

# GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES DE ZINC

Alejandro Carrillo-Chávez<sup>1\*</sup>, Daniela K. Calvo-Ramos<sup>1</sup>, Luisa F. Rueda-Garzón<sup>1,2</sup>, Liliana Corona-Martínez<sup>1</sup>, Carolina Muñoz-Torres<sup>1</sup> y Rocío García-Martínez<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Campus Juriquilla. Blvd. Juriquilla 3001, Juriquilla, C.P. 76230, Querétaro, México.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Geomática e Hidráulica, Universidad de Guanajuato, Av. Juárez 77, Zona Centro, C.P. 36000, Guanajuato, México

<sup>3</sup>Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, México.

\*ambiente@geociencias.unam.mx

## RESUMEN

La geoquímica ambiental de los isótopos estables del zinc (Zn) es un campo de investigación relativamente nuevo que se centra en la comprensión de los ciclos geoquímico y biogeoquímico del Zn en los sistemas naturales, usando el fraccionamiento isotópico del Zn como trazador de diversos procesos. Los isótopos de Zn son sensibles a una amplia gama de condiciones ambientales, incluidos los cambios en los estados de oxidación, la absorción biológica y la meteorización mineral. Esto los convierte en herramientas valiosas para estudiar las influencias tanto naturales como antropogénicas en el medio ambiente. En general, el Zn es uno de los metales más usados por la industria, es esencial en procesos orgánicos metabólicos (incluidos los del ser humano) y es tóxico en altas concentraciones. Los isótopos de Zn se han utilizado para rastrear fuentes de contaminación en suelos y aguas, especialmente en zonas afectadas por actividades mineras y emisiones industriales, apoyando así las evaluaciones geoquímicas ambientales, y en las estrategias de remediación. La geoquímica de isótopos estables del Zn tiene implicaciones en varios campos de las geociencias, ciencias bioquímicas e incluso en las ciencias médicas. En este artículo se da información general de fuentes naturales de Zn, algunos de sus usos industriales, el Zn como elemento esencial en metabolismo orgánico y su toxicidad. El principal enfoque está centrado en analizar algunos procesos de fraccionamiento isotópico, explicar de manera general sus aplicaciones, definir las metodologías de preparación de muestras en laboratorio, así como los métodos analíticos modernos para medir el fraccionamiento isotópico del Zn, y finalmente presentar algunos datos preliminares de mediciones isotópicas de Zn de proyectos vigentes en Instituto de Geociencias-UNAM, Campus Juriquilla.

**Palabras clave:** Zinc, isótopos estables, fraccionamiento isotópico, columnas cromatográficas de separación, espectro de masas multicolector acoplado a plasma inducido (MC-ICP-MS, siglas en inglés).

## ABSTRACT

*Zinc (Zn) stable isotope environmental geochemistry is a relatively new field of research that focuses on understanding Zn's geochemical and biogeochemical cycling in natural systems, using Zn isotopic fractionation as a tracer for various processes. Zn isotopes are sensitive to various environmental conditions, including changes in oxidation states, biological uptake, and mineral weathering. This makes them valuable tools for studying both natural and anthropogenic influences on the environment. Zn is one of the most widely used metals in industry and is an essential metal in organic metabolic processes (including those in humans); it is toxic at high concentrations. Zn isotopes have been used to trace sources of contamination in soils and waters, especially in areas affected by mining activities and industrial emissions, thus supporting environmental geochemical assessments and remediation strategies. Zn stable isotope geochemistry has implications on different areas of geosciences, biochemical sciences, and even on medical sciences. This paper provides general information on natural sources of Zn, some of its industrial uses, Zn as an essential element in organic metabolism, and its toxicity. The main focus is to define some isotopic fractionation processes, explain their applications in a general way, define the sample preparation methodologies in the laboratory, as well as the modern analytical methods to measure Zn isotopic fractionation, and finally, present some preliminary data of Zn isotopic measurements from current projects at Instituto de Geociencias-UNAM, Campus Juriquilla.*

**Keywords:** Zinc, stable isotopes, isotopic fractionation, separation chromatographic columns, multi-collector induced coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS).

## INTRODUCCIÓN

El zinc (Zn) es un oligoelemento esencial (elemento que forma parte de procesos orgánicos y biológicos) que interviene en diversos procesos bioquímicos, incluyendo el metabolismo humano, y medioambientales (geoquímicos). Aunque el Zn era un elemento empleado ya por griegos y romanos hace más de dos mil años, su descubrimiento se atribuye al alemán Andreas Marggraf, quien lo identificó por primera vez como un metal nuevo en 1746. Su número atómico es 30, pertenece al grupo 12 y al periodo IV de la tabla periódica de los elementos. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y constituye aproximadamente un 0.02 % (en peso) de la corteza terrestre. El Zn se encuentra principalmente en minerales sulfurados como la esfalerita (ZnS), que es la mena más importante de Zn. Otros minerales que contienen Zn son la smithsonita ( $ZnCO_3$ ), la hemimorfita ( $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ ) y la willemita ( $Zn_2SiO_4$ ). El Zn se encuentra comúnmente en vetas hidrotermales, depósitos sedimentarios exhalativos (SEDEX), depósitos tipo Mississippi Valley (MVT) y depósitos de sulfuros masivos alojados en volcanes (VHMS). El Zn es moderadamente móvil en el medio ambiente, especialmente en condiciones ácidas y oxidantes. Puede ser transportado en solución como iones  $Zn^{2+}$  y diversos complejos (por ejemplo, con cloruro o sulfato). Durante la meteorización, la esfalerita y otros minerales de Zn se oxidan para formar minerales secundarios como la smithsonita y la hemimorfita.

El Zn es necesario en el metabolismo humano y lo podemos obtener en la carne roja, algunos peces y cereales. El Zn da vitalidad a pelo, piel y uñas, y a nivel hormonal es activador en la producción de insulina y de testosterona (Adrie y Bert, 2002; Maret y Sandstead, 2006).

Industrialmente el Zn es un elemento utilizado para sustituir aleaciones ferrosas y no ferrosas, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de desgaste. También se emplea en la manufactura de semiconductores, reveladores fotográficos, agentes colorantes (especialmente en la producción de pigmentos amarillos) y cerámicas. Las sales y los óxidos de Zn se emplean como catalizadores para la producción de ácido sulfúrico, en la purificación de gases y en la oxidación de etanol. Se emite a la atmósfera principalmente por dos actividades humanas: la quema de combustibles fósiles y la industria. Las fuentes antropogénicas contribuyen con dos terceras partes del Zn que es emitido a la atmósfera, específicamente en forma de óxidos. Las fuentes naturales como polvos continentales, aerosoles marinos y en menor medida, emisiones volcánicas, contribuyen con el resto del Zn en el ambiente (Adrie y Bert, 2002; Chai *et al.*, 2017).

