



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**Posgrado en Ciencias de la Tierra
Instituto de Geofísica**

**IMPACTO AMBIENTAL DEL Hg CONTENIDO EN RESIDUOS MINEROS EN UNA ZONA MINERA
ABANDONADA EN LA CERCANÍA DE CEDRAL, SAN LUIS POTOSÍ**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

P R E S E N T A

Ramón Gerardo Jiménez Galicia

TUTOR

Ofelia Morton Bermea (Instituto de Geofísica, UNAM)

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Irma Cruz Gavilán García (Facultad de Química, UNAM)

Mario Villalobos Peñalosa (Instituto de Geología, UNAM)

Blanca Lucia Prado Pano (Instituto de Geología, UNAM)

Javier Castro Larragoitia (Posgrado en Ciencias de la Tierra)

MÉXICO D.F.

noviembre 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.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



Of. No. PCT/GITJ/497/13

Asunto: Aprobación de tema, asesor de tesis
y asignación de jurado para examen de grado.

RAMÓN GERARDO JIMÉNEZ GALICIA

Estudiante de Maestría

Presente,

El Comité Académico del Posgrado, reunido en sesión ordinaria el 25 de junio del año en curso, aprobó el tema de tesis titulado "Impacto ambiental del Hg contenido en residuos mineros en una zona minera abandonada en la cercanía de Cedral, San Luis Potosí". Así mismo ratificó a la Dra. Ofelia Morton Bermea como asesora del mismo y designó a los siguientes investigadores como jurado para su examen de grado.

Dra. Irma Cruz Gavilán García

Dr. Mario Villalobos Peñalosa

Dra. Ofelia Morton Bermea

Dra. Blanca Lucia Prado Pano

Dr. Javier Castro Larragoitia

Presidente

Vocal

Secretario

Suplente

Suplente

Sin otro particular por el momento, reciba un saludo cordial.

Atentamente,

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Ciudad Universitaria, a 31 de julio de 2013.

COORDINADOR DEL PROGRAMA

DR. GUSTAVO TOLSON JONES

GITJ'achg

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ofelia Morton Bermea del Laboratorio ICP-MS, del Instituto de Geofísica; por su valiosa asesoría en este trabajo de tesis.

A la M. en C. Elizabeth Hernández Álvarez del Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica; por el apoyo en la metodología analítica y el procesamiento de muestras.

A los miembros del jurado, por el tiempo dedicado a la revisión de la tesis y a sus valiosas contribuciones que mejoraron el contenido del presente trabajo.

Al Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía, UNAM; por facilitarme el uso del microondas para las digestiones ácidas.

A CONACyT, por el apoyo económico otorgado durante el período como estudiante de maestría.

RESUMEN

Las características tóxicas del mercurio han sido ampliamente estudiadas. El uso del mercurio (Hg) en el proceso de extracción de metales, tales como oro (Au) y plata (Ag) en la industria minera ha repercutido en el enriquecimiento anómalo de este elemento en el medio ambiente y como consecuencia su impacto en la salud de seres vivos de las zonas afectadas. Este procedimiento de extracción (comúnmente conocido como amalgamación) ha sido ampliamente utilizado en México desde tiempos de la Colonia. En la zona de Cedral, San Luis Potosí, se establecieron importantes haciendas de beneficio donde se procesó material extraído de las minas de Ag de la región minera de Real de Catorce. Los desechos mineros de estas actividades (comúnmente conocidos como jales) representan una fuente potencial de contaminación de Hg muy importante en la zona.

