



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO BIO-GEOQUÍMICO DEL MERCURIO, PRESENTE EN SUELOS DE
ORIGEN MINERO EN SAN JOAQUÍN, QUERÉTARO.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA:

SANDRA GABRIELA MARTÍNEZ NICOLÁS

MÉXICO, D.F.

AÑO 2013





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: IRMA CRUZ GAVILÁN GARCÍA

VOCAL: Profesor: GLORIA GARCÍA RAMÍREZ

SECRETARIO: Profesor: JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO

1er. SUPLENTE: Profesor: LUZ MARÍA LAZCANO ARRIOLA

2° SUPLENTE: Profesor: SERGIO ADRIÁN GARCÍA GONZÁLEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

EDIFICIO A, LABORATORIO 2D-ANEXO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

Dra. IRMA CRUZ GAVILÁN GARCÍA

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. ELVIRA SANTOS SANTOS

SUSTENTANTE:

SANDRA GABRIELA MARTÍNEZ NICOLÁS

| Índice | Página |
|--|---------------|
| Introducción | i |
| 1. Antecedentes | 1 |
| 1.1. Historia de la minería en San Joaquín y descripción de la zona de estudio | 3 |
| 1.2. Química del suelo | 4 |
| 1.3. Usos de mercurio | 6 |
| 1.4. Propiedades físicas y químicas del mercurio y sus derivados | 8 |
| 1.5. Toxicidad del mercurio y población en riesgo | 9 |
| 1.6. Impactos ecológicos del mercurio | 13 |
| 2. Principios básicos de la técnica y de los métodos experimentales | 17 |
| 2.1. Técnica instrumental: Espectrofotometría de Absorción Atómica | 17 |
| 2.1.1. Instrumentación | 18 |
| 2.1.2. Espectrofotometría de Absorción Atómica por Vapor Frío | 21 |
| 2.2. Determinación de mercurio total en muestras de suelo | 22 |
| 2.3. Especiación química secuencial | 23 |
| 3. Desarrollo experimental | 27 |
| 3.1. Plan de muestreo de suelos contaminados | 27 |
| 3.2. Preparación de la muestra | 36 |
| 3.3. Determinación de límites de detección y cuantificación para mercurio | 38 |
| 3.4. Determinación de la concentración de mercurio total | 39 |
| 3.5. Especiación química secuencial | 40 |

| | |
|---|----|
| 4. Resultados y discusión | 43 |
| 4.1. Muestreo de suelos contaminados | 43 |
| 4.2. Determinación de la confiabilidad del análisis de mercurio | 43 |
| 4.3. Determinación de la concentración de mercurio total | 44 |
| 4.4. Especiación química secuencial | 48 |
| | |
| Conclusiones y recomendaciones | 57 |
| | |
| Bibliografía | 59 |

INTRODUCCIÓN

El distrito minero de San Joaquín, Querétaro, ha sido una zona importante de producción de mercurio durante distintas épocas; se tienen indicios de minería incipiente durante el periodo prehispánico evidenciada por socavones localizados al fondo de la barranca cercana a la zona arqueológica de Ranas. El mineral de mercurio que se explotaba como cinabrio (HgS), fue utilizado como pigmento y como ofrenda en algunos rituales (Cuapio, et al, 2004).

En la Sierra Gorda la presencia del cinabrio y azogue (Hg metálico) propició que sus habitantes desarrollaran técnicas para su extracción. A partir de 1930 y especialmente en las décadas 50 y 60 del siglo pasado, cuando se presenta una bonanza en la producción primaria de mercurio. A pesar de la inactividad de las minas en esta región, en las zonas cercanas se pueden encontrar concentración altas de mercurio (Langenscheidt, 2006).

En este sentido es de suma importancia la determinación del mercurio en estas matrices, sea en suelos y sedimentos, en aire ambiente o incluso en seres vivos, formulando una visión integral de tiempo y espacio, considerando la cuenca hidrológica como unidad de estudio. De esta visión integral se derivan diferentes planteamientos tales como identificación de fuentes de contaminación e impactos en el medio ambiente y salud pública, así como la evaluación de los riesgos que significa la presencia de mercurio en las diferentes matrices ambientales, para proponer finalmente algunas medidas de protección ambiental y propuestas de rehabilitación del medio ambiente.

El objetivo principal de éste trabajo es determinar la concentración total y especies presentes de mercurio con el fin de aportar elementos para la evaluación de riesgo, tomando como base el nivel de concentración presentada en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, en la zona de Joaquín, Querétaro.

Ésta tesis consta de cuatro capítulos; en el primero, se aborda la historia del mercurio en México principalmente en la zona de estudio, San Joaquín. También se describen los usos, las propiedades físicas, químicas y toxicológicas del mercurio para entender su papel como contaminante, además de los límites permitidos por diferentes organismos internacionales para el mercurio.

En el capítulo dos, de la técnica instrumental se lleva a cabo la revisión del fundamento, las partes del equipo de la Espectrofotometría de Absorción Atómica y particularmente de la técnica de Vapor Frío. Así mismo, se describe brevemente la preparación de las muestras para absorción atómica por medio de digestiones ácidas para el respectivo análisis. En éste mismo, se desarrolla la metodología a emplear para llevar a cabo la especiación química del mercurio en las muestras que sobrepasen el límite establecido por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

En el capítulo tres, de desarrollo experimental se hace la descripción de cada una de las actividades realizadas; muestreo de la zona de estudio, el tratamiento de la muestra, el análisis de la muestra, la especiación química del mercurio realizada y sus modificaciones y su respectivo análisis.

Los resultados y su análisis se describen en el capítulo cuarto, presentándose la información obtenida del análisis de la concentración de mercurio total en las muestras, así como la especiación química realizada. Cabe señalar que también se realizó el análisis complementario de las concentraciones totales de As, Pb, Cr y Ag.

Finalmente se presentan las conclusiones, recomendaciones y las aportaciones de éste trabajo, donde se plantea los posibles riesgos para la población que habita la zona de estudio.

Cabe señalar que este trabajo formo parte del Proyecto CONACYT 000108113 con título "Evaluación del grado de contaminación por mercurio en suelos, sedimentos y especies vulnerables de la zona de San Joaquín, Querétaro".

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

Se han identificado dos momentos históricos de mercurio en México; la primera, como colonia española, cuando los conquistadores trajeron miles de toneladas de mercurio de la mina de Almadén en España para utilizarlo en la extracción de oro y plata; la segunda, la de México como país en desarrollo, cuando la demanda mundial de mercurio era considerable y se tuvo la capacidad suficiente para beneficiar este metal.

La historia de la plata y el oro se entreteje con la del mercurio: importantes fuentes de mercurio se importaron de la mina de Almadén en España para extraer los metales preciosos, utilizando el proceso de amalgamación en la actividad minera. De 1556 a 1710 la corona española abasteció de Hg a sus minas mexicanas de plata en Zacatecas, Guanajuato, San Luis Potosí, Pachuca y otros lugares de México (Tabla 1.1). También se hicieron intentos para extraerlo de las minas mexicanas, pero fracasaron porque la corona española, con la intención de controlar la extracción de plata y por problemas tecnológicos en las minas, no permitió la producción eficiente de mercurio. Por este motivo, España importaba de Perú el Hg que se utilizaba en las minas de plata mexicanas. (Castro, 2011)

Tabla 1.1. Importación de mercurio de Europa a México de 1556-1710

| Periodo | Cantidad importada | |
|--|--------------------|---------------|
| | Quintales* | Toneladas |
| 1556-1645 | 252 970 | 11 499 |
| 1646-1650 | 11 258 | 511 |
| 1651-1700 | 97 805 | 4 446 |
| 1701-1710 | 29 154 | 1 325 |
| 1572-1700 (Procedentes de Perú) | 44 000 | 2 000 |
| Total | 435 187 | 19 781 |
| *Una tonelada equivale a 22 quintales. Tabla elaborada a partir de Lang, 1977 | | |

Después de la Guerra de Independencia de 1810 la actividad minera disminuyó drásticamente, principalmente por los costos de producción, y los pequeños empresarios recurrieron cada vez más a un proceso diferente, denominado cianuración en el que se usaba cianuro para extraer oro, plata y mercurio de jales o relaves mineros, el cual era más eficiente (Castro, 2011).

Los minerales de mercurio se encuentran localizados principalmente en las siguientes entidades federativas (en particular en el noroeste y centroeste del territorio): Aguascalientes, Chihuahua, Coahuila, Durango, Guanajuato, Hidalgo, México, Morelos, Nuevo León, Querétaro, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Tamaulipas, Tlaxcala y Zacatecas, ubicándose los principales yacimientos en los estados de: San Luis Potosí, Zacatecas, Querétaro, Guanajuato y Guerrero, los cuales se resaltan en la Figura 1.1. (Consejo de Recursos Minerales, 2002).



Figura 1.1. Distribución de minas dentro del territorio mexicano.
Fuente: ProveedoresdeMineria.com

Según información del Consejo de Recursos Minerales (COREMI), desde 1994 no se ha reportado oficialmente extracción primaria de mercurio en México. Las actividades se suspendieron por la caída en los precios del Hg resultantes de la decreciente demanda del metal.

Durante la década de 1990, publicó monografías correspondientes a ocho estados e informó de la existencia de 83 minas de mercurio. El estado de Querétaro tiene una posible reserva de 11,750 toneladas de mercurio (Castro, 2011). Es importante confirmar que de todas las minas que contienen estas reservas, sea posible la recuperación del metal.

Sin embargo, el Servicio Geológico Mexicano (SGM) presenta información sobre la posibilidad de que tres minas estén produciendo mercurio de manera intermitente, aun cuando no se cuenta con datos disponibles de los volúmenes de producción. Estas minas están ubicadas en el municipio de Peña Miller, en el estado de Querétaro (SGM, 2007).

1.1. Historia de la minería en San Joaquín y descripción de la zona de estudio

El distrito minero de San Joaquín, Querétaro, ha sido una zona importante de producción de mercurio durante distintas épocas; se tienen indicios de minería incipiente durante el periodo prehispánico evidenciada por socavones localizados al fondo de la barranca cercana a la zona arqueológica de Ranas, los cuales se atribuyen a la cultura chichimeca serrana que fundó este asentamiento. El mineral de mercurio que se explotaba como cinabrio (HgS), fue utilizado como pigmento y como ofrenda en algunos rituales (Cuapio, 2004)

En la Sierra Gorda la presencia del cinabrio y azogue (Hg metálico) propició que sus habitantes desarrollaran técnicas para su extracción. En la zona de San Joaquín, existen yacimientos de mercurio (Tabla 1.2) de origen natural asociados a otros metales potencialmente tóxicos como As, Cd, Pb, Cr, Sb, Cu, Ni y Zn. Si bien se ha registrado actividades relacionadas con la explotación y manejo del cinabrio desde el siglo IV de nuestra era, es a partir de 1930 y especialmente en las décadas 50 y 60 del siglo pasado, cuando se presenta una bonanza en la producción primaria de mercurio, convirtiéndose en el primer productor de mercurio a nivel nacional (Langenscheidt, 2006)

Tabla 1.2. Región minera San Joaquín.

| Mineralización | Tipo de yacimiento | Minas importantes | Distritos mineros importantes |
|--|--|---|---|
| Ag, Pb, Zn, Cu, Au, Hg | Chimeneas, roca metamórfica, mantos, diseminados | La Negra, El Alacrán, Santo Entierro, San Juan Nepomuceno, Las Calabacillas, Maravillas | Maconí, Santo Entierro, San Juan Nepomuceno, Calabacillas |
| Fuente: Panorama Minero del Estado de Querétaro, SE 2008; www.sgm.gob.mx | | | |

Después de muchos años de inactividad, puede encontrarse cantidades elevadas de mercurio, en una gama de especies que tienen propiedades físicas y químicas diferentes. En este sentido, es de suma importancia la determinación del mercurio en las matrices ambientales.

En el municipio de San Joaquín prevalece el clima de tipo templado-húmedo con verano fresco y una temperatura media anual de 14°C, siendo los meses de abril y mayo los más calurosos con un promedio de 30°C. La precipitación pluvial anual promedio es de 1150mm.

La actividad principal en el municipio es agrícola, en la que predomina la siembra de cultivos de temporal y en menor medida, cultivos de riego. La producción del municipio está basada en dos tipos de cultivo: maíz y frijol siendo la región más importante la del maíz; la producción es básicamente para autoconsumo (INEGI, 2009).

1.2. Química del suelo

Algunos metales pesados son esenciales para la vida, ya que pueden actuar como catalizadores de sistemas enzimáticos celulares, estos se encuentran bajo determinados intervalos de concentración, que si se rebasan, originan perturbaciones; dentro de este grupo se encuentra el Zn, Cu, Mo, I y Ni, entre otros. Sin embargo el Cd, Pb y Hg, son considerados elementos potencialmente tóxicos ya que presentan la capacidad de remplazar a los bioelementos con

características químicas y configuraciones electrónicas similares, ocasionando graves efectos en el metabolismo de los organismos (Reilly, 1980).

Es bien sabido que en las últimas décadas, los suelos, han experimentado un incremento en la concentración de metales pesados sobre todo en países industrializados, debido al empleo inadecuado de fertilizantes y plaguicidas, como de agua de riego de mala calidad, o bien, por depósitos atmosféricos de contaminantes de origen industrial.

Los metales pesados, tanto los procedentes de la alteración de las rocas, como los de origen antropogénico, se encuentran en un sistema activo gobernado por reacciones de tipo ácido-base, complejación con ligantes inorgánicos y orgánicos, equilibrio precipitación-disolución de sólidos, óxido-reducción y procesos de adsorción y/o intercambio iónico que, junto a la tasa de transferencia de masa de origen biológico, controlan la concentración de los metales en la fase de disolución. Las especies químicas, así como el grado de movilidad, son consecuencia final del conjunto de interacciones de estos elementos con los constituyentes reactivos de las matrices del suelo. (Ross, 1994).

Factores químicos que afectan la movilidad y disponibilidad de metales.

Los procesos que afectan la movilidad y la disponibilidad de los macro y micro elementos en suelos son en esencia los mismos:

- i. Intemperismo
- ii. Disolución y solubilidad
- iii. Precipitación
- iv. Absorción por las plantas
- v. Inmovilización por organismos del suelo
- vi. Intercambio en el suelo (en los sitios de intercambio catiónico)
- vii. Adsorción específica y quimisorción
- viii. Quelatación, y
- ix. Lixiviación.

Las principales características del suelo que tienen influencia en la solubilidad de los metales son: pH, materia orgánica soluble y las condiciones redox (Amacher et al., 1986; Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Ross, 1994). Kabata-Pendias y Adriano (1995), clasificaron los factores que afectan la movilidad en las siguientes categorías:

- i. Capacidad del suelo (pH, materia orgánica, cantidad y tipo de arcilla, óxidos de Fe y Mn y potencial redox)
- ii. Capacidad de la planta (especie, variedad, cultivo, parte de la planta, edad, interacciones con iones) y,
- iii. Factores ambientales (condiciones climáticas, prácticas de manejo, irrigación-salina y topográfica).

La materia orgánica, ya sea de origen natural o sintético, provee de ligantes, a los cuales, los metales se pueden unir fácilmente, dando lugar a complejos. La fuerza o estabilidad de la unión metal-ligante depende de la naturaleza química del ligante, del mismo metal y del pH. La fuerza de unión es de gran importancia tanto para la biodisponibilidad del metal, como para los efectos biológicos de dicha unión.

1.3. Usos del mercurio

El mercurio se usa en diversos ámbitos industriales, entre las que se incluye la manufactura de una variedad de instrumentos y aplicaciones, tales como baterías, termómetros, esfigomanómetros, interruptores eléctricos, sensores térmicos y eléctricos, lámparas fluorescentes y amalgamas dentales, entre otros. El mercurio se utiliza además en las plantas de cloro-álcali y en la producción de cloruro de polivinilo, acetaldehído y explosivos, en la industria farmacéutica y en prácticas religiosas y culturales. Hasta hace relativamente muy poco tiempo, el mercurio era utilizado también en la producción de pinturas, acondicionadores de agua en las plantas de pulpa y papel y en cremas cosméticas (Tabla 1.3). Se

estima que el consumo de mercurio en México era de más de 13 toneladas en 1998 (Acosta 2001).

Tabla 1.3. Empleo de mercurio en diferentes sectores industriales.

| Sector | Productos |
|--|--|
| Servicios dentales y hospitalarios | Amalgamas Termómetros Esfigmomanómetros |
| Fabricación de componentes eléctricos | Iluminación y anuncios de neón Baterías, relevadores e interruptores |
| Fabricación de productos diversos y equipos de control | Fluxómetros, manómetros y termostatos Termómetros no médicos |
| Fabricación de computadoras | Pantallas LCD, computadoras, videocámaras |
| Procesos industriales | Procesos de cloroalcali Carboeléctricas Aplicación como bactericida en el sector pinturero |
| Tabla elaborada a partir de Acosta, 2001 | |

Cada una de estas industrias en las que se utiliza mercurio tiene el potencial de generar residuos peligrosos que contienen dicho metal, entre los que se incluye a productos fuera de especificaciones, partes de equipo y materiales contaminados y lodos de tratamiento de aguas residuales. Los derrames ocasionales son otra fuente de generación de residuos peligrosos, así como equipo en desuso (Acosta 2001).