El Zn tiende a lixiviar de los suelos en condiciones ácidas. El Zn es un micronutriente esencial, pero puede ser tóxico en concentraciones elevadas. Tanto la Comisión de Estándares de la Unión Europea como la Agencia de Protección Ambiental de los EUA (EPA por sus siglas en inglés) establecen un valor de 300 mg/kg como límite aceptable en suelos agrícolas (un valor arriba de 500 mg/kg se considera tóxico). Con respecto al agua potable, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido un valor de 3 mg/L como límite aceptable, aunque este valor se ha establecido en 1 mg/L recientemente. Para algunas especies de peces 1 mg/L puede ser tóxico (Maret y Sandstead, 2006; Roohani *et al.*, 2013, WHO, 2022a; WHO 2022b).

Factores como el pH, la materia orgánica y las condiciones redox influyen en la distribución de Zn en suelos y sedimentos. En las aguas naturales, las concentraciones de Zn suelen ser bajas (1 mg/L) pero pueden aumentar hasta decenas de mg/L debido a actividades antropogénicas como la minería, la fundición y el vertido de residuos industriales. La Tabla 1 muestra los valores máximos de concentración de Zn en suelos, agua de lagos y ríos, y agua potable establecidos por la Unión Europea, la EPA de los EUA y la OMS (Bradl, 2005).

Tabla 1. Concentración tóxica/crítica de Zn en suelo, agua en ríos, lagos y subterráneos y agua potable (OMS y EPA; Bradl, 2005).		
Medio/Matriz	Concentración tóxica/crítica	Descripción
Suelo	200 - 500 mg/kg	Tóxico para plantas y organismos del suelo (bacterias, hongos, lombrices y artrópodos).
	> 700 mg/kg	Suelo altamente contaminado
Ecosistemas de agua dulce	30 - 200 $\mu$ g/L (agudo)	Tóxico para organismos acuáticos sensibles
	30 - 60 $\mu$ g/L (crónico)	Efectos de la exposición a largo plazo
Agua potable	< 1 mg/L (1000 $\mu$ g/L)	Generalmente seguro para el consumo
	3 - 5 mg/L (3000 - 5000 $\mu$ g/L)	Límites para la salud/seguridad propuestos por la OMS y de la EPA de EUA

Las concentraciones de Zn en el petróleo, una de las principales fuentes antropogénicas de Zn en el medio ambiente, incluidos el crudo y los productos refinados, pueden variar en función de la fuente y de las condiciones de procesamiento. El Zn puede entrar en el petróleo a través de varias vías, como los procesos de formación geológica, la contaminación durante la extracción o los aditivos durante el refinado. La Tabla 2 muestra un resumen de las concentraciones típicas de Zn en petróleo crudo, diesel, aditivos y aceites lubricantes. Altas concentraciones de Zn (hasta 50 % de los elementos traza) aparecen en los depósitos de petróleo, especialmente en los que provienen de Kuwait, de Venezuela y del Golfo de México. Se estima que cerca del 21 % de Zn está presente en los derivados del petróleo, incluso después de ser procesados (Khodeir *et al.*, 2012; Hou *et al.*, 2013; Bradl, 2005). Como ejemplo mencionaremos que en 2008 se estimó que en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) el consumo promedio diario de gasolina fue de 314 mil barriles, es decir, 50 millones de litros por día, cifra que, con el pasar de los años, ha aumentado debido al incremento del parque vehicular. La ZMVM presenta características topográficas y meteorológicas que la vuelven altamente susceptible a presentar altos niveles de contaminación por Zn (Molina y Molina, 2004).

Algunos de los síntomas de intoxicación por Zn son fiebre, dolor de cabeza, náuseas, vómito y fuerte sabor metálico, entre otros. La fiebre del metal por humo es el principal efecto observado en trabajadores expuestos a humo o polvo de óxido de Zn, aparece usualmente de 3 a 10 horas después de la exposición y los síntomas persisten durante 24 a 48 hrs. La Administración Federal de Seguridad

y Salud Ocupacional de los EUA (OSHA por sus siglas en inglés) ha establecido un límite de 1 mg/m<sup>3</sup> para vapores de cloruro de Zn (ZnCl<sub>2</sub>) y 5 mg/m<sup>3</sup> para óxido de Zn (ZnO, vapores y polvo) en una jornada diaria de 8 horas, 40 horas a la semana. Esta norma significa que la concentración promedio de ZnCl<sub>2</sub> en el aire no debe exceder 1 mg/m<sup>3</sup> durante una jornada de 8 horas diarias en una semana de 40 horas. El Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional de los EUA (NIOSH por sus siglas en inglés) recomienda que la concentración de ZnO en el aire del trabajo no exceda un promedio de 1 mg/m<sup>3</sup> durante un período de 10 horas en una semana de 40 horas.

Tabla 2. Concentraciones de Zn en diferentes productos de petróleo (Bradl, 2005).		
Productos de petróleo	Concentración de Zn	Descripción
Petróleo crudo	0.1 - 10 mg/kg (ppm)	Varía según el tipo de crudo; generalmente en niveles traza
Aceites combustibles/diésel	< 0.5 mg/kg	Bajas concentraciones debido a los procesos de refinación
Aceites lubricantes	500 - 1500 mg/kg (con aditivos)	Alto cuando se añaden compuestos de Zn para propósitos antidesgaste

Por otro lado, los isótopos estables del Zn, en particular <sup>64</sup>Zn, <sup>66</sup>Zn, <sup>67</sup>Zn, <sup>68</sup>Zn y <sup>70</sup>Zn, proporcionan información valiosa sobre los ciclos geoquímicos, los procesos biogeoquímicos y los impactos antropogénicos sobre el medio ambiente. El estudio de los isótopos de Zn ha ganado cada vez más atención debido a su potencial para rastrear procesos ambientales como la contaminación por metales, las interacciones suelo-planta y el ciclo de los metales en los sistemas acuáticos. La Figura 1 muestra un aumento en publicaciones científicas sobre isótopos estables de Zn en diferentes matrices y aplicaciones (ciencias ambientales, yacimientos minerales y geoquímica médica) desde 1999 hasta la fecha (septiembre 2024).