Este estudio presenta los resultados de la evaluación del impacto del uso de Hg en esta actividad en el medio ambiente de Cedral S.L.P. Se tomaron 12 muestras representativas de los principales jales (El Caballo y Jesús María) y 18 muestras de suelos de casas hasta una distancia de 2 Km de los jales estudiados. La concentración total de Hg fue determinada por ICP-MS. Se encontró que 2 muestras de suelos y 4 muestras de jales sobrepasan las concentraciones recomendadas por la NOM-147-SEMARNAT/SSA-1-2004 mientras que en 9 suelos y 12 jales es más alta que los límites permisibles en Canadá según la norma Soil Quality Guideline de Canadá. Además de los análisis obtenidos por ICP-MS, muestras representativas de suelos y jales fueron analizadas, por otros métodos analíticos reportados como adecuados para la determinación de Hg (ICP-MS, DMA y CVAAS) con el fin de evaluar su capacidad de ser utilizados en proyectos de esta naturaleza. Las concentraciones de Hg obtenidas por los tres métodos se encuentran en el mismo rango de concentración, sin embargo el DMA demuestra ser un método sencillo, rápido y de nulo uso de reactivos. Con el fin de evaluar el impacto de la contaminación antropogénica del Hg, se determinó Hg total en muestras de sangre de niños de edad preescolar de la zona de estudio. Los resultados muestran concentraciones alarmantes en un rango entre 4 $\mu\text{g/L}$ y 76.76 $\mu\text{g/L}$, siendo el límite permitido 5.8 $\mu\text{g/L}$ (USEPA). El grado de biodisponibilidad del Hg en suelos y jales fue evaluado de la determinación de la proporción de las especies de Hg en el Hg total. Los resultados indican que la fracción residual (especies principales: HgO y HgS) representa la mayor parte del Hg en las muestras de suelos y jales analizadas. Esto no concuerda con las

altas concentraciones encontrada en sangre de niños de la zona y sugiere que además de los materiales ambientales estudiados, existen otras rutas de exposición, donde probablemente el Hg este concentrado en fases más disponibles como la orgánica (especie principal: CH_3Hg^+), que afectan de manera directa a la población.

ABSTRACT

The toxic properties of mercury have been widely studied. The use of mercury (Hg) in the extraction process of metals, such as gold (Au) and silver (Ag) in the mine industry has caused an anomalous enrichment of this element in the environment, and as a consequence has increased its potential toxicity to living organisms of the affected area. This extraction procedure (commonly known as amalgamation) has been widely used in Mexico since the Spanish colonial period. In the zone of Cedral S.L.P. were established important processing centers were established (known as *haciendas de beneficio*) for the extracted material of the silver mines of the the Real de Catorce mine district. The mine wastes (tailings) from these activities represent a very important Hg pollution source in the zone.

This study presents the results an evaluation of the impact of the use of Hg in extraction mining in the environment from Cedral S.L.P. 12 representative samples were taken from the principal mine tailings of the area (*El Caballo* and *Jesús María*), and 18 soil samples from houses of the area at a distance going as far as 2 Km from the studied mine tailings. The total concentration of Hg was analyzed by ICP-MS. It was found that 2 soil samples and 4 mine tailing samples exceed the limit concentration of the NOM-147-SEMARNAT/SSA-1-2004, while the total Hg concentrations found in 9 soils and 12 mine tailings exceed the limit concentration according to the Soil Quality Guideline of Canada. Representative samples of soil and mine tailings were analyzed by additional adequate analytical methods reported for the determination of Hg (ICP-MS, DMA and CVAAS) in order to evaluate the capacity of their routine use for similar samples. The obtained Hg concentrations for the three methods were found in the same concentration range, standing out the DMA for being a simple method, quick and requiring no samples pretreatment. In order to evaluate the impact of anthropogenic pollution of Hg, an analysis of the total Hg concentration of kindergarden children blood samples was carried out in the studied zone. The results show concerning concentrations in a range between 4 $\mu\text{g/L}$ and 76.76 $\mu\text{g/L}$. The level of Hg bioavailability in soils and tailings was evaluated by determining the proportion of the main Hg species from the total Hg. The results show that the residual fraction (principal species: HgO and HgS) was the main contributor in the analyzed samples. These results are inconsistent with the high Hg concentrations found in the blood of the children from the zone, suggesting that there are

other exposure routes where probably the Hg is concentrated in more important phases such as the organic fraction (main specie: CH_3Hg^+) which directly affect the population of Cedral.