Por ello es importante realizar estudios relacionados con la determinación de las concentraciones, no sólo del mercurio sino de otros metales que son potencialmente tóxicos para la población.

1.4. Propiedades físicas y químicas del mercurio y sus derivados

El mercurio (Hg), es un elemento metálico, de color plateado que permanece en estado líquido a temperatura ambiente. Su número atómico es de 80 y es uno de los elementos de transición del sistema periódico (Kirk y Othmer 1995, The Merck Index 2006).

El mercurio, en otra época llamado plata líquida o azogue, fue objeto de estudio de la alquimia. El químico francés Antoine Laurent de Lavoisier lo identificó por primera vez como elemento durante sus investigaciones sobre la composición del aire (Kirk y Othmer 1995).

A temperatura ambiente, el mercurio es un líquido brillante, denso, de color blanco plateado. Es ligeramente volátil a temperatura ambiente, y se solidifica a una presión de 7,640 atmósferas (5,800,000 mm Hg). Se disuelve en ácido nítrico y en ácido sulfúrico concentrados, pero es resistente a los álcalis. Su masa atómica es 200.59.

Se presenta en la naturaleza bajo diferentes formas (Figura 1.2), ya sea metálico, vapor, combinado con otros elementos (como cloro, azufre y oxígeno) para formar sales inorgánicas, o bien formando compuestos orgánicos (como el metilmercurio o el fenilmercurio), los cuales también pueden presentarse en forma de sales a través de procesos naturales.

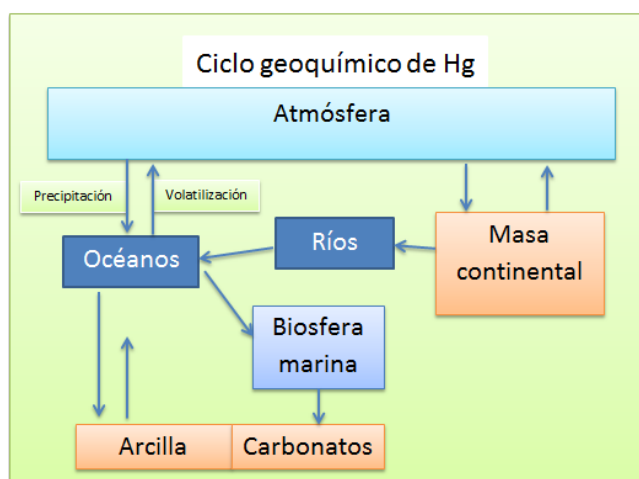


Figura 1.2. Ciclo geoquímico del mercurio.

Forma sales en dos estados de oxidación: mercurio(I) y mercurio(II). Las sales de mercurio(II) o mercúricas son mucho más comunes que las sales de mercurio(I).

El mercurio también forma compuestos organometálicos. Estos se encuentran caracterizados por la unión del mercurio a uno o dos átomos de carbono para formar compuestos del tipo: RHgX y RHgR' , en donde R y R' representan el sustituyente orgánico o cadenas de carbonos de longitud variable. Cabe destacar que el enlace carbono-mercurio es químicamente estable y no se rompe en presencia de agua ni ácidos débiles o bases (Fergusson, 1990).

En orden de toxicidad, el metilmercurio y el fenil-mercurio son las especies de mayor preocupación por la facilidad de biodisposición que tienen en la cadena alimenticia.

1.5. Toxicidad del mercurio y población en riesgo

Desde el punto de vista toxicológico, existen tres formas de mercurio: mercurio elemental, mercurio inorgánico (sales de mercurio y óxido de mercurio) y mercurio orgánico. Cada una de las especies químicas de mercurio posee espectros diferentes de toxicidad, aunque todas ellas tienen en común su capacidad de inducir cambios en los sistemas neuronales de los humanos.

La exposición a mercurio elemental, genera déficit en el desarrollo neurológico y de comportamiento (Ozuah, 2001, Tirado *et al.*, 2000), lo cual puede incluir daños sutiles en la memoria visual, atención y velocidad en las respuestas visuales, auditivas y psicomotoras (Counter *et al.*, 2002, Ellingsen *et al.*, 2001).

La ingesta de especies de mercurio inorgánico, que incluyen las sales solubles en agua, tales como el cloruro o sulfato de mercurio, ocasiona irritación del tracto gastrointestinal y daño hepático severo (Langford y Ferner, 1999), también pueden inducir la parálisis progresiva y generalizada de las extremidades (Chu *et al.*, 1998).

Los compuestos organomercúricos, especialmente el metilmercurio, son considerados sustancias mucho más tóxicos que el mercurio elemental y sus sales inorgánicas. Por lo anterior, a continuación aparecen algunos de los aspectos de mayor importancia relacionados con la toxicidad de este compuesto.

El enlace carbono-mercurio presente en el metilmercurio es muy estable y la presencia del grupo alquilo confiere solubilidad lipídica permitiendo la fácil penetración por las membranas celulares. Alrededor del 90% de todo el metilmercurio presente en los alimentos es absorbido a través del tracto gastrointestinal tanto en el hombre como en animales. Seguido de tal absorción, gran parte del compuesto presente en el plasma es acumulado por los glóbulos rojos en una relación 300 a 1. Esto permite un eficiente transporte a través de todo el organismo y una distribución uniforme en tejidos y órganos. La solubilidad y la habilidad para unirse a macromoléculas biológicas, especialmente proteínas, resulta en una larga vida media en varios organismos. En el hombre, la vida media del metilmercurio, es decir el tiempo necesario para eliminar el 50% del total presente en el organismo, ha sido estimada por Smith y Farris (1996) entre 51-56 días y por Smith *et al.* (1994) en 44 días, mucho mayor que la vida media de las formas inorgánicas de mercurio (3-4 días).

El metilmercurio es acumulado tanto en el cerebro como en la corteza cerebral donde es fuertemente enlazado a las proteínas a través de los grupos sulfidrilo. Uno de los grandes problemas de este agente tóxico es su alta capacidad para atravesar la barrera placentaria (Tsuchiya *et al.*, 1984; Mottet *et al.*, 1985) en forma de un conjugado de mercurio-cisteína, a través del sistema de transporte activo para aminoácidos neutros (Kajiwara *et al.*, 1996). La velocidad de transporte del metilmercurio a través de la barrera placentaria es 10 veces mayor respecto al mercurio inorgánico.

Entre habitantes de Minamata, Japón contaminados con metilmercurio fue frecuente el nacimiento de niños con microcefalía, ausencia o disminución de la longitud de las extremidades, sordera y ceguera.

Esta serie de daños ocasionados con metilmercurio recibe el nombre de Enfermedad de Minamata (Figura 1.3) debido a que fue la primera epidemia reportada en 1956 alrededor de la Bahía de Minamata, en el Mar de Yatsushiro. En la pequeña ciudad la compañía Chisso sintetizaba acetaldehído a partir de acetileno utilizando sulfato de mercurio(II) como catalizador, parte del cual era metilado antes de incorporarse a las aguas de la bahía.

El metilmercurio generado de esta forma, era captado rápidamente por el fitoplancton e incorporado en altas concentraciones en varias especies de la cadena alimenticia, siendo al final consumido por la población local. Al poco tiempo, 121 personas fueron intoxicadas y fallecieron (Eto, 2000; Kondo, 2000).



Figura 1.3. Imágenes de la enfermedad de Minamata, Japón.

Otro incidente catastrófico de intoxicación con metilmercurio ocurrió en Iraq en 1971-1972, este país importó grandes cantidades de cereales (trigo y cebada) tratados con metilmercurio, usado como fungicida, y distribuyó el grano para la siembra. A pesar de las advertencias oficiales, el grano fue molido para obtener harina y hacer pan. En consecuencia, 6 530 víctimas fueron hospitalizadas de las cuales murieron 459 en sólo dos meses, al consumir este alimento (Greenwood, 1985). Otros incidentes han ocurrido a lo largo del río Agano en Niigata, Japón (Kondo, 1996), Pakistán, Guatemala y Ghana (Elhassani, 1982).

A continuación, en la tabla 1.3 se presentan los valores de los límites máximos permitidos por diversos Organismos Internacionales, para los compuestos mercuriales comúnmente detectados en sitios contaminados.

Tabla 1.3. Límites permitidos para mercurio total.

| Compuesto | Ubicación de la sustancia | Tipo de Organismo Internacional o norma | Límites |
|----------------|---------------------------|---|------------------------|
| Mercurio total | Suelo | Ontario Soil Quality Criteria (Canadá) | 10 mg/kg |
| | | EPA (USA) | 23 mg/kg |
| | | NOM | 23 mg/kg |
| | Cadena alimenticia | Niveles de acción de la FDA (USA) pescado | 1 mg/kg |
| | Agua potable | EPA-MCL | 2 µg/L |
| | | NOM | 1 µg/L |
| | | WQC | 0.044 µg/L |
| | | OMS | 1 µg/L |
| | Aire | ACGIH | 0.05 mg/m ³ |
| | | NIOSH | 0.05 mg/m ³ |
| OSHA | | 0.1 mg/m ³ | |

Tabla obtenida de Olmos, 2006

Abreviatura de Organizaciones:

ACGIH. American Conference of Governmental and Industrial Hygienists.

EPA. Environmental Protection Agency

NIOSH. National Institute of Occupational Safety and Health

OMS. Organización Mundial de la Salud

OSHA. Occupational Safety and Health Administration U.S. Department of Labor.

Abreviatura/significado de las recomendaciones y normas:

MCL. Maximum Contaminant Level

Establecido por el Reglamento Interno Primario de la EPA sobre Agua Potable, decreto de Agua Potable Segura.

WQC. Criterio de la EPA sobre la calidad del agua para la máxima protección de la salud humana.

1.6. Impactos ecológicos del mercurio

1.6.1. Rutas de exposición

Una ruta de exposición es un proceso que permite el contacto de los individuos con los contaminantes originados en una fuente de contaminación. Cada ruta de exposición describe un mecanismo único por el cual una población puede exponerse a los elementos o sustancias químicas presentes en un sitio contaminado o que han migrado a partir de él. Las rutas de exposición se identifican con base en consideraciones de las fuentes, emisiones, tipos y ubicaciones de los compuestos en el lugar, el destino ambiental probable de estos compuestos, y la ubicación y actividades de las poblaciones potencialmente expuestas.

Las plantas y los animales pueden estar expuestos al mercurio por contacto directo con el ambiente contaminado o a través de la ingestión de alimentos y agua contaminadas (Figura 1.4). El mercurio depositado en el suelo puede ser una fuente de exposición directa por contacto físico (por ejemplo, las lombrices de tierra y plantas terrestres). Los animales también pueden ingerir mercurio del suelo, ya sea a propósito o de forma incidental. El mercurio en el aire se puede tomar directamente por plantas terrestres, plantas acuáticas emergentes o por inhalación de los animales terrestres. El mercurio en el agua puede ser una fuente de exposición directa a las plantas acuáticas (por ejemplo, las algas marinas) y animales (por ejemplo, zooplancton y peces) y pueden ser ingeridos por los animales terrestres en el agua potable. Por último, tanto animales acuáticos como terrestres pueden estar expuestos al mercurio a través de alimentos (U.S. EPA, 1985).

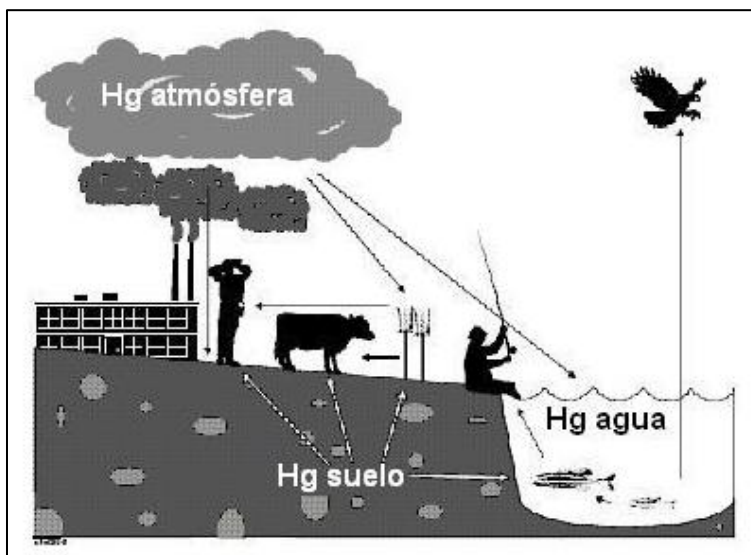


Figura 1.4. Rutas de exposición al mercurio

1.6.2. Efectos ecológicos

Contaminantes como el mercurio pueden afectar a distintos organismos, poblaciones, comunidades, o ecosistemas (Tabla 1.4). Los efectos sobre los individuos pueden ser letales o subletales, incluyendo efectos en el comportamiento, reproductivos y de desarrollo. Además, algunos efectos pueden ser inmediatos debido a una exposición aguda (de corto plazo) y otros solo pueden manifestarse después de una exposición crónica (a largo plazo) (U.S. EPA, 1997c).

Tabla 1.4. Efectos de los contaminantes en los componentes del ecosistema.

| Componente | Efectos posibles |
|------------|---|
| Individual | Cambio en la respiración Cambio en el comportamiento (por ejemplo, la migración, interacciones predador-presa) La inhibición o la inducción de enzimas Disminución del crecimiento Disminución de la reproducción Muerte |
| Población | Disminución de la diversidad genotípica y fenotípica Aumento de la tasa de mortalidad Disminución de tasa de fecundidad Aumento de la frecuencia de enfermedades |

| Componente | Efectos posibles |
|------------|---|
| | Disminución del rendimiento Cambio en la edad / tamaño Extinción |
| Comunidad | Disminución de la diversidad de las especies Cambio en la composición de las especies Disminución de la diversidad en la cadena alimenticia Disminución en la productividad El aumento de la proliferación de algas |
| Ecosistema | Disminución de la diversidad de las comunidades Alteración en las cadenas tróficas Disminución de la resistencia |

En los seres vivos, los efectos causados por la exposición al mercurio varían en función de una serie de factores, dentro de los cuales podemos mencionar los siguientes:

- i. La cantidad y la duración de la exposición
- ii. La forma química del mercurio al que un organismo está expuesto
- iii. Parámetros físicos y químicos del ambiente (por ejemplo, pH, temperatura y carbono orgánico (DOC))
- iv. La medida en que un organismo está expuesto a otros productos de estrés químicos o no químicos
- v. Edad, sexo, especie, y la condición fisiológica del organismo expuesto, y
- vi. La medida en que el organismo elimina el mercurio absorbido.

1.6.3. Bioacumulación de mercurio

Las plantas y los animales pueden absorber el mercurio por la exposición directa al medio contaminado o a través de la ingestión de alimento contaminado. Estas vías determinan la cantidad de mercurio a que un organismo está expuesto a partir de fuentes externas. Un factor adicional que determina el efecto del mercurio en los sistemas ecológicos, es la cantidad acumulada por los organismos.

En los organismos vivos, el mercurio se bioconcentra, bioacumula y biomagnifica.

El término bioconcentración, se refiere a la acumulación de una sustancia química que se produce como resultado del contacto directo de un organismo con su medio circundante (por ejemplo, la absorción de un pez de agua a través de las branquias y del tejido epitelial o la absorción de las lombrices de tierra a través de la piel) y no incluyen la ingestión de alimentos contaminados.

El término bioacumulación, se refiere a la absorción neta de un contaminante de todas las posibles vías e incluye la acumulación que puede producirse por exposición directa al medio contaminado, así como la absorción por alimentos.

El término biomagnificación se refiere al aumento en la concentración de una sustancia en los organismos a los niveles tróficos superiores, como consecuencia de la ingestión de organismos contaminados en niveles tróficos más bajos.

El mercurio se acumula en un organismo cuando la tasa de absorción es superior a la tasa de eliminación. Todas las formas de mercurio puede acumularse en cierta medida, sin embargo, el metilmercurio se acumula en mayor proporción que otras formas. El metilmercurio se absorbe rápidamente en los tejidos y es secuestrado debido a las reacciones covalentes con los grupos sulfhidrilo en proteínas y otras macromoléculas. El mercurio inorgánico también puede ser absorbido pero usualmente de forma más lenta y con menor eficiencia que el metilmercurio. La eliminación del metilmercurio tiene lugar muy lentamente presentando una vida media en el tejido que va desde meses a años (U.S. EPA, 1997c).

CAPÍTULO 2

PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA TÉCNICA Y DE LOS MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. Técnica instrumental: Espectrofotometría de Absorción Atómica

La espectrofotometría de absorción atómica (EAA) es una técnica ampliamente utilizada y aceptada, capaz de determinar niveles traza (1000 $\mu\text{g/L}$) de elementos o metales en una amplia variedad de muestras, incluyendo muestras biológicas, clínicas, ambientales, alimenticias y geológicas, con una buena exactitud y una precisión aceptable.