El propósito de este artículo es presentar los fundamentos de la geoquímica de isótopos estables del Zn a nivel de divulgación. Va dirigido a lectores con conocimientos básicos de ciencias de la

Tierra y química y puede ser usado como una lectura general en cursos de educación media superior, licenciatura y posgrado. Se presenta información general del Zn, fuentes y usos, se describen los fundamentos del fraccionamiento isotópico (separación de los diferentes isótopos debido a diferentes procesos geoquímicos y bioquímicos), algunas de las aplicaciones prácticas de la isotopía estable del Zn, algunos de los métodos de laboratorio para separación de Zn de otros elementos de masas atómicas similares, el uso de estándares para la medición isotópica, los métodos analíticos modernos, la interpretación de resultados y, finalmente, algunos datos preliminares de investigaciones de isótopos de Zn en muestras medio ambientales en el Instituto de Geociencias, UNAM, Campus Juriquilla.

### Isótopos de Zn, abundancia natural y fraccionamiento

El modelo general del átomo consiste en un núcleo con protones (carga eléctrica positiva) unidos estrechamente a neutrones (sin carga eléctrica) y una nube de electrones (carga negativa) girando rápidamente alrededor del núcleo. En un átomo sin alterar, la suma de cargas positivas (protones) es igual al número de cargas negativas (electrones). Los protones y neutrones tienen la misma masa, los electrones no tienen masa, sólo carga. La suma del número de protones y neutrones define la masa atómica de un átomo. Un elemento puede tener el mismo número de protones y neutrones, o más, o menos neutrones en su núcleo. Químicamente esto no afecta porque los electrones (número atómico del elemento) son los responsables de las reacciones químicas. Sin embargo, la variación del número de neutrones en varios átomos del mismo elemento genera variación en la masa atómica del elemento. Un isótopo es un átomo del mismo elemento pero con diferente masa atómica (diferente número de neutrones).

El Zn tiene un número atómico de 30, es decir, tiene 30 protones en su núcleo y 30 electrones orbitando. Este elemento tiene cinco isótopos estables, cada uno con una abundancia natural específica: <sup>64</sup>Zn: 48.6 % (30 protones y 34 neutrones), <sup>66</sup>Zn: 27.9 % (30 protones y 36 neutrones), <sup>67</sup>Zn: 4.1 % (30 protones y 37 neutrones), <sup>68</sup>Zn: 18.8 % (30 protones y 38 neutrones), y <sup>70</sup>Zn: 0.6 % (30 protones y 40 neutrones). Estos isótopos varían en su masa atómica y muestran sutiles variaciones en los porcentajes. A la relación entre las concentraciones de dos isótopos de Zn se le llama relaciones

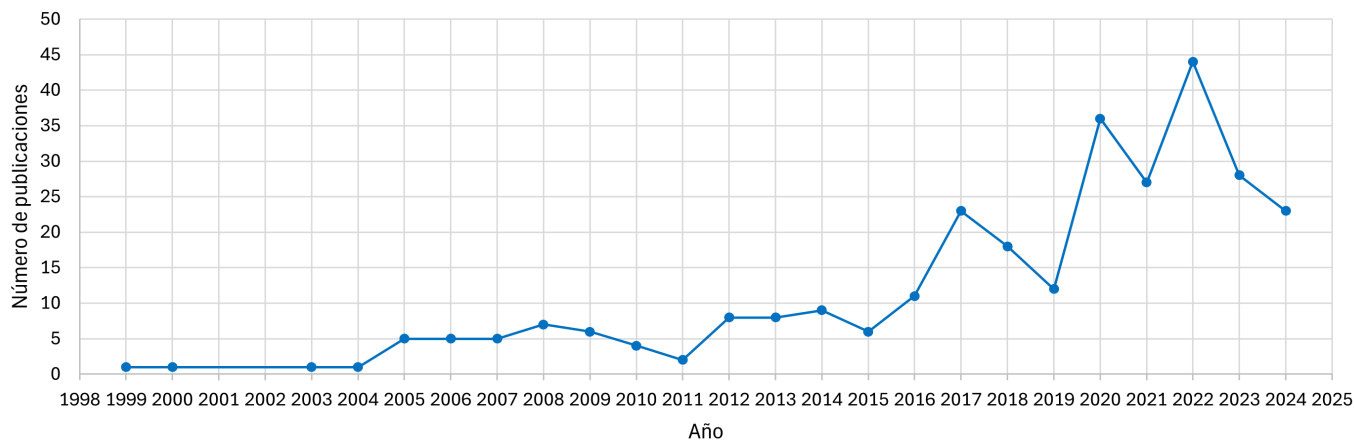


Figura 1. Número de artículos científicos sobre isótopos estables de Zn publicados por año desde 1999 hasta 2024.

isotópicas. Estas variaciones son muy pequeñas (fracciones de por ciento) por lo que estas relaciones se expresan en permil (0/00) y son debidas a diferentes procesos físico-químicos y bioquímicos. Estas variaciones pueden analizarse para comprender las fuentes y vías de Zn en el medio ambiente. El fraccionamiento de isótopos de Zn ocurre principalmente por las siguientes causas:

- 1. Entorno de enlace.** Los isótopos de Zn más ligeros tienden a formar enlaces más débiles, mientras que los isótopos más pesados forman enlaces más fuertes, causando fraccionamiento durante las reacciones, especialmente en condiciones de alta temperatura o alta presión donde la estabilidad de los enlaces es crítica.
- 2. Reacciones redox.** El Zn no sufre cambios redox en entornos biológicos típicos, ya que generalmente se encuentra en el estado de oxidación +2, pero las variaciones en los entornos de complejización pueden influir en su composición isotópica.
- 3. Procesos biológicos.** Los organismos pueden absorber preferentemente isótopos de Zn más ligeros o más pesados, dependiendo de las vías metabólicas y de los requisitos fisiológicos. Por ejemplo, las plantas y los microorganismos muestran diferentes preferencias isotópicas debido a sus mecanismos específicos de transporte y almacenamiento.
- 4. Precipitación y adsorción mineral.** Durante la formación de minerales y la adsorción en superficies, como óxidos y arcillas, puede producirse un fraccionamiento isotópico a medida que los isótopos de Zn interactúan con diferentes fases sólidas, lo que a menudo da lugar a la incorporación preferente de determinados isótopos en minerales específicos.
- 5. Efectos de la temperatura.** La temperatura influye en el fraccionamiento isotópico del Zn. Los procesos a alta temperatura suelen causar menos fraccionamiento que los procesos biológicos y químicos a baja temperatura, que son más selectivos en el uso de isótopos.