INDICE

Resumen	I
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	6
3. HIPÓTESIS	7
4. ANTECEDENTES	8
4.1 Generalidades del Hg y especies	8
4.1.1 Rutas de exposición	11
4.1.2 Mecanismos de afectación de las principales especies tóxicas	13
4.1.3 Distribución en el organismo de las principales especies tóxicas de Hg	14
4.1.4 Eliminación de las principales especies tóxicas de Hg	15
4.2 .Uso del Hg en la minería	17
4.2.1 Proceso de amalgamación de Au y Ag con Hg	19
4.2.2 Residuos mineros con alto contenido de Hg en México	21
4.3. Métodos analíticos para la determinación de Hg	24
4.3.1 Métodos analíticos aplicados a la determinación de Hg	24
5. ÁREA DE ESTUDIO	29
5.1 Localización Geográfica	29
5.2 .Características físicas del área de estudio	30
5.2.1 Geología	30
5.3 Región Minera de la Sierra de Catorce	31
5.3.1 Yacimientos Minerales	31
5.4 Distribución de los residuos de jales	32
6. PARTE EXPERIMENTAL	33
6.1 Muestreo	33

6.2 Preparación de las muestras para su análisis	37
6.2.1 Pretratamiento del material de plástico	37
6.2.2 Procedimiento de digestión	37
6.2.3 Preparación de muestras de sangre	38
6.3 Análisis por ICP-MS	39
6.4 Análisis por DMA (Direct Mercury Analyzer)	39
6.5 Análisis de especiación química de Hg	39
6.5.1 Pretratamiento de la muestra	40
6.5.2 Determinación de las especies de Hg por absorción atómica por vapor frío	40
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
7.1 Contenido de Hg total	42
7.1.1 Concentración de Hg en jales y suelos	42
7.2 Comparación del contenido de Hg en suelos y jales obtenidos por diferentes métodos analíticos	44
7.3.1 Especiación química del Hg en suelos y jales de la zona de Cedral, SLP.	45
7.3.2 Comparación de los niveles de contaminación de Hg encontrados en este estudio y los reportados en otras zonas.	47
7.4.1 Concentración de Hg en sangre	48
7.4.2 Comparación de las concentraciones de Hg en sangre obtenida en este estudio con las reportadas en otras partes del mundo.	49
8. CONCLUSIONES	51
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

ANEXO I. Certificado de Análisis. Material de Referencia Certificado (MRC) 2709 San Joaquin Soil. **61**

1. Principales especies de Hg en el ciclo geoquímico	9
2. Concentración de Hg en suelos, jales y en MRC 2709 por ICP-MS	42
2.1 Concentraciones de Hg en suelos y jales analizados	43
3. Comparación de la precisión (%RSD) y exactitud (%error) de Hg total en suelos y jales por ICP-MS, DMA y AA para duplicados de análisis de cada muestra	45
4. Resultados de la especiación de Hg en suelos y jales de Cedral, San Luis Potosí.	47
5. Comparación de la concentración promedio de Hg en suelos de diferentes regiones mineras del mundo y este trabajo (mg/kg)	48
6. Concentración de Hg en sangre de niños de Cedral, San Luis Potosí por DMA	49
7. Comparación de la concentración de Hg en sangre de comunidades del mundo y este trabajo (µg/L)	50

Índice de Figuras

1. Ciclo biogeoquímico del Hg	10
2. Diagrama de las partes principales de un espectrofotómetro de absorción atómica	25
3. Esquema del analizador directo de Hg (DMA-80)	27
4. Representación esquemática del proceso del ICP-MS desde la introducción de muestra hasta el análisis de masas	28
5. Localización del estado de San Luis Potosí en la República Mexicana	29
6. Ubicación del Municipio de Cedral en el Estado de San Luis Potosí	30
7. Ubicación de los jales más importantes de Cedral	32
8. Mapa de muestreo de suelos	34
9. Mapa de muestreo de jales	35
10. Mapa de muestreo de sangre	36
11. Mapa de ubicación de muestras de suelos y jales	44

INTRODUCCIÓN

Los metales son constituyentes importantes encontrados en todos los compartimientos ambientales (agua, suelo y atmósfera). Dentro del ambiente normalmente existe una concentración natural de los metales, pero en algunos casos, ya sea por procesos naturales o antropogénicos, algunos pueden concentrarse selectivamente, muy por encima de sus valores “normales”, dando origen a concentraciones “anómalas”. Dependiendo del enriquecimiento anómalo de algunos metales, a ciertos niveles de concentración son considerados como potencialmente tóxicos.