La EAA involucra el cambio de la luz a una longitud de onda específica de átomos generados en estado fundamental generados; los átomos absorben esta luz y entonces ocurre una transición electrónica a un nivel de energía mayor. La intensidad de esta transición está relacionada con la concentración original de los átomos en estado fundamental. Esto se puede representar como:

$$T = P / P_0$$

En donde T es la transmitancia, P es la energía de la fuente de luz habiendo pasado a través de la zona de la muestra y P_0 es la energía de la fuente de luz antes de pasar por la zona de la muestra. La zona de la muestra de longitud b, es relativamente larga para maximizar la cantidad de luz absorbida por los átomos. La cantidad de luz absorbida depende del coeficiente de absorción atómica, k. Este valor está relacionado al número de átomos por cm^3 en la celda, n, a la probabilidad para el proceso de absorción y a la diferencia de energía entre los dos niveles de transición. Estas constantes son combinadas en una sola para fines prácticos, y se llama absortividad, a; la absortividad está relacionada exponencialmente con la transmitancia de la siguiente manera:

$$T = P / P_0 = e^{-bk}$$

En la práctica, la absorbancia, A , se utiliza en la espectrometría de absorción atómica, y está relacionada logarítmicamente a la transmitancia como se indica a continuación:

$$A = -\log T = -\log P / P_0 = \log 1 / T = kb \log e = 0.43 kb$$

La Ley de Lambert y Beer relaciona la absorbancia con la concentración de un elemento en una celda, c , como se muestra a continuación:

$$A = abc \quad \text{o} \quad A = \epsilon_0 bc$$

En esta ecuación, a es la absortividad en $\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-1}$, ϵ_0 , es la absortividad molar en $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, y b es la amplitud de la celda en cm . La EAA involucra la medición de la disminución de la intensidad de la luz de P_0 a P , dependiendo de la concentración del elemento. (Settle, F., 1997)

2.1.1. Instrumentación

Los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica son y mostrados en la figura 2.1:

- i. Una fuente de radiación que emita la línea espectral del elemento de interés.
- ii. Celda de cuarzo (para el caso de generador de hidruros y vapor frío)
- iii. Un sistema de atomización, que suministre energía suficiente para la disociación del analito y la formación de átomos libres.
- iv. Un monocromador para aislar la línea espectral medida.
- v. Un detector acoplado con un sistema medidor o de registro de los datos obtenidos.

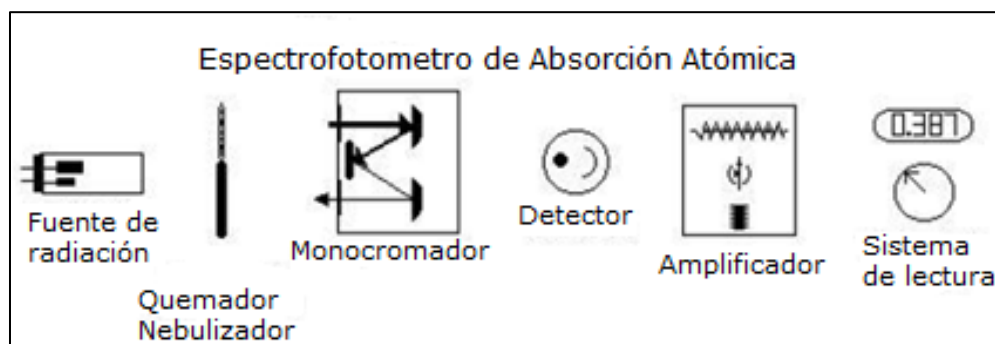


Figura 2.1. Componentes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica

Análogamente a lo que sucede con los espectrofotómetros que miden absorción molecular, existen comercializados instrumentos de absorción atómica de haz sencillo y de haz doble. En los de haz sencillos se mide el cambio producido en la intensidad del haz procedente de la fuente de radiación cuando interacciona con el vapor atómico del elemento a analizar. En los sistemas de doble haz, el haz procedente de la fuente de radiación se divide en dos, mediante un espejo giratorio, haciendo pasar uno a través de la muestra y desviando el otro alrededor de la llama. Ambos haces se recombinan posteriormente y se mide la relación entre ellos.

La parte más crítica de un instrumento de absorción atómica es la fuente de radiación. En EAA la fuente más utilizada, y aceptada, es la lámpara de cátodo hueco (Figura 2.2); ésta consiste en un tubo de vidrio conteniendo argón o neón a baja presión (1-5 torr) y dos electrodos. El ánodo suele ser de tungsteno, y el cátodo, de forma cilíndrica, está construido con el metal que se desea determinar o servir como un soporte de una envoltura de dicho metal.

Cuando se aplica una diferencia de potencial suficiente entre los dos electrodos tiene lugar la ionización del gas y los cationes gaseosos son acelerados hacia el cátodo, adquiriendo la suficiente energía cinética para arrancar algunos átomos metálicos del material catódico. Algunos de estos átomos metálicos son excitados al chocar con los iones gaseosos, y al retornar a su estado fundamental emiten radiación característica.

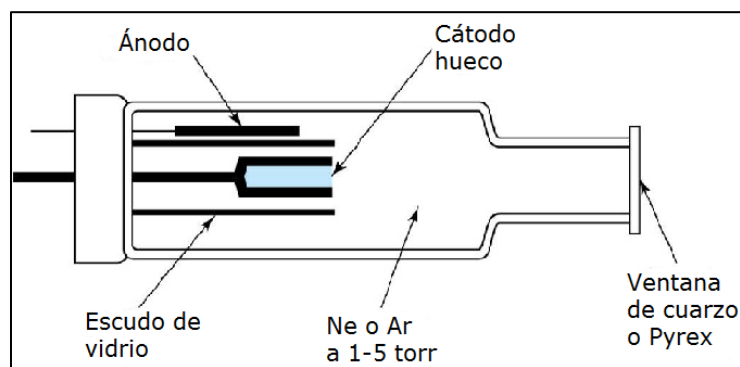


Figura 2.2. Imagen de lámpara de cátodo hueco.

Además de las lámparas de cátodo hueco, pueden utilizarse lámparas de descarga sin electros como fuente de radiación, pero son menos estables.

En la EAA la muestra, generalmente, se introduce en una flama, ya sea nebulizada o en aerosol. Las flamas consisten en un oxidante y un combustible; las más utilizadas son las llamadas flamas de combustión, como la de aire-acetileno o la de óxido nítrico-acetileno. El principal objetivo de la flama es el de disociar las moléculas de la muestra en átomos. Para una máxima sensibilidad en la EAA, se necesita de una flama larga y fina.

El sistema de introducción de la muestra debe asegurar la transferencia de la misma reproducible y eficaz al atomizador. Este sistema, además de ser reproducible por numerosas ocasiones, no debe producir interferencias ni tampoco tener efectos de memoria o sobrecarga; debe ser independiente al tipo de muestra y ser universal para todos los tipos de atomizadores o de técnicas de espectrofotometría atómica.

Los sistemas de introducción de la muestra más utilizados en EAA son los nebulizadores neumáticos.

En la EAA, la principal función de un monocromador es la de aislar la longitud de interés de otras longitudes de onda que puedan provenir de la fuente de radiación y de la luz emitida por otros elementos en la flama. Debido a que la EAA es un método muy selectivo y no tiene, virtualmente, interferencias espectrales, el

monocromador no necesita tener una alta resolución; generalmente, una resolución de 0.02 a 2 nm es adecuada.

El sistema de detección más utilizado en EAA es el tubo fotomultiplicador, el cual se encarga de captar los fotones emitidos en el proceso, los convierte en impulsos electrónicos y los multiplica hasta obtener una intensidad eléctrica adecuada.

Características de la técnica

La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica en la que es posible determinar concentraciones tan bajas como partes por billón y tan altas como porcentajes en peso con una mínima o no necesaria preparación de la muestra. La cantidad de muestra requerida para esta técnica es muy pequeña, como volúmenes de microlitros o masa de microgramos.

Algunas de las limitaciones de la técnica implican la preparación de la muestra, la cual puede consumir tiempo; otra desventaja es que la técnica no provee información sobre la forma química del metal que se está determinando; esta técnica es destructiva, es decir, la muestra analizada no puede ser recuperada.

2.1.2. Espectrofotometría de Absorción Atómica por Vapor Frío

Debido a que, a temperatura ambiente, los átomos de mercurio están en forma libre, el mercurio puede ser determinado por absorción atómica sin necesidad de calentar la celda de muestra.

En la técnica de vapor frío, todo el mercurio en la disolución muestra en el vaso de reacción es reducido químicamente al estado atómico libre por medio de la reacción con un agente reductor fuerte como cloruro de estaño o borohidruro de sodio. El mercurio volátil liberado es transportado del sistema de reacción por medio de un burbujeo de aire o argón; los átomos de mercurio son entonces arrastrados en la corriente gaseosa hacia una celda de absorción, la cual se encuentra localizada en el paso de la luz del equipo. En la figura 2.3 se muestran los componentes de básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica por

vapor frío. La reacción efectuada dentro del sistema, es una reacción de reducción del mercurio:

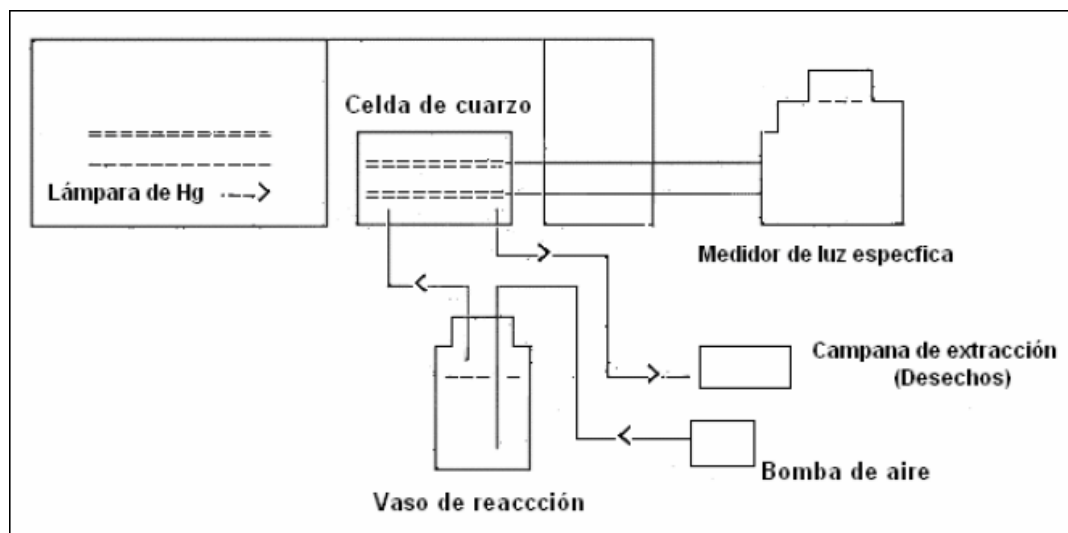


Figura 2.3. Esquema sobre componentes principales de un EAA-VF.
Fuente: Occupational Safety & Health Administration, USA (2009)

Durante el paso de los átomos de mercurio a través de la celda de muestreo, las mediciones de absorbancia se elevan, indicando un aumento de la concentración de átomos de mercurio en el paso de luz.

Las ventajas que ofrece esta técnica con respecto a la técnica de flama, son una mayor sensibilidad y límites de detección aproximadamente de $0.02 \mu\text{g/L}$.

De todas las opciones disponibles, el sistema de vapor frío sigue siendo la técnica más sensible y fiable para la determinación de concentraciones bajas de mercurio por absorción atómica. El concepto se limita a mercurio, ya que ningún otro elemento ofrece la posibilidad de la reducción química a un estado libre volátil a temperatura ambiente (Beaty, R. D., 2002).

2.2. Determinación de mercurio total en muestras de suelo

La determinación del mercurio total está basada en el método de digestión ácida para sedimentos, lodos y suelos (3050B) propuesto por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés), el cual consiste en una digestión ácida fuerte (Method 3050B, 1996).

En resumen, una cantidad representativa de muestras es digerida con adiciones de ácido nítrico (HNO_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a una temperatura de 90-95 °C; posteriormente, se añade ácido clorhídrico (HCl) a la muestra para sostenerla a reflujo a la misma temperatura de la digestión. Una vez que la muestra alcance la temperatura ambiente, es filtrada y llevada a un volumen final de 100 mL.

Los reactivos utilizados en este método deben tener un grado de reactivo analítico con el fin de que su uso no afecte la exactitud de la determinación de los elementos por Absorción Atómica (Method 3050B, 1996).

2.3. Especiación química secuencial

Numerosos estudios se han realizado para determinar la distribución de los metales pesados en suelos de áreas altamente contaminadas (Bell *et al.*, 1991; Sims y Klines, 1991; Keller y Védy, 1994; Pedrag y Petar, 1994; Holm *et al.*, 1995), y han mostrado que la distribución de dichos elementos en el suelo, depende de su cantidad, naturaleza y origen (natural o antropogénico); es por ello que los métodos de extracción secuencial son una vía eficiente para obtener información acerca de la biodisponibilidad, disponibilidad físico-química, movilidad, retención y movilidad potencial de los metales en los sedimentos y suelos (Chen *et al.*, 1996).

Los métodos de especiación química secuencial, consisten en identificar y cuantificar las diferentes especies químicas de un mismo elemento presente en una muestra o matriz real; por diversos procesos, reactivos o extractantes que son usados para el aislamiento de la especie (Hlavay y Polyák, 1998).

Operacionalmente, se considera que los metales en el suelo están presentes como cationes metálicos en las siguientes formas físico-químicas:

- i. Iones simples o complejos en la solución del suelo,
- ii. Iones intercambiables,

- iii. Ligados a la materia orgánica,
- iv. Coprecipitados con otros óxidos metálicos, carbonatos o fosfatos y otros minerales secundarios.

Las tres primeras formas están en equilibrio unas con otras; el equilibrio se ve afectado por el pH y la concentración de metales y ligantes; éstas son las más disponibles para las plantas. El término de "formas disponibles" ha sido utilizado en los micronutrientes del suelo para las plantas, y puede estar relacionado con diferentes especies metálicas. Es por ello que, desde el punto de vista ecológico, es importante que el exceso de metales y otros elementos tóxicos se encuentren inmovilizados y retenidos en el suelo (Cottenie *et al*, 1979).

Las formas extraídas se definen como los cationes que se encuentran en solución y los que son fácilmente intercambiables entre la solución del suelo y los sitios con carga negativa en la superficie de los coloides del suelo. Los metales se incorporan a la fracción orgánica en forma de complejos, quelatos o adsorbidos, sólo son intercambiables con otros cationes de alta afinidad para los sitios de adsorción/complejación (Lake *et al.*, 1984).

La cantidad de metales en el extractante final es generalmente equivalente a la cantidad de metales liberados, previamente estaban ligados al suelo; es decir, a la cantidad asociada con los componentes de éste y que fueron atacados por los reactivos de la técnica (Rendell y Batley, 1980).

Una extracción sucesiva de muestras en multietapas involucra diversos reactivos extractantes que han sido descritos por muchos autores. Los extractantes se escogen de acuerdo con las formas físico-químicas que van a ser determinadas. Las técnicas de extracción secuencial varían en el número de fracciones extraídas; así como, en el orden y clase de reactivos usados; de manera general, los esquemas de especiación empiezan con extracciones débiles y finalizan con más fuertes, más agresivos.

En el caso del mercurio, se han descrito diferentes métodos de especiación desde los años ochenta. Las diferencias entre los métodos, como se mencionó anteriormente, radican en los tiempos y temperaturas, al igual que en los disolventes utilizados para el proceso.

Entre las fracciones del mercurio que se identifican en común en los diferentes métodos de especiación química se encuentran

- i. Especies solubles en agua
- ii. Especies intercambiables, las cuales representan a la fracción del mercurio total que puede ser intercambiada desde sitios activos como lodos, materia orgánica, óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso utilizando disoluciones acuosas de magnesio o acetato de amonio.
- iii. Especies organometálicas, que corresponden a las especies de mercurio unidas a la materia orgánica de los suelos.
- iv. Especies fuertemente enlazadas, o complejadas, que son las especies de mercurio orgánicamente enlazado; la extracción se logra mediante la protonación de los sitios orgánicos, intercambiando y liberando así el mercurio de ciertos minerales.
- v. Sulfuros, principalmente el mercurio en forma de cinabrio presente en las muestras. (Olmos, 2006)

Los metales asociados a las fracciones soluble, intercambiable y soluble en disoluciones ácidas son las que presentan enlaces débiles por lo que pueden entrar en equilibrio con la fase acuosa y por lo tanto encontrarse más biodisponibles; mientras que, los metales en la fracción residual están fuertemente ligados y no se liberarían bajo condiciones naturales. A continuación, se presenta el análisis comparativo sobre las especies identificadas por los diferentes métodos extracción secuencial para mercurio.