Estos factores dan lugar a variaciones detectables en las composiciones isotópicas del Zn que pueden utilizarse para rastrear vías geoquímicas y biológicas.

#### Aplicaciones de los isótopos de Zn en los estudios medioambientales

##### *Rastreo de fuentes de contaminación*

Los isótopos de Zn permiten diferenciar entre fuentes naturales y antropogénicas de Zn en el medio ambiente. Actividades industriales como la minería, la fundición y el uso de Zn en fertilizantes y pesticidas introducen firmas de Zn isotópicamente distintas. Las relaciones isotópicas de Zn en suelos y sedimentos contaminados pueden utilizarse para rastrear la fuente, distinguiendo entre las emisiones procedentes de operaciones mineras y las procedentes de actividades urbanas o agrícolas.

##### *Interacciones suelo-planta*

El estudio de los isótopos del Zn permite comprender mejor las interacciones suelo-planta. El fraccionamiento se produce cuando el Zn pasa del suelo a las raíces y brotes de las plantas. Las plantas suelen presentar composiciones isotópicas más ligeras que los suelos debido a la absorción preferente de isótopos más ligeros. Esta información puede utilizarse para mejorar la comprensión del ciclo de nutrientes y la biodisponibilidad en diferentes tipos de suelo.

#### *Ciclo biogeoquímico en sistemas acuáticos*

Los isótopos de Zn son valiosos para entender el ciclo del Zn en ambientes marinos y de agua dulce. Las variaciones isotópicas pueden indicar fuentes de entrada de Zn, como el transporte fluvial, la deposición atmosférica o los respiraderos hidrotermales, así como procesos como la adsorción en sedimentos o la absorción biológica por organismos acuáticos. Por ejemplo, los isótopos de Zn más ligeros suelen enriquecerse en las formas disueltas, mientras que los más pesados se asocian a las partículas. Algunas de las funciones biológicas del Zn son: 1) enzimáticas (más de 300 enzimas, incluyendo ADN), 2) estructurales en proteínas (esenciales en ligaduras del ADN), 3) genéticas, 4) antioxidantes, 5) metabólicas, entre otras.

#### *Remediación medioambiental*

Los isótopos de Zn pueden utilizarse para controlar la eficacia de los esfuerzos de remediación en lugares contaminados. El análisis isotópico ayuda a evaluar la movilidad del Zn en suelos y sedimentos y el impacto de las técnicas de remediación, como la fitorremediación o la estabilización química. Los cambios en la composición isotópica pueden indicar el éxito de los procesos de eliminación o estabilización de contaminantes.

#### **Métodos de laboratorio para medir el fraccionamiento isotópico del Zn**

##### *Métodos de digestión*

La digestión de la muestra es un paso esencial en su preparación, pues permite liberar el Zn de su matriz original para poder analizarlo correctamente en solución. Básicamente el Zn en su matriz sólida (roca, mineral, suelo, sedimento, materia orgánica) tiene que disolverse en ácidos (HNO<sub>3</sub>-HCl; EPA, 1996) para liberarlo de los compuestos. Si la matriz de la muestra es líquida (agua, por ejemplo), simplemente se diluye y acidificada con HNO<sub>3</sub> para preservar los elementos traza. Los métodos analíticos modernos incluyen el uso de espectrometría óptica de emisión acoplada a plasma inducido (ICP-OES por sus siglas en inglés) y espectrometría de masas acoplada a plasma inducido (ICP-MS por sus siglas en inglés). Estos métodos analíticos permiten la cuantificación de múltiples elementos a la vez. Sin embargo, para los análisis de isótopos estables es necesario aplicar métodos de separación de Zn de otros elementos que pueden causar interferencias de masa en el análisis isotópico.

##### *Métodos de separación*

El Zn en solución tiene que separarse de otros elementos con masa atómica similar (como el Cu y el Fe) con el fin de evitar interferencias en la medición de masas atómicas y garantizar la pureza isotópica antes del análisis por espectrometría de masas. Uno de los métodos más utilizados es la cromatografía de intercambio aniónico con ácido clorhídrico (HCl). Esta técnica aprovecha la afinidad variable de los complejos metal-cloruro por la resina a distintas concentraciones de ácido, lo que permite separar eficazmente el Zn de otros elementos como el Cu y el Fe en una sola elución en columna. La especiación del Zn en diferentes concentraciones de HCl controla su comportamiento durante la elución, lo que hace que este método sea eficiente y preciso para aislar el Zn de matrices complejas como las aguas naturales (Cloquet *et al.*, 2007; Borrok *et al.*, 2007).



Algunas de las ventajas de este método son su alta eficiencia de separación, su facilidad de escalabilidad y su compatibilidad con diferentes matrices de muestra. Un desafío que presenta es que requiere un cuidadoso control del pH y de los componentes de la matriz para evitar la contaminación o la interferencia de otros metales (por ejemplo, Cu y Fe). Esta técnica se ha implementado en el Laboratorio de Estudios Isotópicos (LEI) del Instituto de Geociencias de la UNAM, Campus Juriquilla. La Figura 2 muestra, de manera esquemática, los diferentes pasos para separar Cu, Fe y Zn en columnas cromatográficas de intercambio iónico. Todo este trabajo se realiza en el Cuarto Ultralimpio del Instituto de Geociencias de la UNAM, Campus Juriquilla. Se utiliza HCl de alta pureza (destilado en laboratorio varias veces) y material de plástico de alta densidad cuidadosamente lavado. En resumen, la columna cromatográfica con resina se acondiciona primero con HCl a 10M; como segundo paso, se carga la muestra líquida obtenida de la digestión ácida previamente descrita; se agrega más HCl a 10M; después se agrega HCl a 5M y se eluye el Cu; el siguiente paso es agregar HCl a 1M para eluir el Fe y finalmente se agrega agua desionizada para eluir el Zn. Todos los eluyentes se analizan para determinar el grado de separación y recuperación (Borrok *et al.*, 2007).