Sin embargo, estos metales a ciertas concentraciones también son necesarios para la vida y son denominados metales esenciales. Éstos son tomados por los seres vivos por medio de diferentes mecanismos biológicos. Por ejemplo, en el caso de las plantas, son absorbidos por las raíces. En el caso de animales, algunos de estos metales forman parte de su dieta diaria.

Los metales considerados como contaminantes más importantes en el medio ambiente son: Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Co, V, Ag, Sn y Hg. Dentro de estos metales más estudiados se encuentra el mercurio (Hg).

El Hg fue conocido y utilizado desde tiempos remotos. El alto nivel de desarrollo de algunas, como la china y la egipcia ya conocían la existencia del cinabrio (HgS, mineral más común del Hg) y su aplicación como pintura. En las minas de Kwichan se extraía Hg hacia el año 1200 a.C. en China. Los fenicios, 700 años a.C. lo utilizaban para extraer y purificar el Au. Los griegos y romanos también utilizaron el cinabrio como pintura (Duran, et al., 2011).

Los primeros reportes relacionados con casos de contaminación y toxicidad de Hg fueron identificados en España durante la época romana. Los esclavos sentenciados a trabajar en las minas de Hg recibían el equivalente a la pena de muerte, pues muy pocos sobrevivían más de 3 años de trabajo. En el siglo XVIII, en Inglaterra por ejemplo, el Hg fue empleado para preservar los sombreros que se utilizaban en la época. Los trabajadores en las fábricas de sombreros sufrían un envenenamiento de Hg debido a que aspiraban los vapores, lo cual

tenía efectos irreversibles. (Pollution Probe, 2003). Con respecto a reportes relacionados con la toxicidad el alemán, Georgius Agricola, en su obra *De Re Metallica* comenzó a describirse los efectos ocasionados por la inhalación de vapores de Hg en el proceso de separación de Au y Ag.

El origen del Hg en el ambiente puede ser por fuentes naturales y por fuentes antrópicas. Dentro de las principales fuentes naturales del Hg están la desgasificación de la corteza terrestre y emisiones volcánicas (aproximadamente 2,400 ton/año) (Nriagu, 1990).

Hoy en día, el Hg es considerado uno de los contaminantes globales más peligrosos al ambiente dada su alta toxicidad. Además es ampliamente usado y extensamente distribuido. Todo esto como consecuencia de las actividades humanas, dado que su concentración en el ambiente se está incrementando significativamente y alcanzando niveles de toxicidad potencial (letal y subletal) para los organismos (Nriagu, 1990). Las actividades antrópicas actuales que introducen grandes cantidades de Hg al ambiente son: quema de combustibles fósiles (carbón y aceite) (2,400 ton/año), minería de metales y fundición de los mismos (1,600 ton/año), producción química de compuestos alcalinos de cloro, manufactura de cemento, incineración de desperdicios industriales, municipales y médicos, emisiones de sitios de relleno, prácticas forestales y de agricultura (2,500 ton/año), y la amalgamación del Hg por minería de Au y Au (Nriagu, 1990). Otras aplicaciones del Hg son las industrias eléctrica, amalgamas dentales y algunos agentes terapéuticos. El impacto de las actividades humanas del pasado en las altas concentraciones de Hg en la actualidad en el ambiente ha sido evaluado en las últimas décadas. Existen estudios relacionados con la influencia del Hg usado en la industria minera en el pasado las cuales afectan de manera directa las concentraciones ambientales actuales (Hylander, et al., 2003). Este es el caso para la extracción de Ag por amalgamación con Hg (conocido como “beneficio de patio” o “método de patio”) llevado a cabo en las minas de plata hispano-americanas.