Tabla 2.1. Comparación de métodos de especiación química secuencial (Belmont, 2008)

| Método Año | Detalles del método | | | | Tiempo de realización |
|------------------------|---------------------|--------|--|--|--------------------------|
| | Etapa | Tiempo | Disolvente | Especie de Hg | |
| Di Giulio (1987) | 1 | 1 | Agua | Solubles en agua | 13 horas |
| | 2 | 1 | Solución Ac.NH ₄ | Intercambiables | |
| | 3 | 3 | NH ₄ OH | Húmica/fúlvica | |
| | 4 | 5 | H ₂ SO ₄ | Sulfuros orgánicos | |
| | 5 | 3 | HNO ₃ Y HCl | Residual | |
| Biester (1997) | 1 | 1 | Agua | Solubles en agua | 9 horas |
| | 2 | 1 | Ac. NH ₄ | Intercambiables | |
| | 3 | 1 | NH ₄ OH | Orgánica | |
| | 4 | 3 | H ₂ O ₂ 30% | Sulfuros orgánicos | |
| | 5 | 3 | HCl Y HNO ₃ | Residual | |
| Wallschläger (1998) | 1 | 40 | HNO ₃ /NH ₂ OH/HCl | Neutro | 168 horas |
| | 2 | 32 | BrCl/NH ₂ OH/HCl 20% | Ácida | |
| | 3 | 40 | HNO ₃ /HCl al 20% | Alcalina | |
| | 4 | 32 | BrCl/NH ₂ OH/HCl al 20%/HNO ₃ | Sulfuro | |
| | 5 | 24 | HNO ₃ | Residual | |
| Lacerda (1999) | 1 | 1 | HNO ₃ /HCl | Total | 81 horas |
| | 2 | 49 | Calentamiento a 80°C | Elemental | |
| | 3 | 2 | MgCl ₂ 0.5M | Intercambiable | |
| | 4 | 2 | HCl | Fuertemente enlazado | |
| | 5 | 2 | 1. AcOH 2. NaOH | Orgánico | |
| | 6 | 1 | HNO ₃ | Residual | |
| | 7 | 24 | Na ₂ S | Sulfuro | |
| Bloom (2003) | 1 | 15 | Agua desionizada | Soluble en agua (HgCl ₂) | 79 horas |
| | 2 | 15 | Ácido acético/HCl | Especies solubles en ácidos orgánicos (HgO, HgSO ₄) | |
| | 3 | 15 | KOH 1M | Organometálica (Hummus, Hg ₂ Cl ₂ , metilmercurio) | |
| | 4 | 15 | HNO ₃ 12N | Fuertemente acomplejado (Hg mineralizado, Hg ⁰ , Hg ₂ Cl ₂) | |
| | 5 | 19 | HNO ₃ /HCl (1:3) | Residual (HgS, HgSe) | |

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se divide en cuatro etapas principales, las cuales son:

- 3.1. Plan de muestreo de suelos contaminados
- 3.2. Preparación de la muestra
- 3.3. Determinación de límites de detección y cuantificación para mercurio
- 3.4. Determinación de la concentración de mercurio total
- 3.5. Especiación química secuencial de mercurio

A continuación se describe detalladamente cada una de las etapas.

3.1. Plan de muestreo de suelos contaminados

El plan de muestreo de la zona se realizó siguiendo las especificaciones de la NMX-AA-132-SCFI-2006, la cual señala los criterios de identificación y cuantificación de metales y metaloides, manejo de muestras y tipos de muestreo que se pueden llevar a cabo dependiendo del objetivo de estudio.

Para la ubicación geográfica de la zona de estudio, su extensión y localización en mapas cartográficos de las zonas, con énfasis en sitios contaminadas que representen un riesgo potencial en la población de San Joaquín, se tomó como base los antecedentes históricos del sitio, considerando los siguientes aspectos:

- i. Yacimientos que involucren la presencia de mercurio de origen antropogénico
- ii. Datos de producción (explotación de mineral)
- iii. Población actualmente expuesta en el sitio bajo estudio
- iv. Estudios previos
- v. Accesibilidad

En la Tabla 3.1 se enlistan las regiones mineras del estado de Querétaro, distritos y el tipo de yacimiento presente en los mismos. Estos fueron los datos que se consideraron para la selección de los sitios de muestreo.

Tabla 3.1. Regiones mineras, distritos y yacimientos mineros del estado de Querétaro.

| Región (habitantes) | Distrito | Población involucrada | Yacimiento | Fuente de Hg | Producción (Ton/año) |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Pinal de Amoles (25 325) | Ánimas | Pinal de Amoles | Metálico (Pb, Zn, Ag, Au) | Colonia (1557) | 600 000 |
| | Río Blanco | Camargo/Río Blanco | Metálico (Pb, Zn, Ag, Au) | Colonia (1557) | 4 500 |
| | El Soyatal | | Metálico (Sb) | ND | ND |
| | Plazuela-Bucareli | NA/Minera La Tranca | Metálico (Hg) | Cinabrio | 50 |
| San Joaquín (7 634) | Maconí | | Metálico (Hg, Pb, Zn, Ag, Cu) | ND | 300 000 |
| | Santo Entierro/ Nepomuceno | S. Joaquín/ S. Cristóbal/ S. Gracia | Metálico (Hg, Pb, Zn, Ag, Cu) | Colonia | ND |
| | Calabacillas | S. Joaquín/ S. Cristóbal/ S. Gracia | Metálico (Hg) | Cinabrio | 200 |
| Cadereyta | Marmolero Vizarrón | | No Metálico | ND | ND |
| | Coahuila | | Metálico (Sb, Au) | ND | ND |
| Bernal | San Martín | NA/ Minera Luismin | Metálico (Ag, Au) | Colonia (1760) | 300 000 |
| | Caleras San Antonio | | No Metálico | ND | ND |
| Colón | Opalo Tequisquiapan | | No Metálico | ND | ND |
| | Caolín Ezequiel Montes | | No Metálico | ND | ND |
| Querétaro | San Pedrito | Rancho San Pedrito | Metálico (Ag, Au) | Colonia (1870) | ND |
| | La Cañada | | No Metálico | ND | ND |
| Amealco | Sillar | | No Metálico | ND | ND |

ND= No Disponible
Fuente: Panorama Minero del Estado de Querétaro, SE 2008; www.sgm.gob.mx

De acuerdo a lo anterior y considerando la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, cuyo objetivo es el de establecer los criterios para la determinación de concentraciones de remediación de suelos contaminados por diferentes elementos químicos, entre ellos, el mercurio, y sus compuestos

inorgánicos, así como los criterios de remediación de los mismos, se procedió a llevar a cabo un muestreo de campo de tipo exploratorio (Navarro, 2009), el cual permitió ubicar la extensión y localización de muestras de suelo con las concentraciones por encima de los límites establecidos en la norma para posteriormente llevar a cabo una segunda etapa de muestreos con mayor precisión sobre los sitios de mayor relevancia

En la figura 3.1 se muestra el sitio seleccionado para la realización de los trabajos preliminares de muestreo.



Figura 3.1. Zona de muestreo de suelos y sedimentos en San Joaquín, Querétaro.

La metodología de muestreo de suelos está basada en la *Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites*, Ontario, Canadá (1996), de acuerdo al cual se trazó una rejilla sobre el área de estudio a manera de cubrir la zona completa (Figura 3.2).

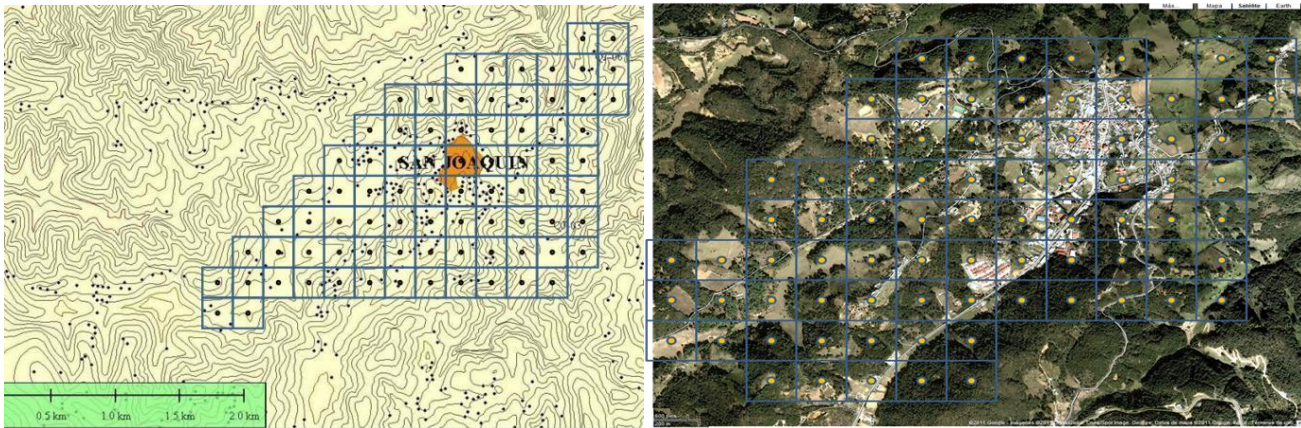


Figura 3.2. Propuesta de puntos de muestreo en la zona arqueológica de San Joaquín en el municipio de San Joaquín, Querétaro.

La propuesta de muestreo se revisó con las autoridades de SEMARNAT estatal y local, de manera que basados en sus conocimientos de la zona, aportarán elementos para fortalecer el plan de muestreo propuesto. Una vez seleccionada la zona de estudio se procedió a llevar a cabo los trabajos de campo, en la figura 3.3 se observa la ubicación de los 68 puntos de muestreo tomados en San Joaquín, Querétaro.

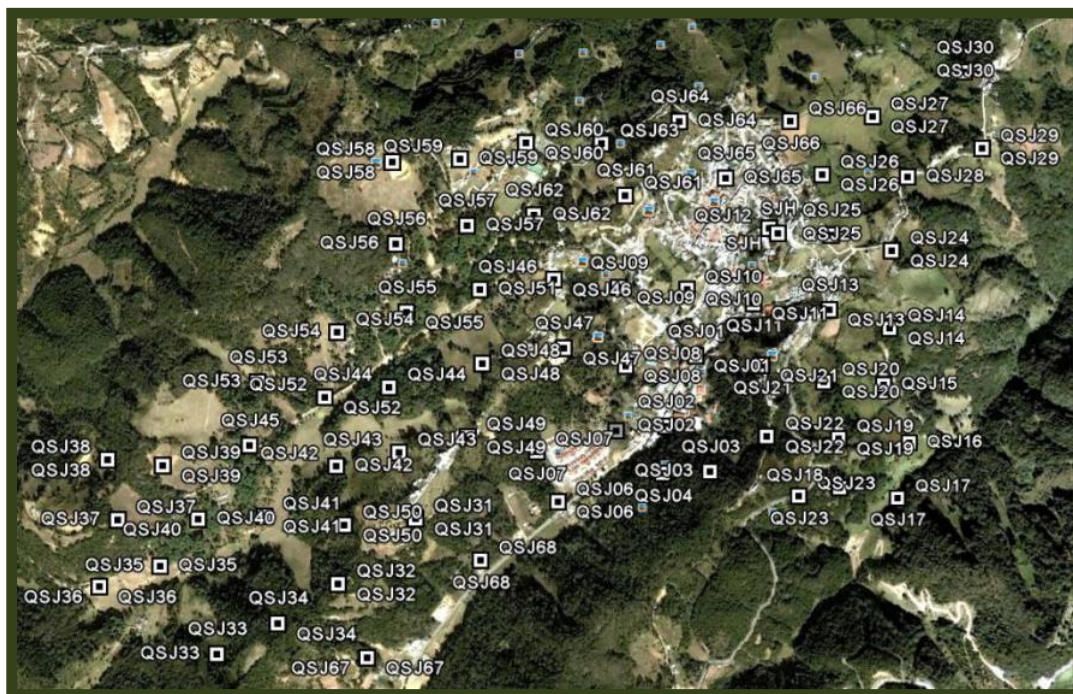


Figura 3.3. Localización de puntos de muestreo en el municipio de San Joaquín, Querétaro.

En cada sitio se tomó un registro de parámetros que fueron documentados en la bitácora de muestreo, que forma parte de la cadena de custodia, en la tabla 3.2, se muestran los datos registrados. Es importante señalar que, por la disponibilidad de recursos, los trabajos de campo sólo se desarrollaron en temporada de seca.

Tabla 3.2. Bitácora del muestreo complementario en San Joaquín, Querétaro.

| Clave | Latitud, Longitud y Altitud | Uso de la tierra | Observación |
|--------------|---|--|--|
| QSJ-01 | N 20°91'18.33" W 99°56'64.18" Altura 2400 m | Habitacional Predio baldío sobre la calle Francisco Zarco Col. Centro | Humedad: 17.5% Temperatura: 9°C Penetración: 0.5 |
| QSJ-02 | N 20°90'99.09" W 99°56'72.97" Altura 2392m | Monte sobre calle Francisco Zarco a un costado COBAC #14 | Humedad: 11.5% Temperatura: Penetración: 0.25 |
| QSJ-03 | N 20°90'87.41" W -99°56'61.16" Altura 2451 m | Monte no urbanizado | Humedad: Temperatura: 12°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-04 | N 20°90'86.66" W 99°56'74.38" Altura 2422 m | No urbanizado | Humedad: Temperatura: 12°C Penetración: 0.20 |
| QSJ-05 | N 20°90'97.82" W 99°56'87.48" Altura 2393 m | No urbanizado | Humedad: 14.1% Temperatura: 14°C Penetración: 0.5 |
| QSJ-06 | N 20°90'78.6" W 99°57'04.56" Altura 2392 m | Conjunto habitacional | Humedad: 9.2% Temperatura: 14°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-07 | N 20°90'92.54" W 99°57'10.7" Altura 2415 m | Monte no urbanizado | Humedad: 14.2% Temperatura: 12°C Penetración: 0.5 |
| QSJ-08 | N 20°91'15.51" W 99°56'84.73" Altura 2388 m | Barrio La Laguna habitacional arriba de la Escuela Secundaria Jaime Torres Bodet | Humedad: 11.4% Temperatura: 11°C Penetración: 0.5 |
| QSJ-09 | N 20°91'36.82" W 99°56'86.99" Altura 2395 m | Barrio La Laguna "Gutiérrez Nájera" | Humedad: 13.4% Temperatura: 14°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-10 | N 20°91'36.5" W 99°56'66.79" Altura 2388 m | Costado del Colegio Instituto Tepeyac | Humedad: 15.7% Temperatura: 18°C Penetración: 0.25 |

| Clave | Latitud, Longitud y Altitud | Uso de la tierra | Observación |
|--------------|--|---|--|
| QSJ-11 | N 20°91´32.54" W 99°56´47.58" Altura 2394 m | Calle Cristóbal Colón frente al Jardín de niños Juana de Asbaje. | Humedad: 14% Temperatura: 13°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-12 | N 20°91´52.82" W 99°56´43.44" Altura 2416 m | Habitacional cerca del mesón de doña Lupe | Humedad: 17.4% Temperatura: 11°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-13 | N 20°91´30.76" W 99°56´26.09" Altura 2479 m | Puerto de las Pilas Calle Galeana Habitacional | Humedad: 18 % Temperatura: 16°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-14 | N 20°91´25.8" W 99°56´08.25" Altura 2448 m | Monte camino Las escobillas | Humedad: 20.3% Temperatura: 14°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-15 | N 20°91´10.33" W 99°56´07.9" Altura 2385 m | Monte bosque | Humedad: 20.6% Temperatura: 15°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-16 | N 20°90´94.04" W 99°55´99.11" Altura 2305 m | Potrero, Agua de León, Aguas abajo de la planta de tratamiento de aguas | Humedad: 26 – 29 % Temperatura: 16°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-17 | N 20°90´78.6" W 99°56´02.85" Altura 2307 m | Potrero, Agua de León a 100m de la planta de tratamiento de aguas | Humedad: 40% Temperatura: 11°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-18 | N 20°90´82.33" W 99°56´22.2" Altura 2388 m | Monte, vegetación silvestre | Humedad: 36.2% Temperatura: 16°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-19 | N 20°90´95.72" W 99°56´22.52" Altura 2405 m | Vegetación silvestre, monte | Humedad: 21% Temperatura: 17°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-20 | N 20°91´11.23" W 99°56´26.66" Altura 2384 m | Lote siembra maíz | Humedad: 21% Temperatura: 24°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-21 | N 20°91´15.78" W 99°56´46.18" Altura 2479 m | Mirador La Crucita | Humedad: 31% Temperatura: 15°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-22 | N 20°90´96.84" W 99°56´45.08" Altura 2473 m | Camino a la Herradura La Crucita | Humedad: 37.5% Temperatura: 13°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-23 | N 20°90´80.57" W 99°56´35.19" Altura 2439 m | Camino a la Herradura Puerto de las pilas | Humedad: 38 % Temperatura: 29°C Penetración: 0.25 |