**Uso de soluciones estándar para mediciones del fraccionamiento isotópico del Zn**

Los materiales estándar se emplean para calibrar y validar la exactitud de las mediciones así como para corregir posibles sesgos de masa del instrumento (Chen *et al.*, 2016; Druce *et al.*, 2020). Estos materiales generalmente son desarrollados por agencias e institutos internacionales especializados en materiales. En el caso del Zn existen diversos estándares reconocidos como el NIST SRM 682 y 683, certificado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés), y el IRMM-3702, certificado por el Instituto de Materiales de Referencia y Medición (IRMM, por sus siglas en inglés), y el JMC 3-0749 Lyon Zn, desarrollado por Johnson Matthey Co. (JMC). Este último es un estándar altamente puro, utilizado en estudios de fraccionamiento isotópico de Zn en sistemas biológicos y geológicos para el rastreo de procesos naturales y antropogénicos. Existen otros materiales de referencia y estándares, pero los mencionados anteriormente son los más comúnmente utilizados. La Figura 3 muestra la gráfica de la Figura 1 (número de artículos sobre isótopos estables de Zn desde 1999 y hasta 2024) combinada con el uso de los diferentes materiales estándares. Se

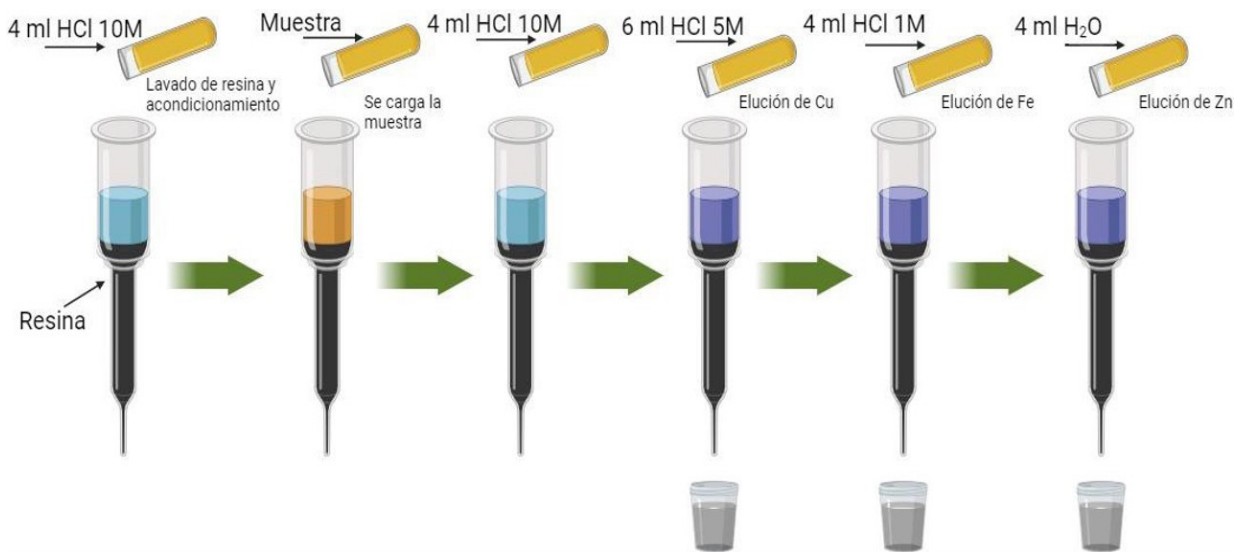


Figura 2. Secuencia esquemática de los pasos a seguir en la separación de Zn, Cu y Fe en columnas cromatográficas (Borrok *et al.*, 2007).

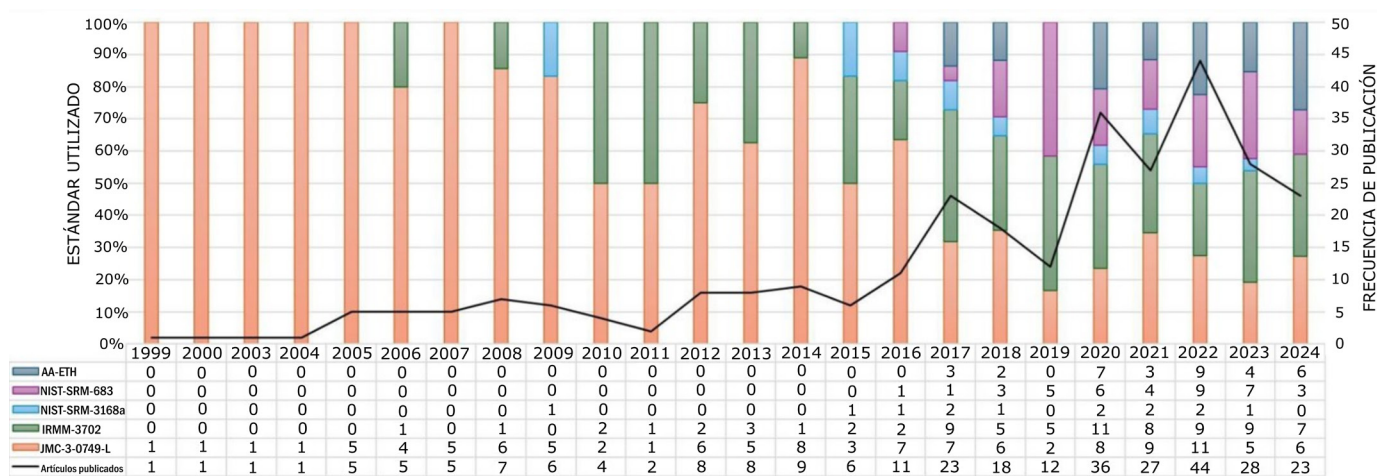


Figura 3. Gráfica que muestra en las barras el uso de diferentes estándares de isótopos estables de Zn desde 1999 y hasta 2024. La línea negra indica el número de artículos científicos publicados en el mismo periodo (Figura 1).

aprecia que el JMC Lyon (JMC-3-0749-L) fue el único que se usó de 1999 hasta 2005 y fue el más popular hasta el 2014. De 2015 a 2024 se han utilizado otros materiales estándares.

### Métodos analíticos para la medición de isótopos de Zn

La medición de los isótopos estables del Zn se basa en métodos analíticos de alta precisión que suelen emplear técnicas de espectrometría de masas con multicolelector. Con estos métodos se obtiene la precisión necesaria para distinguir variaciones sutiles en las proporciones de isótopos de Zn, que pueden servir de base para estudios sobre procesos biológicos, geológicos y medioambientales. A continuación se presenta un resumen de las principales técnicas analíticas.

#### Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo multicolelector

La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo multicolelector (MC-ICP-MS por sus siglas en inglés) es el método más utilizado para medir los isótopos estables del Zn debido a su gran precisión y a su capacidad para manejar matrices complejas. La muestra se ioniza en un plasma a alta temperatura y la composición isotópica se mide utilizando múltiples detectores, lo que permite la detección simultánea de diferentes isótopos.

- **Ventajas:** Alta precisión, capacidad de medir múltiples isótopos simultáneamente y excelente sensibilidad a muestras de baja concentración.
- **Desafíos:** requiere una cuidadosa separación de la matriz para evitar interferencias de otros elementos (como Fe y Cu) y una calibración minuciosa con estándares de Zn (Albarède, 2004). Esta técnica se usa en el LEI del Instituto de Geociencias, UNAM. La Figura 4 muestra los principales componentes del MC-ICP-MS, sobresalen la fuente de iones en el plasma inducido, el imán (separador) principal, los colimadores (filtros), el detector de señal (voltaje) y el proceso de señales en un ordenador.

#### Espectrometría de masas por ionización térmica

La espectrometría de masas por ionización térmica (TIMS por sus siglas en inglés) es otro método muy preciso para medir las relaciones isotópicas del Zn. La muestra se ioniza por calentamiento en un

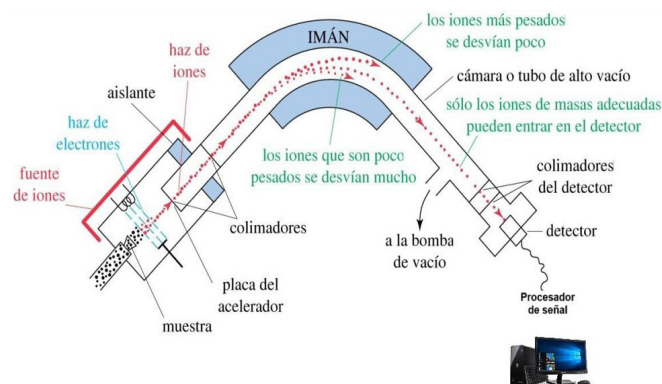


Figura 4. Diagrama esquemático de los principales componentes del MC-ICP-MS: fuente de iones en el plasma inducido, el imán (separador) principal, colimadores (filtros), detector de señal (voltaje) y el proceso de señales en un ordenador. Esta técnica se usa en el Laboratorio de Estudios Isotópicos (LEI) del Instituto de Geociencias, UNAM.

filamento, y la composición isotópica se mide con alta precisión.

TIMS se utiliza con menos frecuencia que MC-ICP-MS para el análisis de isótopos de Zn ya que requiere una purificación química más rigurosa de las muestras para garantizar resultados precisos.

- **Ventajas:** alta precisión, especialmente para muestras pequeñas.
- **Desafíos:** requiere una amplia separación química para eliminar los elementos de la matriz y puede requerir más tiempo en comparación con MC-ICP-MS.

#### Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)

La espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) se emplea cuando se necesitan mediciones espacialmente resueltas de isótopos de Zn. Consiste en bombardear la muestra con un haz de iones focalizado y recoger los iones secundarios para el análisis isotópico. SIMS es ideal para estudios a microescala, como la medición de variaciones isotópicas dentro de granos minerales o tejidos biológicos.

- **Ventajas:** alta resolución espacial, útil para mediciones *in situ*.
- **Desafíos:** menor precisión en comparación con MC-ICP-MS o TIMS y requiere instrumentación especializada.

#### Ablación por láser MC-ICP-MS

Esta técnica combina la ablación por láser con MC-ICP-MS, permitiendo el análisis directo de muestras sólidas sin necesidad de disolución. El láser abla la superficie de la muestra y el material vaporizado es transportado al plasma para su análisis isotópico. Este método es útil para estudiar la composición isotópica de materiales sólidos, como las muestras geológicas.

- **Ventajas:** mínima preparación de la muestra, capaz de analizar muestras sólidas directamente.
- **Desafíos:** menor precisión comparado con MC-ICP-MS basado en solución y problemas potenciales con el fraccionamiento durante la ablación.

Lo que miden todos estos instrumentos es la relación entre las concentraciones (señal voltaje en los instrumentos) principalmente del  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$  y  $^{68}\text{Zn}$  de las muestras preparadas y soluciones estándar. Se miden las relaciones  $^{66}/^{64}\text{Zn}$  y  $^{68}/^{64}\text{Zn}$ , las cuales deben ser del doble porque el fraccionamiento del Zn es dependiente de masa, es decir que la relación  $68/64$  es dos veces la del  $66/64$ . Como se mencionó anteriormente, las variaciones de masas en diferentes muestras son de partes por mil expresadas como 0/00 (permil). Una de las técnicas más usadas para determinar el fraccionamiento es analizar soluciones en la secuencia "solución estándar-muestra-solución estándar": los resultados de las mediciones estándar se promedian y se usan en la Ecuación 1, el resultado se conoce como el valor " $\delta^{66/64}\text{Zn}$ ". El estándar debe de tener un valor de  $\delta^{66/64}\text{Zn} = 0$ , o con una variación de 0.1 0/00 (error instrumental). Esta técnica se conoce comúnmente como *bracketing*. Todos los resultados de las muestras y los estándares se utilizan para calcular el fraccionamiento isotópico entre el  $^{66}\text{Zn}$  y  $^{64}\text{Zn}$  ( $\delta^{66/64}\text{Zn}$ ) mediante la siguiente ecuación:

$$\delta^{66}\text{Zn} = \left[ \frac{\left( \frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{sample}}}{\left( \frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{JMC-ave}}} - 1 \right] \times 1000. \quad \text{Ec. 1}$$