El impacto ambiental generado por la minería y las actividades metalúrgicas en diversas partes del mundo es evidente. La generación y/o liberación de material potencialmente tóxico, así como su comportamiento geoquímico (transporte, acumulación, biodisponibilidad,

etc.) en el medio ambiente, ha sido tema de estudio de muchos grupos de investigación (Craw, 2005; Mc Shane, et al., 2008; Zhang, et al., 2007). La magnitud de la contaminación derivada de este tipo de actividades depende de muchos factores, entre ellos: el tipo de operación minera, tipo de contaminantes, etc. Este tipo de contaminantes tienen generalmente un impacto adverso en los medios receptores (ríos, suelo, flora y fauna) que van desde un cambio drástico en el paisaje hasta efectos nocivos en la salud.

El hecho de que en la actualidad existen nuevas tecnologías que excluyen o limitan el uso de Hg (p. ej., uso de termómetros digitales o de alcohol, uso de baterías de Zinc, resinas dentales, lámparas fluorescentes de alta eficiencia energética, etc.) en países desarrollados así como en vías de desarrollo ha traído como consecuencia que la concentración disminuya drásticamente en la atmósfera. Sin embargo, el problema derivado de los niveles acumulados de Hg en sitios específicos como los industriales, así como suelos y sedimentos contaminados sigue presente.

Por otro lado, el problema en los países en desarrollo es diferente. A pesar de que las emisiones de las fuentes contaminantes han disminuido, el “esporádico” uso del Hg en la minería artesanal de Au y Ag se ha incrementado a lo largo de los últimos años. Su atractivo yace en ser un proceso confiable y económico fácil de operar en una escala local. Además, el Hg es usado por una gran cantidad de industrias mineras pequeñas y grandes localizadas en áreas dispersas y remotas. Controlar este tipo de uso es más difícil, comparado con el control en descargas efluentes industriales.

En México, la minería ha constituido un factor de gran importancia en el devenir de la historia económica. La presencia del Hg en el medio ambiente, está relacionada sobre todo, a actividades de minería del Au y la Ag en el pasado. En la actualidad el proceso de recuperación del Au artesanal se basa en la molienda del material rocoso seguido de la formación de una amalgama con Hg, que por tener un peso específico mayor que el Au, puede ser recuperado manualmente. Posteriormente, el Hg es separado por medio del calor, lo que provoca la volatilización del metal pesado (Carrasquero, 2002).

Por lo tanto, estas actividades generan contaminantes que se vierten al ambiente y provocan la contaminación en varios medios. Las especies del Hg emitidas al ambiente principalmente son mercurio divalente Hg (II), orgánico o inorgánico. Sin embargo, el tipo de Hg emitido estará en función a las características de la fuente (Lindberg et al., 2007).

Con respecto al impacto del Hg en la salud, se tiene que considerar que el Hg puede ingresar al organismo por diferentes rutas de ingreso: inhalación, contacto cutáneo, ingestión y placentaria y su toxicidad depende de la especie química, por lo tanto los síntomas y signos varían según se trate de la exposición al Hg elemental, a los compuestos inorgánicos de Hg o a los compuestos orgánicos. El Hg puede causar también efectos tóxicos en los sistemas nervioso, digestivo, respiratorio, inmune y en los riñones, además de provocar daños pulmonares y cardiovasculares (OMS, 2005). Adicionalmente, dada la habilidad del Hg para bioacumularse en los tejidos, existe la posibilidad de que toda la cadena alimenticia se vea afectada.

Desde el punto de vista minero, la región más importante del país son: Sonora, Querétaro, Chihuahua, Coahuila, Zacatecas, Durango y San Luis Potosí, en donde se concentra la producción de Au, Ag, C, Zn, Pb y Cu, así como de minerales no metálicos. De estas regiones mineras, la de San Luis Potosí, Zacatecas y Querétaro representaron las minas de extracción de Hg, y en las zonas de San Luis Potosí, Sonora, Chihuahua, Guanajuato y Zacatecas se empleó el uso de Hg como amalgamante del Au y Ag a nivel regional (COREMI 1992, 1994).

