C. (2008). Evaluación de la contaminación por metales en sedimentos y agua del río Taxco [Tesis de Licenciatura]. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (2001) Trace elements in soils and plants. 3d. ed. CRC Press. Florida.
- Tessier, A. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals. Analytical chemistry. 51(7) 1979.
- Xiangdong, L. and Thornton, I. (2001) Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining activities. Applied Geochemistry 16:1693- 1706.
- Keon, N.E. (2001) Validation of arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. Environmental Science & Technology. 35:2778-2784.
- Canadian Standards and Guidelines/ Canadian Soil Quality Guidelines/residencial Park land. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-147-Semarnat/SSA1-2004.