| Clave | Latitud, Longitud y Altitud | Uso de la tierra | Observación |
|--------------|--|--|--|
| QSJ-24 | N 20°91´46.49" W 99°56´08.78" Altura 2458 m | La Guadalupeana Urbano | Humedad: 49 - 51 % Temperatura: 13°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-25 | N 20°91´50.73" W 99°56´26.12" Altura 2448 m | La Guadalupeana Urbano | Humedad: 79 - 80% Temperatura: 16°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-26 | N 20°91´67.17" W 99°56´28.31" Altura 2433 m | La Guadalupeana Urbano silvestre | Humedad: 90 % Temperatura: 14°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-27 | N 20°91´83.55" W 99°56´12.7" Altura 2389 m | La Guadalupeana Urbano silvestre | Humedad: 80% Temperatura: 11°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-28 | N 20°91´66.69" W 99°56´03.35" Altura 2428 m | La Guadalupeana Urbano Camino San Joaquín Azobez | Humedad: 66% Temperatura: 16°C Penetración: 1.0 |
| QSJ-29 | N 20°91´74.51" W 99°55´81.53" Altura 2427 m | La Guadalupeana Urbano San Joaquín Azobez | Humedad: 79% Temperatura: 17°C Penetración: 0.5 |
| QSJ-30 | N 20°91´96.03" W 99°55´85.46" Altura 2394 m | La Guadalupeana Urbano San Joaquín Azobez | Humedad: Temperatura: 15°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-31 | N 20°90´75.51" W 99°57´44.78" Altura 2518 m | Barrio La Loma lote abandonado construcción demolida | Humedad: 25.3% Temperatura: 24°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-32 | N 20.90´58.26" W 99°57´66.72" Altura 2516 m | Barrio La Loma Monte | Humedad: 46% Temperatura: 13°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-33 | N 20°90´39.93" W 99°58´00.67" | Monte camino La Loma San José Catiteo | Humedad: 35 % Temperatura: 14°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-34 | N 20°90´48.32" W 99°57´83.19" Altura 2515 m | Monte camino La Loma San José Catiteo | Humedad: 55% Temperatura: 10°C Penetración: 0.25 |
| QSJ-35 | N 20°90´62" W 99°58´18.74" Altura 2450 m | Monte | Humedad: 35% Temperatura: 16°C Penetración: 1.0 |
| QSJ-36 | N 20°90´56.85" W 99°58´35.49" Altura 2450 m | Monte | Humedad: 27 % Temperatura: 24°C Penetración: 0.5 |

| Clave | Latitud, Longitud y Altitud | Uso de la tierra | Observación |
|--------------|--|--|--|
| QSJ-37 | N 20°90´75.1" W 99°58´28.79" Altura 2502 m | Monte silvestre camino San Joaquín Hernández | Humedad: 62% Temperatura: 14 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-38 | N 20°90´90.98" W 99°58´31.45" Altura 2495 m | Monte Silvestre | Humedad: 32% Temperatura: 30 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-39 | N 20°90´89.34" W 99°58´16.34" Altura 2491 m | Monte | Humedad: 31% Temperatura: 24 °C Penetración: 0.5 |
| QSJ-40 | N 20°90´74.59" W 99°58´07.8" Altura 2431 m | Monte | Humedad: 23% Temperatura: 19 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-41 | N 20°90´75.2" W 99°57´89.08" Altura 2424 m | Monte, vegetación silvestre | Humedad: 21% Temperatura: 27 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-42 | N 20°90´88.81" W 99°57´68.18" Altura 2447 m | Monte, vegetación boscosa húmedo | Humedad: 49% Temperatura: 12 °C Penetración: 0.5 |
| QSJ-43 | N 20°90´92.63" W 99°57´49.87" Altura 2457 m | Monte bosque | Humedad: 33 % Temperatura: 22 °C Penetración: 0.5 |
| QSJ-44 | N 20°91´09.92" W 99°57´52.91" Altura 2448 m | Monte bosque | Humedad: 40% Temperatura: 12 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-45 | N 20°90´94.32" W 99°57´93.09" Altura 2440 m | Monte, vegetación boscosa | Humedad: 25% Temperatura: 24 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-46 | N 20°91´38.59" W 99°57´05.81" Altura 2470 m | Puerto de La Laguna habitacional | Humedad: 57 % Temperatura: 11 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-47 | N 20°91´20.33" W 99°57´03" Altura 2476 m | Ampliación puerto de La Laguna habitacional | Humedad: 55% Temperatura: 13 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-48 | N 20°91´16.24" W 99°57´26.07" Altura 2481 m | Barrio La Loma habitacional | Humedad: 48% Temperatura: 12 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-49 | N 20°90´96.94" W 99°57´30.1" Altura 2498 m | Barrio La Loma habitacional | Humedad: 43% Temperatura: 14 °C Penetración: 0.25 |

| Clave | Latitud, Longitud y Altitud | Uso de la tierra | Observación |
|--------------|--|--|--|
| QSJ-50 | N 20°90´ 73.69" W 99°57´ 65.07" Altura 2492 m | Barrio La Loma Monte | Humedad: 56% Temperatura: 11 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-51 | N 20°91´ 35.99" W 99°57´ 26.99" Altura 2445 m | Campo Alegre | Humedad: 32% Temperatura: 11 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-52 | N 20°91´ 07.18" W 99°57´ 71.64" Altura 2439 m | Campo Alegre | Humedad: 33 % Temperatura: 12 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-53 | N 20°91´ 11.28" W 99°57´ 90.59" Altura 2449 m | Campo Alegre | Humedad: 24% Temperatura: 14 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-54 | N 20°91´ 24.63" W 99°57´ 67.84" Altura 2459 m | Campo Alegre | Humedad: 24% Temperatura: 12 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-55 | N 20°91´ 29.93" W 99°57´ 47.95" Altura 2455 m | Campo Alegre | Humedad: 30% Temperatura: 11 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-56 | N 20°91´ 48" W 99°57´ 50.8" Altura 2475 m | Campo Alegre | Humedad: 30% Temperatura: 11 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-57 | N 20°91´ 52.89" W 99°57´ 30.53" Altura 2470 m | Campo Alegre, junto campamento escolar | Humedad: 21% Temperatura: 16 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-58 | N 20°91´ 69.44" W 99°57´ 51.52" Altura 2475 m | Camino a San Joaquín Cristóbal | Humedad: 47% Temperatura: 19 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-59 | N 20°91´ 70.08" W 99°57´ 32.33" Altura 2504 m | Barrio de Panteón | Humedad: 24% Temperatura: 22 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-60 | N 20°91´ 74.76" W 99°57´ 13.76" Altura 2479 m | Barrio del Panteón | Humedad: 24% Temperatura: 16 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-61 | N 20°91´ 60.64" W 99°56´ 85.68" Altura 2499 m | Barrio La Loma Prolongación Mirador | Humedad: 23% Temperatura: 21 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-62 | N 20°91´ 55.71" W 99°57´ 11.48" Altura 2467 m | Campo Alegre costado de cancha de futbol | Humedad: 30 % Temperatura: 19 °C Penetración: 0.25 |

| Clave | Latitud, Longitud y Altitud | Uso de la tierra | Observación |
|--------|--|------------------------------------|---|
| QSJ-63 | N 20°91´74.62" W 99°56´92.29" Altura 2471 m | Barrio del Campo santo | Humedad: 53% Temperatura: 11 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-64 | N 20°91´80.91" W 99°56´69.93" Altura 2477 m | Barrio La Gruta Parcela Manzana | Humedad: 51% Temperatura: 12 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-65 | N 20°91´66.33" W 99°56´56.06" Altura 2416 m | Col. Centro Espalda Auditorio | Humedad: 36% Temperatura: 18 °C Penetración: 0.25 |
| QSJ-66 | N 20°91´81.65" W 99°56´37.46" Altura 2443 m | Camino Mina Prieta | Humedad: 57% Temperatura: 13 °C Penetración: 0.5 |
| QSJ-67 | N 20°90´37.63" W 99°57´59.26" Altura 2440 m | Salida a Querétaro | Humedad: 30% Temperatura: 15 °C Penetración: 0.5 |
| QSJ-68 | N 20°90´63.16" W 99°57´26.99 Altura 2412 m | Salida a Querétaro | Humedad: 40% Temperatura: 16 °C Penetración: 0.25 |

3.2. Preparación de la muestra

Una vez finalizados los trabajos de muestreo, se procedió con el análisis de la concentración total de mercurio. Adicionalmente, se cuantificó la concentración total de plata, cromo, arsénico y plomo, ya que estos metales están asociados a la presencia de mercurio.

Previo al análisis, las muestras fueron secadas en condiciones ambientales durante 48 horas o más en caso de requerirse, hasta presentar un contenido de humedad no mayor al 5 % (PROY-NMX-AA-132-SCFI-2006), lo cual se verificó mediante un medidor de humedad marca Delmhorst, modelo KS-DI. Posteriormente, éstas fueron trituradas en un mortero y tamizadas (Figura 3.4) para obtener un tamaño de partícula de 425 μm (malla 40, ASTM). Para cada muestra, se realizó la limpieza de estos mediante limpieza física con aire a presión y cepillado.



Figura 3.4. Tamizado de muestras de suelo.

Posteriormente, se realizó la digestión de 5 g de cada una de las muestras vía húmeda, en la cual se adicionaron 7.5 mL de HCl y 2.5 mL de HNO₃ concentrado (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004); la mezcla se calentó a 85°C durante 45 minutos y después se enfrió a temperatura ambiente para posteriormente filtrarse, el filtrado resultante fue aforado hasta un volumen de 50 mL con agua desionizada (Figura 3.5).

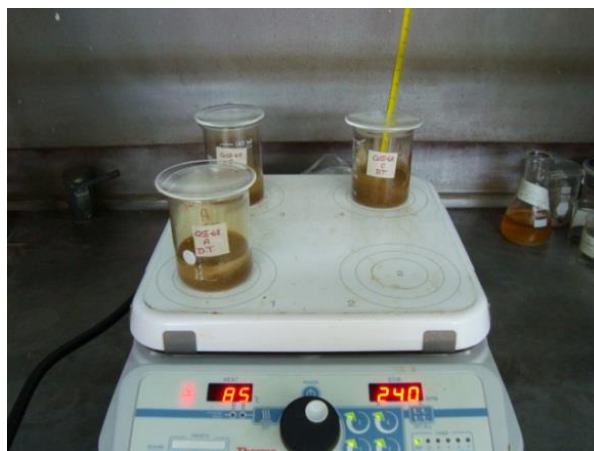


Figura 3.5. Digestión de la muestra de suelo en parrilla de calentamiento.

3.3. Determinación de límites de detección y cuantificación para mercurio

Para calcular el límite de detección (LD), se tomó como base la definición que señala que el límite de detección es la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco más tres veces la desviación estándar de éste. La definición se puede expresar con la ecuación siguiente:

$$y - y_B = 3s_B$$

Donde y es la señal de una disolución del analito en una concentración igual al límite de detección. y_B es la señal del blanco y s_B es la desviación estándar del blanco. En la práctica es aceptable el uso del valor calculado de la ordenada al origen (b) su desviación estándar ($s_{y/x}$) en lugar de la señal del blanco y su respectiva desviación estándar (Miller & Miller, 2002). Así, la ecuación para determinar la señal de absorbancia del límite de detección A_{DL} de la curva de calibración es:

$$A_{DL} = b + 3s_{y/x}$$

La desviación estándar $s_{y/x}$ de una curva de calibración se determina con la siguiente ecuación:

$$s_{y/x} = \sqrt{[\sum(y_i - \hat{y}_i)^2 / n-2]}$$

Donde y_i son los valores de las señales de absorbancia obtenidas experimentalmente para un valor de concentración, \hat{y}_i son los valores calculados con la ecuación de la recta para cada valor de concentración, y n es el número de puntos que tiene la curva de calibración.

Una vez obtenido el valor de A_{LD} se calculó la concentración del límite de detección, sustituyendo este valor de absorbancia en la ecuación de la recta y despejando la concentración del analito.

Para obtener el valor del límite de cuantificación (LC) se empleó el criterio de que la señal A_{LC} debe ser igual a la del blanco más diez veces el valor de su desviación estándar, la expresión que se utilizó para calcular esta señal fue:

$$A_{LC} = b + 10s_{y/x}$$

Una vez obtenido este valor de absorbancia se sustituyó en la ecuación de la curva y se despejó la concentración del analito.

Precisión del método

Para calcular la precisión, se realizó la lectura de una concentración que se encuentra dentro de la curva de calibración. La lectura se realizó seis veces, a cada una de ellas se le calculó la concentración correspondiente, empleando la ecuación de la curva. Una vez realizado el cálculo de concentración se evaluó la desviación estándar relativa (RSD%) de estos valores la cual se reportó como precisión.

El valor de la exactitud se calculó empleando los resultados obtenidos de la repetición de las lecturas a una concentración de 20 mg/L (concentración teórica), las cuales se consideraron como las concentraciones experimentales. El resultado se reporta como porcentaje.

$$\% \text{ Exactitud} = (C_{\text{prom}}/C_{\text{teórica}}) \times 100$$

3.4. Determinación de la concentración de mercurio total

El análisis de mercurio se realizó por triplicado mediante la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica siguiendo los métodos EPA SW 846 3050B/7471A, en un Espectrómetro de Absorción Atómica con Generador de Hidruros (Figura 3.6) marca Perkin Elmer, Modelo 3110, con un auto-muestreador AS-90 y con quemador AS-60.

Para el análisis de Pb, Ag y Cr hexavalente por EAA por flama, se nebuliza la disolución aspirándola a través de un tubo de Venturi, después se mezcla con los

gases en la cámara de premezcla formándose una fina niebla que asciende al mechero en donde será atomizada y se realiza la lectura correspondiente.

Para el análisis de As por EAA-GH, se toma una alícuota de la disolución, se le agrega NaBH_4 para formar el hidruro de arsénico (AsH_3), este hidruro se transporta mediante N_2 a la celda de medición para ser atomizado con flama y se realiza la lectura correspondiente.

Para el control de calidad se utilizaron estándares certificados de Hg, Pb, As, Ag y Cr hexavalente.



Figura 3.6. Espectrofotómetro de Absorción Atómica empleado para el análisis.

3.5. Especiación química secuencial de mercurio

El método de especiación química que fue aplicado a las muestras de suelo se basó en el trabajo desarrollado, descrito en la tesis de licenciatura “Especiación química secuencial de mercurio en suelos contaminados del Estado de Hidalgo” (Belmont, 2008), en la tesis de licenciatura Olmos, 2006 y Navarro, 2009.

El método de especiación química realizado en éste trabajo, consiste de las etapas señaladas en la tabla 3.3.

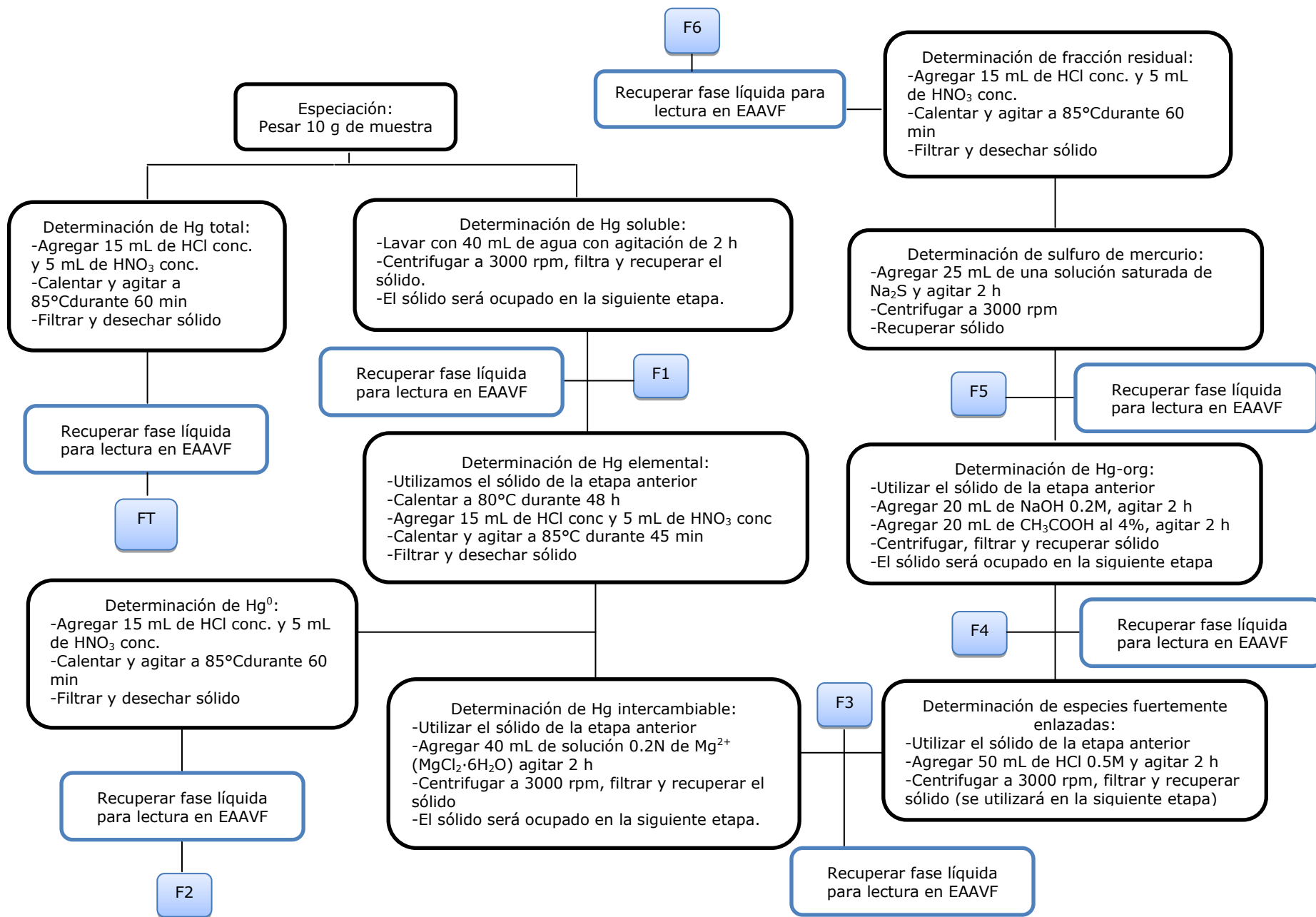
Tabla 3.3. Fracciones identificadas durante la especiación química

| Fracción | Especies a identificar |
|-----------------|-------------------------------|
| F1 | Solubles en agua |
| F2 | Elemental |
| F3 | Intercambiables |
| F4 | Fuertemente enlazadas |
| F5 | Orgánicas |
| F6 | Residual |
| F7 | Sulfuros |

En el esquema siguiente (Esquema 3.1), se muestra el resumen del proceso de especiación que se siguió en el presente trabajo.