El presente estudio se llevó a cabo en la zona minera de Cedral, San Luis Potosí, donde se evaluó el impacto de Hg en el medio ambiente. Este sitio fue parte de un sector industrial minero-metalúrgico donde el Hg fue explotado y procesado en haciendas de beneficio (Hacienda San José, Hacienda La Concepción, Hacienda de Granado y Hacienda Santa Ana entre otras) desde 1615 hasta la actualidad. A esta área se le conoce como *región minera de la Sierra de Catorce*, y corresponde a los municipios de Vanegas, Cedral, Catorce, Villa de La Paz y Matehuala en el estado de San Luis Potosí. En la comunidad de Cedral en la segunda mitad del siglo XVIII se establecieron haciendas de beneficio de plata donde se

procesaba el mineral que procedía de las minas de Real de Catorce (ubicadas a 20 Km al SW), utilizando el método de patio (amalgamación con Hg). Los desechos de estas actividades generaron la acumulación de residuos (jales) que se encuentran dispersos en la zona urbana de Cedral, haciendo que la población esté expuesta de manera directa. En la actualidad los residuos mineros de mayor dimensión están localizados en las cercanías de las Haciendas del Caballo y la Luz. Así mismo, la antigua Hacienda Guayulera presenta tanto piletas, como hornos de fundición, jales mineros y chimeneas.

Por lo tanto, es fundamental evaluar la concentración de Hg presente en los jales para entender la disposición en el ambiente local y así poder proponer estrategias de remediación al medio y a las poblaciones cercanas al área.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar el aporte de Hg en la zona de Cedral SLP proveniente de los residuos mineros y evaluar su posible presencia en la población local.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

2.2.1 Determinar el contenido total de Hg en muestras de suelos y jales de la zona de estudio.

2.2.2 Determinar la proporción de las especies químicas contenidas en el Hg total, a través de una extracción secuencial.

2.2.3 Determinar el contenido de Hg en sangre de niños de edad pre-escolar que habitan en la zona estudiada.

3. HIPÓTESIS

El contenido de Hg en el medio ambiente de la región de Cedral (San Luis Potosí) estará incrementado por el aporte derivado de los jales generados producidos por la industria minera como resultado del proceso de extracción de Ag. Estas condiciones locales repercuten en el contenido de Hg en habitantes de la zona.

4. ANTECEDENTES

4.1 Generalidades del Hg y especies

Se entiende como especie química a la forma específica de un elemento definiendo su estado de oxidación, estructura molecular y composición isotópica (Gaona, 2004). La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) define la especiación química como “la clara identificación y cuantificación de las diferentes especies químicas de un mismo elemento presentes en una muestra o matriz real. La suma de todas las especies debe corresponder al contenido total del elemento en la muestra estudiada”.

En la Tabla 1 se presentan las principales especies químicas en las que se puede encontrar el Hg. Estas especies pueden ser clasificadas dentro de 3 grupos: Hg elemental volátil, especies de Hg reactivas y especies de Hg no reactivas. Las especies reactivas representan al grupo más fácilmente expuesto a cambios por reacciones químicas y corresponden a las formas químicas biodisponibles y tóxicas (ver Tabla 1). Con respecto al conocimiento del ciclo bioquímico del Hg, la determinación del Hg_{total} (Hg_T) es insuficiente. Por lo tanto, el desarrollo de protocolos para la especiación de Hg es indispensable, lo cual permite la predicción y explicación de su comportamiento (movilidad, biodisponibilidad y bioacumulación).