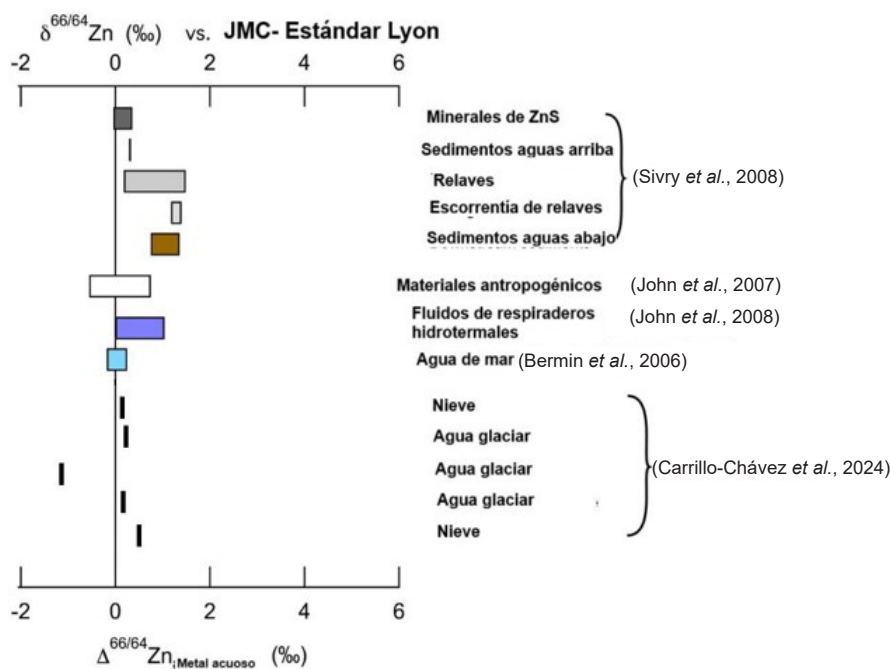


Figura 5. Se muestra una comparación del rango de  $\delta^{66/64}\text{Zn}$  para materiales naturales y antropogénicos y los primeros datos preliminares publicados ( $\delta^{66/64}\text{Zn}$ ) para hielo, nieve y agua de glaciares de alta montaña en México y Perú. El fraccionamiento de  $\delta^{66/64}\text{Zn}$  en estos países parece estar relacionado principalmente con fuentes naturales (polvo atmosférico). La muestra con valores negativos de  $\delta^{66/64}\text{Zn}$  parece estar relacionada con una fuente antropogénica, posiblemente micropartículas procedentes de la combustión de hidrocarburos (Bermin *et al.*, 2006; John *et al.*, 2007, 2008; Sivry *et al.*, 2008; Black *et al.*, 2011; Calvo-Ramos *et al.*, 2023; Carrillo-Chávez *et al.*, 2024).

En términos generales, los valores de  $\delta^{66/64}\text{Zn} > 0$  (positivos) son de fuentes naturales y los valores de  $\delta^{66/64}\text{Zn} < 0$  (negativos) son de fuentes antropogénicas (Figura 5).

### Resultados preliminares de mediciones isotópicas de Zn en proyectos del Instituto de Geociencias-UNAM

La Figura 5 muestra una comparación de la composición isotópica (rango de  $\delta^{66/64}\text{Zn}$ ) para materiales naturales y antropogénicos ZnS (mineral de esfalerita, natural), Zn en sedimentos de relaves mineros (Zn natural afectado por actividades mineras), Zn en materiales antropogénicos (industriales y quema de hidrocarburos), Zn en fluidos de respiraderos hidrotermales (Zn natural), Zn en agua de mar (Zn natural principalmente) y los primeros datos preliminares publicados ( $\delta^{66/64}\text{Zn}$ ) para hielo, nieve y agua de glaciares de alta montaña en México y Perú (Bermin *et al.*, 2006; John *et al.*, 2007, 2008; Sivry *et al.*, 2008; Black *et al.*, 2011; Calvo-Ramos *et al.*, 2023; Carrillo-Chávez *et al.*, 2024). El fraccionamiento isotópico ( $\delta^{66/64}\text{Zn}$ ) para las muestras de alta montaña de México y Perú parece estar relacionado con fuentes naturales (polvo atmosférico). Sin embargo, algunas de las muestras presentan valores negativos de  $\delta^{66/64}\text{Zn}$ , lo cual indicaría una posible fuente antropogénica (posibles micropartículas procedentes de la combustión de hidrocarburos). A la fecha se están preparando muestras de diferentes matrices (ambientales, naturales y biológicas) en el LEI Geociencias UNAM y procesando más datos de  $\delta^{66/64}\text{Zn}$  para su análisis y publicación. Las primeras mediciones de  $\delta^{66/64}\text{Zn}$  de muestras de proyectos UNAM se han realizado en el laboratorio de estudios isotópicos del Servicio Geológico de los EUA (USGS por sus siglas en inglés) en Denver, Colorado. Se espera que en breve se tenga la capacidad analítica de medir fraccionamiento isotópico de Zn en diferentes matrices (ambientales, naturales y biológicas) en el LEI del Instituto de Geociencias de la UNAM, Campus Juriquilla, como apoyo a

para problemas de contaminación, explotación de yacimientos minerales y en el campo relativamente nuevo de la geoquímica médica.

## CONCLUSIONES

La geoquímica de isótopos estables de Zn es una compleja interacción de la mineralogía, las condiciones ambientales y las actividades humanas. La movilidad del Zn y su comportamiento en distintos entornos geológicos lo convierten en un elemento importante para la exploración, la vigilancia medioambiental y la comprensión de los procesos geoquímicos de la Tierra. El estudio progresivo de la geoquímica de isótopos estables de Zn no solo ayuda en la gestión de los recursos, sino que también contribuye a mitigar los impactos medioambientales asociados a su extracción y uso, garantizando que este valioso metal pueda utilizarse de forma sostenible.

Por otro lado, el Zn es un oligoelemento vital que influye en una amplia gama de funciones biológicas, desde la catálisis enzimática hasta la expresión génica y la defensa inmunitaria. Sus propiedades bioquímicas únicas lo hacen indispensable para mantener la estructura y la función celulares. Comprender la bioquímica de los isótopos estables de Zn es crucial para apreciar su papel en la salud, en algunas enfermedades y para desarrollar estrategias de gestión de las afecciones relacionadas con el desequilibrio de Zn.

La medición precisa de las proporciones de los diferentes isótopos estables de Zn se logra mediante técnicas como la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente con multicolector (MC-ICP-MS). Este método permite realizar análisis isotópicos de alta precisión y puede detectar pequeñas variaciones en las composiciones isotópicas del Zn. Las muestras suelen prepararse mediante digestión,

purificación y separación para eliminar los elementos de la matriz que puedan interferir en las mediciones isotópicas. Estos métodos de preparación, separación y analíticos son cruciales para las aplicaciones en geoquímica, biología y ciencias medioambientales, donde los isótopos de Zn pueden proporcionar información valiosa sobre el ciclo de los metales traza, el uso de nutrientes y las fuentes de contaminación.