Tomando en cuenta los trabajos previos y los antecedentes de la zona, se procedió a realizar la especiación de mercurio de las muestras que superaron el límite establecido por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, de 23 mg/kg, y dependiendo de los resultados se ajustaría la extracción química secuencial de mercurio.

Esquema 3.1. Resumen del método de especiación química de mercurio. Referencia: Belmont, F. (2008)



CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Muestreo de suelos contaminados

En el capítulo cuatro se detalló la manera en la que se llevó a cabo el muestreo de la zona; el muestreo se realizó de manera exploratoria y a una profundidad de 30 cm, recabando 68 puntos de muestreo, en el apartado 3.1 se muestra el mapa con los puntos georeferenciados así como la bitácora de muestreo obtenida.

Los trabajos de muestreo fueron realizados por la tutora del presente trabajo.

4.2. Determinación de límites de detección y cuantificación para mercurio

Se obtuvo el límite de detección y cuantificación mostradas en la Tabla 4.1; al igual que el cálculo de la precisión y exactitud.

Tabla 4.1. Valores de límite de detección y límite de cuantificación, así como el valor de la precisión.

| LD (mg/L) | LC (mg/L) | Precisión (RSD%) | Exactitud (%) |
|------------------|------------------|-------------------------|----------------------|
| 0.449 | 3.99 | 3.24 | 104.72 |

El valor de la precisión es menor del 7%, por lo que se considera que el método es preciso para el análisis de mercurio en un mismo día (Ramírez, 2007)

La exactitud reportada tiene un valor de 104.72%, lo que nos indica que la lecturas realizadas dan valores cercanos a la concentración real, también nos indica que el método es confiable.

4.3. Determinación de la concentración de mercurio total

Una vez recabadas las muestras de suelo y establecida la confiabilidad de la cuantificación de mercurio por EAA-VF, se procedió a realizar el análisis de mercurio total de las 68 muestras de suelos, al igual que la cuantificación de los cuatro metales adicionales (As, Pb, Cr y Ag).

En la Tabla 4.2, se muestra las concentraciones de los cinco metales analizados para cada punto de muestreo.

Tabla 4.2. Concentración de mercurio, arsénico, plomo, cromo hexavalente y plata.

| Clave de muestra | Latitud, longitud | Concentración (ppm) | | | | |
|------------------|------------------------------|---------------------|--------|------|-------|--------|
| | | Hg | Pb | Ag | Cr | As |
| QSJ-01 | 20°91'18.33" 99°56'64.18" | 4.47 | 40.81 | 1.21 | 21.67 | 69.98 |
| QSJ-02 | 20°90'99.09" 99°56'72.97" | 12.08 | 85.23 | 1.21 | 18.67 | 502.59 |
| QSJ-03 | 20°90'87.41" 99°56'61.16" | 4.55 | 21.98 | 0.28 | 23.51 | 162.17 |
| QSJ-04 | 20°90'86.66" 99°56'74.38" | 4.13 | 32.54 | 0.17 | 9.95 | 83.73 |
| QSJ-05 | 20°90'97.82" 99°56'87.48" | 13.82 | 210.35 | 1.38 | 16.10 | 278.33 |
| QSJ-06 | 20°90'78.6" 99°57'04.56" | NC | 45.22 | 0.18 | 14.23 | 53.95 |
| QSJ-07 | 20°90'92.54" 99°57'10.7" | NC | 73.12 | 0.28 | 15.53 | 95.66 |
| QSJ-08 | 20°91'15.51" 99°56'84.73" | 31.18 | 749.58 | 6.35 | 11.66 | 661.40 |
| QSJ-09 | 20°91'36.82" 99°56'86.99" | 4.63 | 56.27 | 0.50 | 21.48 | 71.52 |
| QSJ-10 | 20°91'36.5" 99°56'66.79" | NC | 49.87 | 0.23 | 19.81 | 55.29 |
| QSJ-11 | 20°91'32.54" 99°56'47.58" | 12.15 | 44.93 | 0.07 | 14.98 | 93.47 |
| QSJ-12 | 20°91'52.82" 99°56'43.44" | 22.09 | 123.09 | 0.39 | 22.04 | 101.79 |
| QSJ-13 | 20°91'30.76" 99°56'26.09" | 36.18 | 137.03 | 0.83 | 17.05 | 126.27 |
| QSJ-14 | 20°91'25.8" 99°56'08.25" | 9.79 | 37.25 | 0.12 | 23.87 | 57.26 |
| QSJ-15 | 20°91'10.33" 99°56'07.9" | 19.35 | 273.56 | 0.45 | 21.83 | 127.98 |
| QSJ-16 | 20°90'94.04" 99°55'99.11" | 16.90 | 279.91 | 0.56 | 21.65 | 209.38 |

| Clave de muestra | Latitud, longitud | Concentración (ppm) | | | | |
|------------------|--------------------------------|---------------------|--------|------|-------|--------|
| | | Hg | Pb | Ag | Cr | As |
| QSJ-17 | 20°90'78.6" 99°56'02.85" | 18.78 | 65.50 | 0.93 | 18.17 | 172.92 |
| QSJ-18 | 20°90'82.33" 99°56'22.2" | 21.39 | 46.93 | 0.48 | 20.52 | 106.16 |
| QSJ-19 | 20°90'95.72" 99°56'22.52" | 45.44 | 45.52 | 0.61 | 19.30 | 125.99 |
| QSJ-20 | 20°91'11.23" 99°56'26.66" | 5.60 | 38.70 | 0.48 | 23.49 | 59.90 |
| QSJ-21 | 20°91'15.78" 99°56'46.18" | 19.96 | 33.43 | 0.67 | 33.72 | 32.80 |
| QSJ-22 | 20°90'96.84" 99°56'45.08" | 9.41 | 36.99 | 0.54 | 28.92 | 41.16 |
| QSJ-23 | 20°90'80.57" 99°56'35.19" | NC | 29.15 | 0.67 | 25.55 | 71.97 |
| QSJ-24 | 20°91'46.49" 99°56'08.78" | 32.21 | 51.65 | 0.61 | 28.85 | 44.14 |
| QSJ-25 | 20°91'50.73" 99°56'26.12" | 270.98 | 188.99 | 1.83 | 20.08 | 76.34 |
| QSJ-26 | 20°91'67.17" 99°56'28.31" | 51.60 | 49.39 | 0.54 | 23.55 | 57.54 |
| QSJ-27 | 20°91'83.55" 99°56'12.7" | 19.15 | 38.89 | 0.41 | 26.07 | 57.58 |
| QSJ-28 | 20°91'66.69" 99°56'03.35" | 12.56 | 60.21 | 2.09 | 16.46 | 79.83 |
| QSJ-29 | 20°91'74.51" 99°55'81.53" | 61.38 | 33.29 | 0.09 | 11.44 | 989.90 |
| QSJ-30 | 20°91'96.03" 99°55'85.46" | 53.95 | 71.29 | 0.48 | 19.38 | 177.03 |
| QSJ-31 | 20°90'75.51" 99°57'44.78" | NC | 27.56 | 0.41 | 21.09 | 60.78 |
| QSJ-32 | 20°90'58.26" 99°57'66.72" | NC | 24.11 | 3.17 | 22.60 | 38.57 |
| QSJ-33 | 20°90'39.93" 99°58'00.67" | NC | 29.16 | 1.12 | 17.01 | 53.16 |
| QSJ-34 | 20°90.4'83.2" 99°57.8'31.9" | 4.45 | 21.55 | 0.83 | 19.79 | 34.95 |
| QSJ-35 | 20°90'62" 99°58'18.74" | NC | 24.09 | 0.34 | 8.65 | 22.60 |
| QSJ-36 | 20°90'62" 99°58'18.74" | 16.41 | 25.99 | 0.54 | 17.38 | 63.38 |
| QSJ-37 | 20°90'75.1" 99°58'28.79" | ND | 22.84 | 0.54 | 16.54 | 43.37 |
| QSJ-38 | 20°90'90.98" 99°58'31.45" | NC | 19.34 | 0.29 | 11.29 | 32.14 |
| QSJ-39 | 20°90'89.34" 99°58'16.34" | 5.96 | 27.25 | 0.44 | 16.25 | 24.88 |
| QSJ-40 | 20°90'7'45.9" 99°58'07.8" | NC | 23.07 | 0.39 | 12.67 | 41.83 |

| Clave de muestra | Latitud, longitud | Concentración (ppm) | | | | |
|------------------|-------------------------------|---------------------|--------|------|-------|--------|
| | | Hg | Pb | Ag | Cr | As |
| QSJ-41 | 20°90'75.2" 99°57'89.08" | NC | 30.07 | 0.68 | 16.65 | 37.28 |
| QSJ-42 | 20°90'88.81" 99°57'68.18" | NC | 29.47 | 0.80 | 25.57 | 440.14 |
| QSJ-43 | 20°90'92.63" 99°57'49.87" | NC | 30.07 | 0.71 | 21.04 | 40.25 |
| QSJ-44 | 20°91'09.92" 99°57'52.91" | NC | 42.09 | 0.80 | 18.50 | 51.39 |
| QSJ-45 | 20°90'94.32" 99°57'93.09" | NC | 31.64 | 0.85 | 16.65 | 51.35 |
| QSJ-46 | 20°91'38.59" 99°57'05.81" | NC | 35.15 | 0.61 | 23.77 | 410.79 |
| QSJ-47 | 20°91'20.33" 99°57'03" | NC | 51.92 | 0.75 | 21.62 | 61.41 |
| QSJ-48 | 20°91'16.24" 99°57'26.07" | NC | 29.74 | 0.70 | 24.42 | 41.53 |
| QSJ-49 | 20°90'96.94" 99°57'30.1" | NC | 21.21 | 0.61 | 24.56 | 32.38 |
| QSJ-50 | 20°90'73.69" 99°57'65.07" | NC | 23.64 | 0.63 | 13.14 | 38.58 |
| QSJ-51 | 20°91'35.99" 99°57'26.99" | NC | 42.13 | 0.92 | 16.99 | 32.17 |
| QSJ-52 | 20°91'07.18" 99°57'71.64" | NC | 31.38 | 0.87 | 16.95 | 40.31 |
| QSJ-53 | 20°91'11.28" 99°57'90.59" | NC | 31.96 | 0.43 | 12.86 | 24.12 |
| QSJ-54 | 20°91'24.63" -99.57'67.84" | NC | 36.88 | 0.63 | 17.27 | 30.74 |
| QSJ-55 | 20°91'29.93" 99°57'47.95" | NC | 51.15 | 1.07 | 15.13 | 40.18 |
| QSJ-56 | 20°91'48" 99°57'50.8" | 4.58 | 28.89 | 0.38 | 13.14 | 37.09 |
| QSJ-57 | 20°91'52.89" 99°57'30.53" | 6.98 | 50.46 | 0.58 | 14.00 | 89.12 |
| QSJ-58 | 20°91'69.44" 99°57'51.52" | NC | 32.88 | 0.63 | 14.43 | 27.35 |
| QSJ-59 | 20°91'7'00.8" 99°57'32.33" | NC | 32.89 | 0.58 | 17.27 | 34.85 |
| QSJ-60 | 20°91'74.76" 99°57'13.7.6" | 12.08 | 84.30 | 1.07 | 17.94 | 108.60 |
| QSJ-61 | 20°91'60.64" 99°56'85.68" | NC | 29.42 | 0.63 | 16.69 | 30.89 |
| QSJ-62 | 20°91'55.71" 99°57'11.48" | NC | 34.48 | 0.68 | 18.53 | 39.27 |
| QSJ-63 | 20°91'74.62" 99°56'92.29" | 4.24 | 32.84 | 0.92 | 21.22 | 49.14 |
| QSJ-64 | 20°91'80.91" 99°56'69.93" | NC | 31.07 | 0.77 | 26.74 | 54.12 |
| QSJ-65 | 20°91'66.33" 99°56'56.06" | 33.11 | 111.65 | 1.31 | 18.40 | 72.68 |

| Clave de muestra | Latitud, longitud | Concentración (ppm) | | | | |
|---|------------------------------|---------------------|-------|------|-------|-------|
| | | Hg | Pb | Ag | Cr | As |
| QSJ-66 | 20°91'81.65" 99°56'37.46" | NC | 29.43 | 0.82 | 16.14 | 26.92 |
| QSJ-67 | 20°90'37.63" 99°57'59.26" | NC | 30.52 | 0.68 | 13.23 | 41.79 |
| QSJ-68 | 20°90'63.16" 99°57'26.99" | 43.13 | 48.06 | 0.82 | 12.10 | 17.40 |
| NC= No Cuantificable ND= No Detectable | | | | | | |

En la tabla anterior se observa que de las 68 muestras recabadas, 10 de ellas superan el límite de concentración de mercurio total establecido por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (23 mg/kg); estas muestras son las siguientes: QSJ-08, QSJ-13, QSJ-19, QSJ-24, QSJ-25, QSJ-26, QSJ-29, QSJ-30, QSJ-65 y QSJ-68.

Analizando la tabla 3.2, la mayor parte de las muestras se tomaron de sitios urbanizados, es por ello la importancia de este estudio, exceptuando la muestra QSJ-19 que se tomó en un monte con vegetación silvestre y la QSJ-68 que se tomó a la salida del municipio (Figura 4.1).

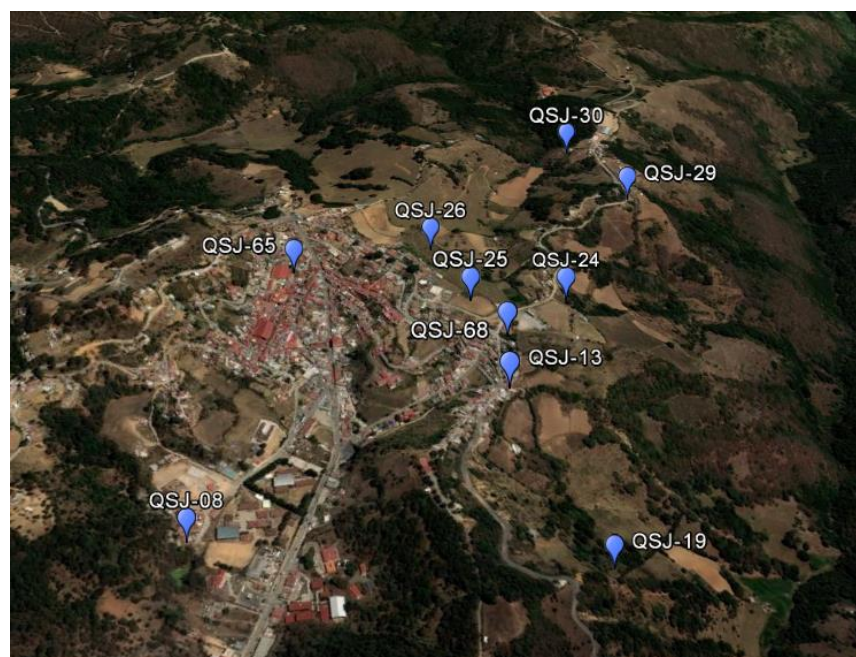


Figura 4.1. Localización de las 10 muestras que superaron el límite para Hg de 23 mg/Kg

Estas diez muestras se sometieron a la especiación química secuencial con el fin de, no sólo conocer la concentración total de mercurio, sino también identificar las especies de mercurio y, así saber, el riesgo presente en el sitio de estudio.

En la siguiente tabla, se resume de manera didáctica de las concentraciones de mercurio, arsénico, plomo, cromo hexavalente y plata.

Tabla 4.3. Descripción de concentraciones de los cinco metales analizados.