Especies	Fórmula química
Volátiles	Hg ⁰
Reactivas	Hg(II): HgX ₂ , HgX ₃ ⁻ y HgX ₄ ²⁻ con X=OH ⁻ , Cl ⁻ y Br ⁻ HgO en partículas de aerosol Complejos de ácidos orgánicos MetilHg (CH ₃ Hg ⁺ , CH ₃ HgCl, CH ₃ HgOH) y otros compuestos organomercurados
No reactivas	Hg(II): Hg(CN) ₂ ; HgS y HgO

Tabla 1. Principales especies de Hg en el ciclo geoquímico (Wotruba, et al., 1998)

En su forma metálica el Hg es inerte, lo que significa que no representa un riesgo. Esta forma química, además indica una larga permanencia en el ambiente. Sin embargo, en la naturaleza ciertas bacterias anaerobias tienen la capacidad de generar el proceso de metilación del Hg a monometilmercurio (CH₃Hg⁺) o dimetilmercurio [(CH₃)₂Hg]. Estas especies de Hg representan un riesgo dado que son altamente liposolubles y asimiladas fácilmente por organismos como los peces y moluscos. Este hecho provoca que el Hg se bioacumule a lo largo de la cadena trófica causando problemas de salud (Gavilán-García, et al. 2008).

Por otra parte, el Hg una vez liberado a la atmósfera, es fácilmente transformado a especies del Hg (II), las cuales son depositadas en el medio ambiente. En el caso del Hg depositado en el suelo, esta especie puede sufrir transformaciones químicas provocadas por las condiciones ambientales en el suelo (pH, temperatura, contenido de ácido húmico y microorganismos), favoreciendo la formación de compuestos orgánicos e inorgánicos, los cuales muestran diferente movilidad.

Los compuestos orgánicos de Hg, especialmente en la forma de CH₃Hg⁺, son más tóxicos que los compuestos de Hg inorgánico y que el Hg elemental, debido a su alto factor de biomagnificación (hasta 10⁶) en la cadena alimenticia y su alta liposolubilidad (Bidstrup,

1964). Los efectos tóxicos agudos del CH_3Hg^+ han sido establecidos a niveles de $50 \mu\text{g/L}$ en sangre y $100 \mu\text{g/L}$ en orina, comparados con niveles normales que van hasta $10 \mu\text{g/L}$ en la sangre y $10 \mu\text{g/L}$ en la orina para humanos (Holmes *et al.*, 2009). La dosis letal en humanos es aproximadamente de 100 mg de CH_3Hg^+ (Bidstrup, 1964). En adultos se ha reportado que el blanco más sensible para este metal es el sistema nervioso, causando problemas tales como temblores, insomnio, irritabilidad, cambios de personalidad, dolor de cabeza, debilidad, visión borrosa y retraso mental.

La Figura 1 presenta un esquema de la distribución de las diferentes especies del Hg en el ambiente (Mercury Environment Canada, 2004).