El Instituto de Geociencias de la UNAM participa activamente en investigaciones de frontera sobre geoquímica isotópica de Zn y otros metales como apoyo en diferentes aplicaciones ambientales, exploración minera y de geoquímica médica.

## AGRADECIMIENTOS

Este artículo y el trabajo actual sobre geoquímica isotópica de Zn, Cu y Fe han sido posibles gracias a los recursos del Proyecto UNAM-PAPIIT IN 110421 (2021-2023) "Concentraciones y fraccionamiento isotópico de Zn y Hg en agua de lluvia y hielo glaciar de alta montaña: procesos geoquímicos, fuentes y trayectorias de metales en el centro de México" y al Proyecto CONAHcyT CBF2023-2024-1068 "Geoquímica isotópica estable de metales pesados (Zn, Cu, Hg): aplicaciones ambientales, exploración minera y ciencias de la salud (geoquímica médica). Agradecemos a los M. en C. Mike Pribil y Danny Rutherford por su valioso apoyo para medir variaciones de isótopos estables de Zn en el laboratorio de estudios isotópicos del USGS, Denver, Colorado. Finalmente se agradece a los revisores de la revista Enseñanza y Comunicación de las Geociencias por sus valiosos comentarios para mejorar y enriquecer este artículo.

## REFERENCIAS

- Adrie, V. y Bert, H. (2002). Sources of Cd, Cu, Pb and Zn in biowaste. *Science of the Total Environment*, 300, 87-98. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01103-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01103-2).
- Albarède, F. (2004). The stable isotope geochemistry of copper and zinc. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55 (1), 409-427. <https://doi.org/10.2138/gsrms.55.1.409>
- Black, J.R., Kavner, A. y Schauble, E.A. (2011). Calculation of equilibrium stable isotope partition function ratios for aqueous zinc complexes and metallic zinc: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(3), 769-783.
- Borrok, D.M., Wanty, R.B., Ridley, W.I., Wolf, R., Lamothe, P.J., y Adams, M. (2007). Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement. *Chemical Geology*, 242 (3-4), 400-414.
- Bradl, H. (Ed.). (2005). *Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation*. Elsevier.
- Calvo-Ramos, D., Pribil, M., García, R., Muñoz-Torres, C. y Carrillo-Chávez, A. (2023). Isótopos estables de zinc y su uso como trazadores en el medio ambiente de nieve de alta montaña en México (Iztaccíhuatl y Pico de Orizaba) en Libro de Resúmenes. Convención Geológica Nacional. Sociedad Geológica Mexicana.
- Carrillo-Chávez, A., Delgado-Granados H., Vázquez-Selem, L., Ontiveros-González, G., Cortés-Ramos, J., Soto V., Muñoz-Torres, C. y Calvo-Ramos D. K. (2024). Glaciological studies in Mexico, 60 years of academic work: A summary. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 41(1), 53-65. <https://doi.org/10.22201/cgeo.20072902e.2024.1.1706>.
- Chai, L., Li, H., Yang, Z., Min, X., Liao, Q., Liu, Y., Men, S., Yan, Y., y Xu, J. (2017). Heavy metals and metalloids in the surface sediments of the Xiangjiang River, Hunan, China: distribution, contamination, and ecological risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 874-885. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7872-x>
- Chen, S., Liu, Y., Hu, J., Zhang, Z., Hou, Z., Huang, F., y Yu, H. (2016). Zinc isotopic compositions of NIST SRM 683 and whole-rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3), 417-432. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00377.x>
- Cloquet, C., Carignan, J., Lehmann, M. y Vanhaecke, F. (2007). Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390:451-463, DOI: 10.1007/s00216-007-1635
- Druce, M., Stirling, C. H., y Rolison, J. M. (2020). High-precision zinc isotopic measurement of certified reference materials relevant to the environmental, Earth, planetary and biomedical sciences. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(4), 711-732. <https://doi.org/10.1111/ggr.12341>
- Environmental Protection Agency (1996). Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges and soils, Revision 2. <https://www.epa.gov/esam/epa-method-3050b-acid-digestion-sediments-sludges-and-soils>.
- Hou, D., He, J., Lü, C., Ren, L., Fan, Q., Wang, J., y Xie, Z. (2013). Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 93, 135-144. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.03.012>.
- John, S.G., Park, J.G., Zhang, Z., y Boyle, E.A., (2007). The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc. *Chemical Geology*, 245, 61-69.
- John, S.G., Rouxel, O.J., Craddock, P.R., Engwall, A.M. y Boyle, E.A., (2008). Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys. *Earth and Planetary Science Letters*, 269, 17-28.
- Khodeir, M., Shamy M., Alghamdi M., Zhong M., Sun H., Costa M., Chen L. y Maciejczyk P. (2012). Source apportionment and elemental composition of PM2.5 and PM10 in Jeddah City, Saudi Arabia. *Atmospheric Pollution Research*, 3(3), 331-340. <https://doi.org/10.5094/apr.2012.037>.
- Maret, W. y Sandstead, H. H. (2006). Zinc requirements and the risks and benefits of zinc supplementation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 20(1), 3-18. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2006.01.006>
- Molina, M. J. y Molina, L. T. (2004). Megacities and atmospheric pollution. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54(6), 644-680. <https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470936>.
- Roohani, N., Hurrell, R., Kelishadi, R., y Schulin, R. (2013). Zinc and its importance for human health: an integrative review. *Journal of Research in Medical Sciences*, 18, 144-157. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3724376/>
- Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J.E., Audry S., Schafer, J., Viers, J., Blanc, G., Freyrier, R. y Dupre, B., (2008). Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system. *Chemical Geology*, 255, 295-304.
- World Health Organization (2022a). Zinc fact sheet for consumers. National Institutes of Health, Office of Dietary Supplements. [https://doi.org/10.4324/9780203426968\\_chapter\\_1](https://doi.org/10.4324/9780203426968_chapter_1)
- World Health Organization (2022b). Zinc fact sheet for health professionals. National Institute of Health, Office of Dietary Supplements. <https://ods.od.nih.gov/factsheets/ZincHealthProfessional/>

Manuscrito recibido: 19 de septiembre de 2024

Manuscrito corregido recibido: 8 de noviembre de 2024

Manuscrito aceptado: 29 de noviembre de 2024