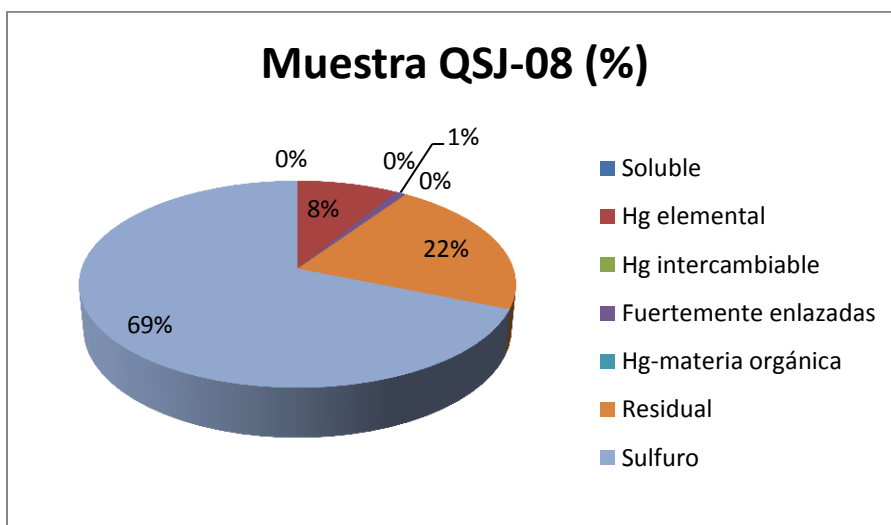
| | Concentración (mg/Kg) | | | | |
|---------------------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Hg | Pb | Ag | Cr | As |
| Máximo | 270.98 | 749.58 | 6.35 | 33.72 | 989.90 |
| Media | 14.86 | 64.57 | 0.79 | 18.79 | 106.79 |
| Mediana | 4.19 | 36.02 | 0.63 | 18.29 | 54.71 |
| Mínimo | 0.33 | 19.34 | 0.07 | 8.65 | 17.40 |
| Desviación estándar | 34.65 | 99.30 | 0.83 | 4.93 | 158.93 |

En la tabla anterior se puede observar que la mayoría de las muestras analizadas, superan el límite establecido por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para arsénico (22 mg/kg). Para el caso de mercurio, la muestra QSJ-25 es la que tiene la mayor concentración y la muestra QSJ-08 es la que tiene la mayor concentración de plomo. Ambas muestras se tomaron en zona urbanizadas, lo que sugiere un posible riesgo a la población de estas zonas.

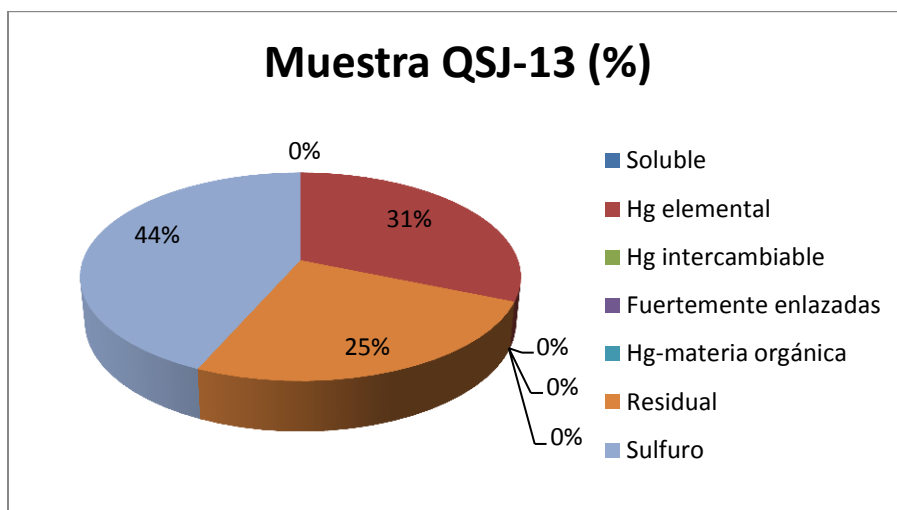
4.4. Especiación química secuencial

Con base en los resultados mostrados en la tabla 5.2, las diez muestras que superaron el límite establecido para suelos (23 mg/kg) se sometieron al análisis de especiación química de acuerdo al método desarrollado por Belmont, (2008); a cuatro muestras se les realizó la especiación química identificando siete fracciones, con los siguientes resultados:

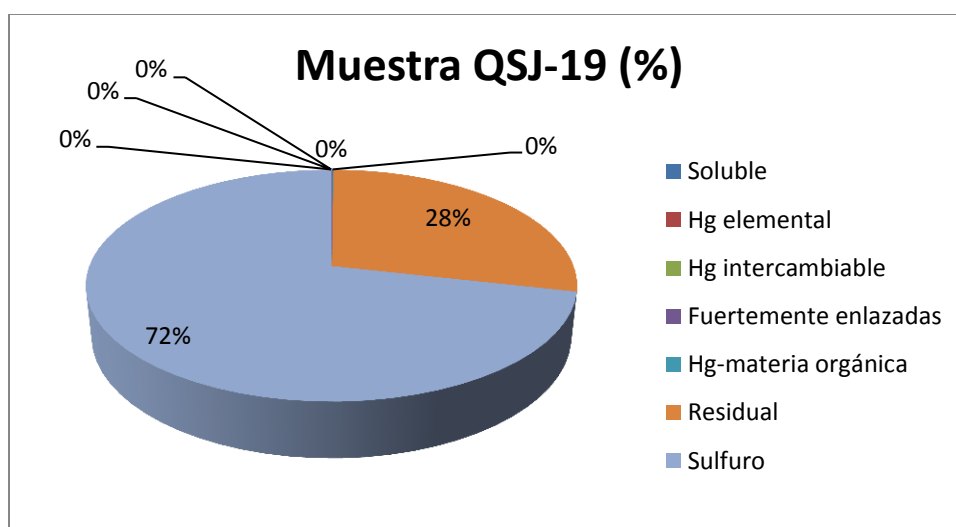
| Muestra QSJ-08 | | |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Fracción | Concentración | % Recobro |
| Total | 44.14 | |
| Soluble | 0.00 | 0.00 |
| Hg elemental | 3.85 | 8.73 |
| Hg intercambiable | 0.00 | 0.00 |
| Fuertemente enlazadas | 0.40 | 0.09 |
| Hg-materia orgánica | 0.00 | 0.00 |
| Residual | 9.64 | 21.85 |
| Sulfuro | 30.64 | 69.00 |
| Suma | 44.53 | 100.88 |



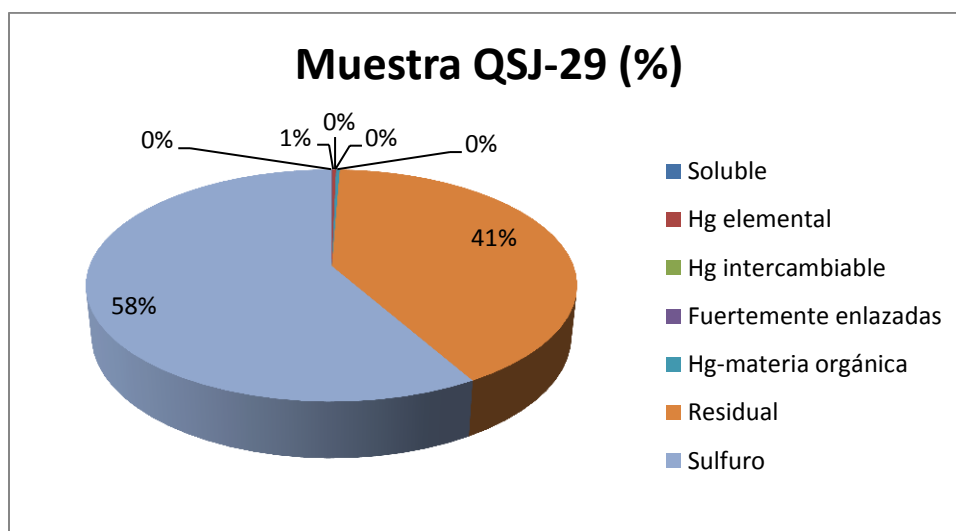
| Muestra QSJ-13 | | |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Fracción | Concentración | % Recobro |
| Total | 34.32 | |
| Soluble | 0.00 | 0.00 |
| Hg elemental | 10.73 | 31.00 |
| Hg intercambiable | 0.00 | 0.00 |
| Fuertemente enlazadas | 0.00 | 0.00 |
| Hg-materia orgánica | 0.00 | 0.00 |
| Residual | 8.7 | 25.00 |
| Sulfuro | 14.89 | 44.00 |
| Suma | 34.32 | 100.00 |



| Muestra QSJ-19 | | |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Fracción | Concentración | % Recobro |
| Total | 46.54 | |
| Soluble | 0.00 | 0.00 |
| Hg elemental | 0.00 | 0.00 |
| Hg intercambiable | 0.00 | 0.00 |
| Fuertemente enlazadas | 0.04 | 0.10 |
| Hg-materia orgánica | 0.02 | 0.04 |
| Residual | 13.65 | 28.00 |
| Sulfuro | 34.37 | 72.00 |
| Suma | 48.08 | 100.14 |



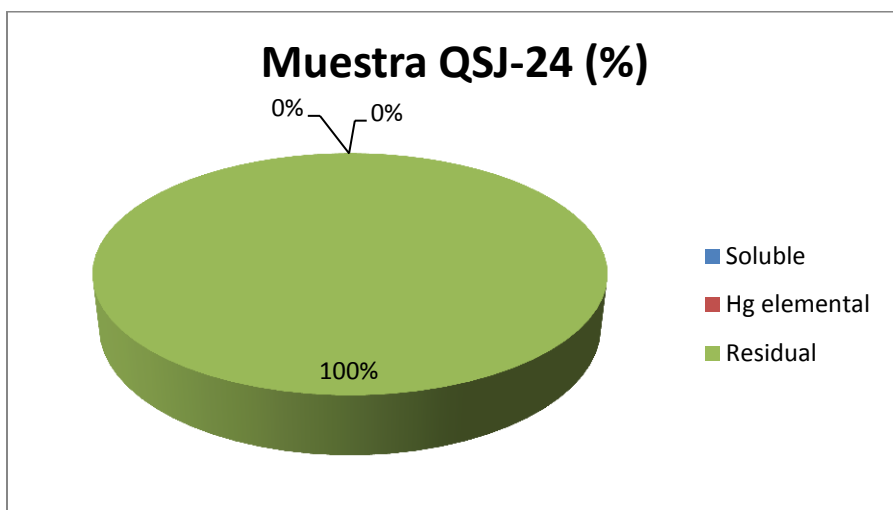
| Muestra QSJ-29 | | |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Fracción | Concentración | % Recobro |
| Total | 61.38 | |
| Soluble | 0.01 | 0.02 |
| Hg elemental | 0.19 | 0.32 |
| Hg intercambiable | 0.00 | 0.00 |
| Fuertemente enlazadas | 0.00 | 0.00 |
| Hg-materia orgánica | 0.18 | 0.30 |
| Residual | 25.24 | 41.00 |
| Sulfuro | 35.79 | 58.00 |
| Suma | 61.41 | 100.05 |



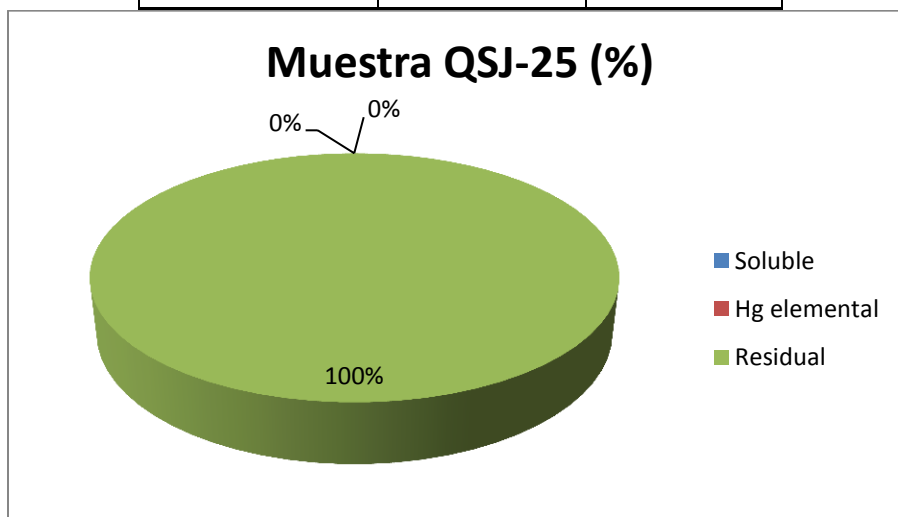
Como se observa en las muestras anteriores, el comportamiento señala que en tres de las fracciones, intercambiable, fuertemente enlazada y orgánica, no se detectó la presencia de mercurio, por lo que se decidió suprimir éstas fracciones para solamente obtener tres: soluble, mercurio elemental y mercurio residual; esta última comprendería la fracción de sulfuros y residual.

A continuación se presentan los resultados de las muestras especiadas, obteniendo tres fracciones.

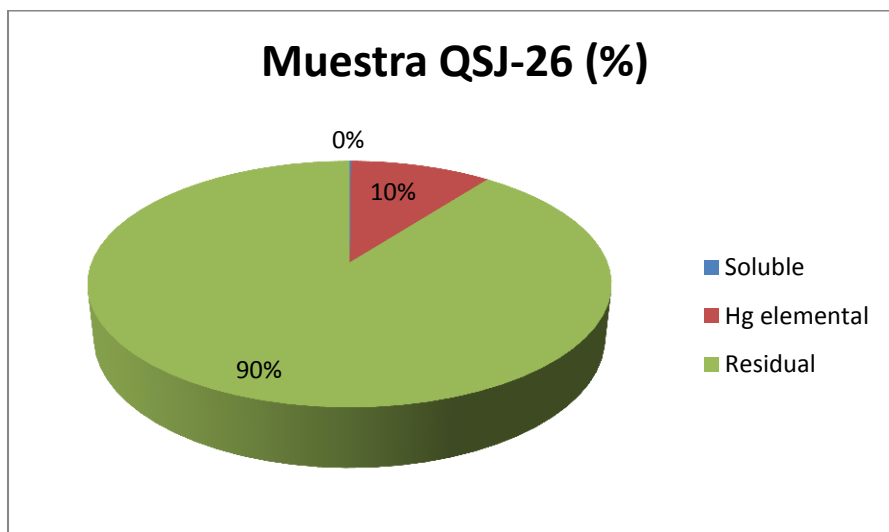
| Muestra QSJ-24 | | |
|----------------|---------------|---------------|
| Fracción | Concentración | % Recobro |
| Total | 32.21 | |
| Soluble | 0.00 | 0.00 |
| Hg elemental | 0.00 | 0.00 |
| Residual | 33.66 | 104.50 |
| Suma | 33.66 | 104.50 |



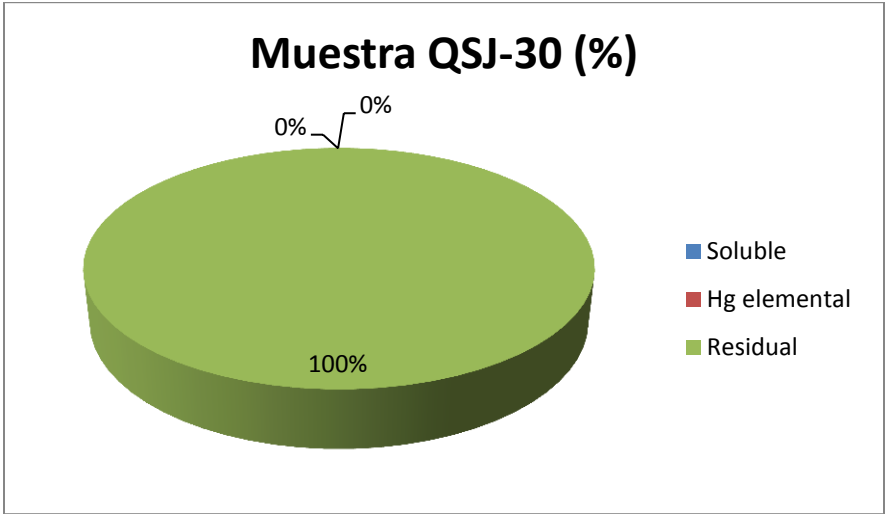
| Muestra QSJ-25 | | |
|----------------|---------------|---------------|
| Fracción | Concentración | % Recobro |
| Total | 270.98 | |
| Soluble | 0.00 | 0.00 |
| Hg elemental | 0.00 | 0.00 |
| Residual | 307.19 | 113.36 |
| Suma | 307.19 | 113.36 |



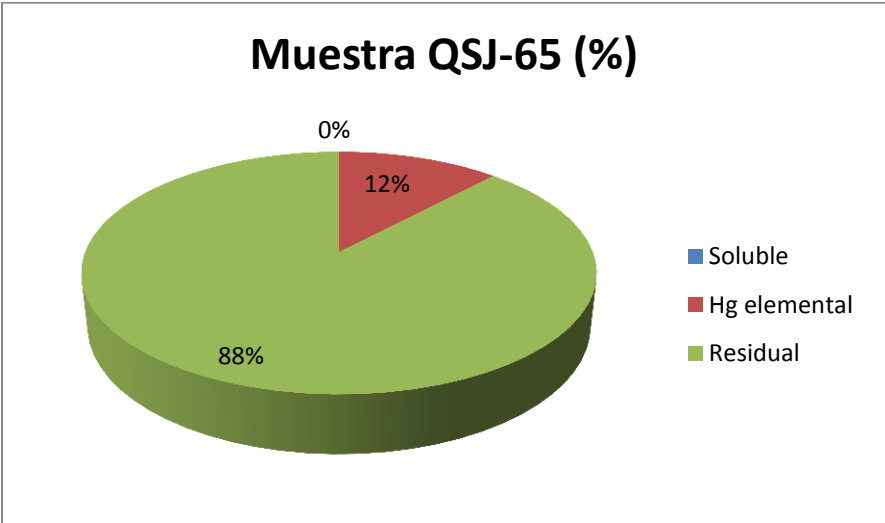
| Muestra QSJ-26 | | |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Fracción | Concentración | % Recobro |
| Total | 54.04 | |
| Soluble | 0.05 | 0.10 |
| Hg elemental | 5.59 | 10.36 |
| Residual | 48.4 | 89.56 |
| Suma | 54.04 | 100.02 |



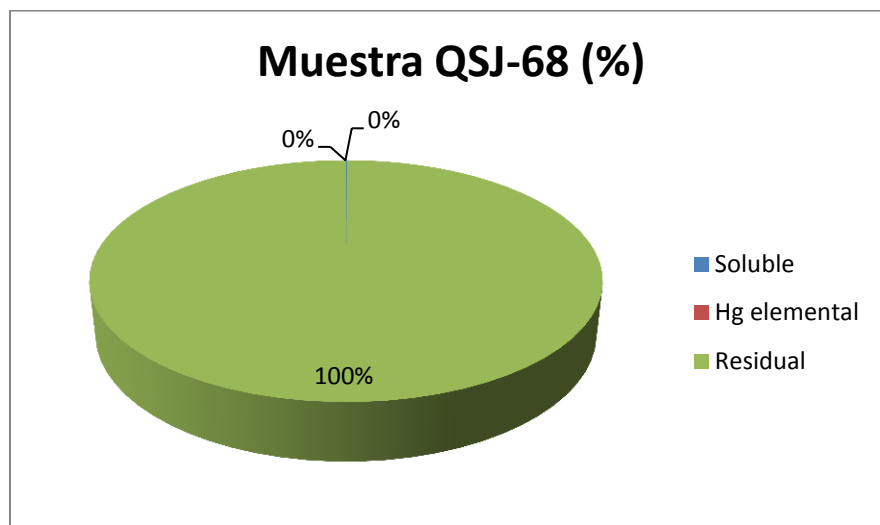
| Muestra QSJ-30 | | |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Fracción | Concentración | % Recobro |
| Total | 41.50 | |
| Soluble | 0.00 | 0.00 |
| Hg elemental | 0.00 | 0.00 |
| Residual | 43.25 | 104.22 |
| Suma | 43.25 | 104.22 |



| Muestra QSJ-65 | | |
|----------------|---------------|--------------|
| Fracción | Concentración | % Recobro |
| Total | 33.11 | |
| Soluble | 0.00 | 0.00 |
| Hg elemental | 3.98 | 12.00 |
| Residual | 29.1 | 87.89 |
| Suma | 33.08 | 99.89 |



| Muestra QSJ-68 | | |
|----------------|---------------|---------------|
| Fracción | Concentración | % Recobro |
| Total | 42.78 | |
| Soluble | 0.01 | 0.03 |
| Hg elemental | 0.00 | 0.00 |
| Residual | 43.12 | 100.79 |
| Suma | 43.13 | 100.82 |



Con la ayuda de las gráficas, podemos darnos cuenta que la fracción predominante es la fracción de mercurio residual (comprendiendo sulfuro de mercurio y residual) que va en proporciones desde un 60% a un 100% del mercurio total presente en las muestras sometidas a la especiación. Respecto a la movilidad de cada especie; el sulfuro de mercurio, presente en la naturaleza, es la especie más estable del mercurio siendo poca la movilidad de ésta a cualquier otro compartimento ambiental. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que bajo alguna condición ambiental, se pueda favorecer la metilación con lo que su movilidad aumentaría significativamente, así como el riesgo potencial a la salud humana.

Para la identificación de la fracción residual se utiliza una disolución saturada de sulfuro de sodio, este proceso es no es frecuente en la naturaleza por lo que la liberación de esta especie de un compartimento ambiental es nulo.

La especie de mercurio elemental, presenta una movilidad baja desde la matriz del suelo a cualquier otro compartimento ambiental, por su baja solubilidad y volatilidad a temperaturas superiores a 80°C. Esta especie, no está en gran proporción dentro de las muestras especiadas, a excepción de la muestra QSJ-13 con un 31% y 10%, del mercurio total, en tres muestras.

Las especies de mercurio fuertemente enlazadas e intercambiables, no están en concentraciones significativas. De igual manera la especie orgánica, que representa el compuesto con mayor toxicidad, tiene un porcentaje máximo de 1% del mercurio total presente en las muestras sometidas a la especiación.

Con lo que respecta a la especie de mercurio soluble en agua, en la muestra QSJ-26 alcanza un porcentaje máximo de 0.1% del mercurio total.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se llevó a cabo la cuantificación de la concentración total de Hg, Pb, Ag, Cr y As de las muestras de suelo de San Joaquín en el estado de Querétaro.

Para el caso de la población de San Joaquín, se encontró que solamente la concentración promedio de arsénico en suelos rebasa el valor límite establecido por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (22 mg/kg para arsénico). Sin embargo, para el caso de mercurio y plomo si se encontraron algunas muestras que tienen concentraciones por arriba de esta norma con valores de hasta 270.98 mg/kg (QSJ-08) para mercurio y 749.58 mg/kg (QSJ-25) para plomo.

Se estima que los niveles de arsénico pueden ser de origen natural. Sin embargo para el caso de mercurio, si puede existir relación con actividades humanas relacionadas con la explotación de mineral de plata.

Los resultados de la especiación química secuencial de mercurio para las muestras de San Joaquín, arrojaron que el sulfuro de mercurio, que es una especie muy estable, se encuentra en concentraciones de 14.89 a 307.19 mg/kg, mientras que la fracción soluble (y que pudiera ser de mayor preocupación) va de 0.01 a 0.05 mg/kg, lo cual representa que el suelo analizado tiene baja disponibilidad en el ambiente y representa un bajo riesgo, dada su baja solubilidad en agua y su alta resistencia a los procesos de metilación anaerobia. Sin embargo, el sulfuro puede ser transformado a sulfatos y sulfitos por procesos de oxidación aerobia por lo que se debe dar seguimiento a la realización de actividades en la zona que pudieran favorecer la reconversión de especie, tales como agricultura, extracción secundaria de mercurio, etc.

La fracción elemental se encontró en una concentración de hasta 10.73 mg/kg, lo cual se encuentra por debajo del límite establecido por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Esto puede estar relacionado con remanentes de los procesos de amalgamación de plata de la época colonial.

Las especies unidas a materia orgánica y las especies fuertemente enlazadas presentan valores por debajo del límite de detección y no representa riesgos potenciales importantes.

El método de especiación química secuencial de mercurio desarrollado en este estudio permitió la identificación de especies de mercurio en suelos contaminados utilizando diferentes medios de extracción mediante una metodología integrada, eficiente y rentable que identifica las siguientes especies: mercurio soluble en agua, mercurio elemental (amalgamado), mercurio intercambiable, fuertemente enlazado (mineralizado y oxi-hidróxidos de Fe y Mn), mercurio enlazado a materia orgánica, sulfuros de mercurio y fracción residual.

De nuestros resultados, se desprende la conclusión de que una de las principales rutas de exposición por mercurio se da a través de los suelos y polvos, los cuales fueron encontrados en altos niveles en la zona habitada de la población de San Joaquín, particularmente para el caso de los niños ya que tienen un mayor contacto con los polvos y suelos en edades tempranas.

Se recomienda mitigar el riesgo potencial cubriendo el terreno, pavimentando las calles, el patio trasero y dentro del interior de las casas para evitar la dispersión y la exposición a la población.

Además, el estudio consideró el análisis de la concentración total de arsénico dado que está asociado con el proceso minero. Los resultados mostraron la presencia de ambos metales en altas concentraciones en la mayoría de los sitios considerados en este estudio. Por este motivo, debería desarrollarse la especiación de As así como la valoración de riesgos.

Finalmente, queda abierta la posibilidad de estudios por exposición en cuerpos agua que pueda estar contaminada con metales, ya que no fue incluida en los alcances del trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

Acosta y Asociados (2001). Inventario de sitios en México con concentraciones elevadas de mercurio. Comisión para la Cooperación Ambiental, INE, México.

Amacher, C. M., Kotuby-Amacher, J., Selim, H. M., Iskandar, I. K. (1986). Retention and release of metals by soils evaluation of several models. *Geoderma* 38, 131-154.

Beatty, R. D., Kerber, J. D., (2002). Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry. Perkin-Elmer Instruments.

Bell, F. P., James, R. B. and Chaney, L. R. (1991). Heavy metal extractability in long term sewage sludge and metal salt-amended. *J. Environ. Qual.* 20: 481-486.

Belmont, F. (2008). Especiación química secuencial de mercurio en suelos contaminados del estado de Hidalgo. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM.

Biester, H. and Scholz, C. (1997). Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environ. Science and Technology.* 31: 233-239.

Bloom, N. *et al.* (2003). Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta.* 479: 233-248.

Castro, J. (2011). Informe sobre el mercado del mercurio en México. Comisión para la Cooperación Ambiental. Canadá.

Chen, W., Tan, S. K. and Tay, J. H. (1996). Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs. *Wat. Air and Soil Pollut.* 92: 273-287.

- Chu, C.C., Huang, C.C., Ryu, S.J, y Wu, T.N. (1998). Chronic inorganic mercury induced peripheral neuropathy. *Acta Neurol. Scand.* 98 (6): 461-465.
- Consejo de Recursos Minerales (2002). Anuario estadístico de la minería mexicana 2001. Consejo de Recursos Minerales, México.
- Cottenier, A., Camerlynck, R. Verloo, m. and Dhaese, A. (1979). Fractionation and determination of trace elements in plants, soils and sediments. *Pure and Appl. Chem.* 52: 45-53.
- Counter, S.A., Buchanan, L.H., Ortega, F., y Laurell, G. (2002). Elevated blood mercury and neuro-otological observations in children of the Ecuadorian gold mines. *J. Toxicol. Environ. Health A.* 65 (2): 149-163.
- Cuapio, C., *et al.* (2004). La explotación de mercurio en el distrito minero de San Joaquín, Querétaro, *Mineralogía e Historia.* IX, Coloquio de Mineralogía, GEOS 24 (2): 202
- Di Giulio, R. and Ryan, E. (1987). Mercury in soils, sediments, and clams from a North Carolina Peatland *Water, Air and Soil Pollution.* 33: 205-219.
- Ebinghaus, R., Lacerda, L. *et al.* (1999). *Mercury Contaminated Sites*, First Edition. Springer- Verlag Publishers. Berlin.
- Elhassani, S.B. (1982). The many faces of methylmercury poisoning. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* 19 (8): 875-906.
- Ellingsen, D.G., Bast-Pettersen, R., Efskind, J., y Thomassen, Y. (2001). Neuropsychological effects of low mercury vapor exposure in chloralkali workers. *Neurotoxicology.* 22 (2): 249-258.
- Eto, K., Yasutake, A., Nakano, A., Akagi, H., Tukunaga, H., y Kojima, T. (2001). Reappraisal of the Historic 1959 Cat Experiment in Minamata by the Chisso Factory. *Tohoku J. Exp. Med.* 194 (4): 197-203.

Fergusson, J. E. (1990). *The Heavy Elements: Chemistry, environmental impact and Health effects*. Primera Edición. Pergamon Press. New York.

Greenwood, M. R. (1985). Methylmercury poisoning in Iraq. An epidemiological study of the 1971-1972 outbreak. *J. Appl. Toxicol.* 5 (3): 148-159.

Hlavay, J. and Polyák, K. (1998). Chemical speciation of elements in sediments samples collected at Lake Balaton. *Microchemical J.* 58: 281-290.

Holm, E. P., Christensen, H. T., Tjell, C. J. and Mcgrath, P. S. (1995). Speciation of cadmium and zinc with application to soil solutions. *J. Environ. Qual.* 4: 183-190.

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) (2009) http://www.inegi.org.mx/lib/olap/general_ver4/MDXQueryDatos.asp?#Regreso&c=10401

Kapata-Pendias, A., Adriano, C. D., (1995). Trace metals. In: Recheigl, E. J. (Ed.) *Soils amendments and environmental Quality*. Lewis Publishers. Boca raton. CRC Press. London. Pp. 139-167.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1992). *Trace elements in soils and plants*, (2^a ed.). Boca raton. CRC Press, London.

Kajiwara, Y., Yasutake, A., Adachi, T., y Hirayama K. (1996). Methylmercury transport across the placenta via neutral amino acid carrier. *Arch. Toxicol.* 70 (5): 310-314.

Keller, C. and Védy, C. (1994). Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *J. Environ. Qual.* 23: 987-999.

Kirk, R. E. y Othmer, D. F. (Editores) (1995). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 16. John Wiley and Sons, New York.

- Kondo K. (2000). Congenital Minamata disease: warnings from Japan's experience. *J. Child Neurol.* 15 (7): 458-464.
- Kondo K. (1996). Incidence of Minamata disease in communities along the Agano river, Niigata, Japan--patterns of the exposure and official diagnosis of patients. *Nippon Eiseigaku Zasshi.* 51 (2): 599-611.
- Lacerda, L. (1998). Mercury from gold and silver mining: A chemical time bomb, Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, Alemania.
- Lake, D. L., Kirk, W. W. and Lester, J. N. (1984). Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: A review. *J. Environ. Qual.* 13 (2): 175-183.
- Lang, M. F. (1977). El monopolio estatal del mercurio en el México colonial (1550-1710). Fondo de Cultura Económica. Primera edición. México. Páginas 353-354.
- Langenscheidt, A. La Minería en la Sierra Gorda. *Arqueología Mexicana.* 2006, 77(13): 46-53
- Langford, N., y Ferner, R. (1999). Toxicity of mercury. *J. Hum. Hypertens.* 13 (10): 651-656.
- Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. Environmental Protection Agency (EPA), EE.UU. (1996).
- Miller, J. N. and Miller, J. C. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica. 4ª Edición.
- Mottet, N.K., Shaw, C.M., y Burbacher, T.M. (1985). Health risks from increases in methylmercury exposure. *Environ. Health Perspect.* 63: 133-140.
- Navarro, R. (2009). Estudio de los suelos contaminados con mercurio del estado de Querétaro, sus especies y ensayos de biodisponibilidad. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM.

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

Olmos, J. (2006). Estudio de los métodos de especiación química secuencial de mercurio en jales de minería. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM.

Ozuah, P. O. (2001). Folk use of elemental mercury: a potential hazard for children J. Natl. Med. Assoc. 93 (9): 320-322.

Panorama minero del Estado de Querétaro, Coordinación General de Minas, Secretaría de Economía (SE) (2008); www.sgm.gob.mx.

Pedrag, P. and Petar, P. (1994). Alluvial aquifer contamination: exchangeable heavy metals and factors affecting their spatial distribution. *Water, Air, and Soil Pollut.* 74: 155-167.

PROYNMX-AA-132-SCFI-2006. Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra.

Ramírez, B. E. (2007). Desarrollo de metodologías de análisis por inyección secuencial para la determinación de fosfatos, arsenatos y arsenitos. Tesis Licenciatura. Facultad de Química. UNAM

Reilly, C. (1980). *Metal contamination of food*. Applied Science Publishers.

Rendell, P. S. and Batley, G. E. (1980). Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ Sci. And Technol.* 14 (3): 314-318.

Ross, M. S. (1994). Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. *In* Ross, M. S. (Ed.). *Toxic metals in soils-plants systems*. Wiley and Sons. Chichester, UK.

Settle, F. (Editor) (1997). Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice-Hall Hispanoamericana, México. pp 995

SGM. Inventario físico de los recursos del municipio Peñamiller, Querétaro. Servicio Geológico Mexicano. Fideicomiso de Fomento Minero. México, 2007.

Sims, T. J. and Kline, S. J. (1991). Chemical Fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. J. Environ Qual. 20: 387-395.

Smith, J.C., y Farris, F.F. (1996). Methyl mercury pharmacokinetics in man: a reevaluation. Toxicol. Appl. Pharmacol. 137 (2): 245-252.

Smith, J.C., Allen, P.V., Turner, M.D., Most, B., Fisher, H.L, y Hall L.L. (1994). The kinetics of intravenously administered methyl mercury in man. Toxicol. Appl. Pharmacol. 128 (2): 251-256.

Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51 (7): 844-851.

The Merck Index (2006). Décimocuarta edición. John Wiley and Sons, New York.

Tirado, V., Garcia, M.A., Moreno, J., Galeano, L.M., Lopera, F., y Franco A. (2000). Pneuropsychological disorders after occupational exposure to mercury vapors in El Bagre (Antioquia, Colombia). Rev. Neurol. 31 (8): 712-716.

Tsuchiya, H., Mitani, K., Kodama. K., y Nakata, T. (1984). Placental transfer of heavy metals in normal pregnant Japanese women. Arch. Environ. Health. 39 (1): 11-17.

United States Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration, EE.UU. (2009)

<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id140/id140.html>

Wallschläger, D. *et al.* (1998). Mercury speciation in floodplain soils and sediments along a contaminated river transect, *J. Environ. Qual.* 27: 1034-1044