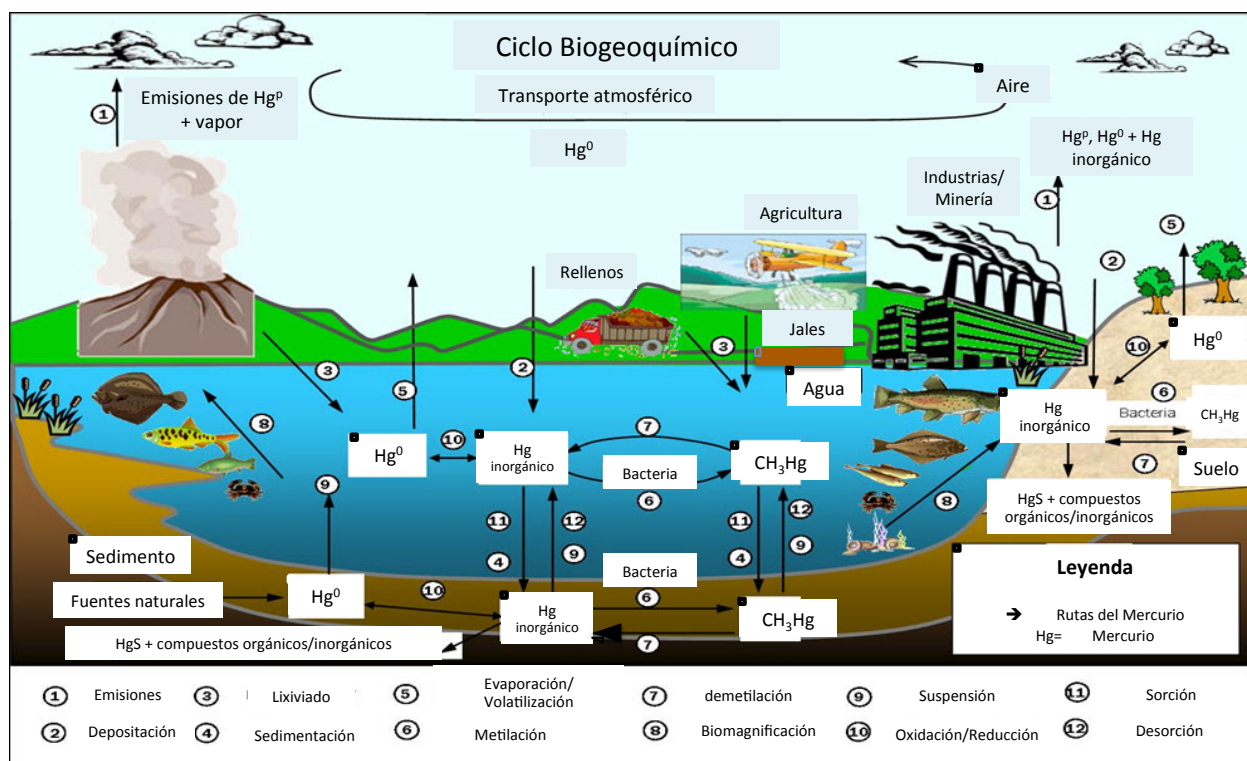


Figura 1. Ciclo biogeoquímico del Hg. (Modificado de Mercury Environment Canada 2004)

La transformación y migración del Hg durante su ciclo geoquímico es un problema crucial en la química ambiental. Los suelos no son sólo un medio de depósito de Hg y sus compuestos, sino que también son la fuente de contaminación para otros componentes de los

ecosistemas, incluyendo aguas naturales y plantas, el cual determina su dispersión a través de las cadenas tróficas.

4.1.1 Rutas de exposición

Se entiende como ruta de exposición al proceso que permite el contacto de los organismos con los contaminantes originados en una fuente. Estas rutas describen mecanismos particulares por los que una comunidad se expone a las diversas sustancias presentes en el sitio contaminado. Las rutas de exposición se identifican tomando en cuenta el tipo de fuente, emisión y destino.

El Hg puede ingresar al organismo por diferentes medios (p.ej. agua, aire, suelo). Es importante señalar que en dichos medios, las especies de Hg pueden sufrir reacciones que cambien su forma química inicial por otra por procesos de oxidación, reducción, acomplejamiento, grado de hidratación, y en algunos casos convirtiéndolas en especies más tóxicas.

Aire. Los procesos que involucran el transporte y destino del Hg atmosférico son a través de las emisiones, transformación y deposición. Las emisiones pueden tener como origen los procesos naturales tales como: volatilización del Hg desde medios acuáticos y marinos, volatilización desde la vegetación y emisiones volcánicas. Es importante mencionar que el Hg elemental es la especie principal emitida. Por otra parte, en las emisiones antropogénicas predominan los procesos industriales (lámparas fluorescentes, uso dental, producción cloro-álcali, cementeras) y fuentes de combustión (carboeléctricas, termoeléctricas). Las especies principales son el Hg elemental y óxidos (en forma de material particulado), las cuales se desplazan hasta más de 100 Km de la fuente de emisión, permitiendo una amplia movilización de este metal (Gaona, 2004)

Una vez en la atmósfera, el tiempo de residencia del Hg elemental puede ser de meses hasta un año aproximadamente. El tiempo de residencia de las especies de Hg (II) es más corto, que fluctúan entre horas y meses (Gaona, 2004).

La velocidad en que se oxida el Hg^0 es esencial para la química del Hg atmosférico debido a que los compuestos de Hg oxidado formados son más solubles (HgCl_2 y HgO), menos volátiles y con una gran velocidad de deposición.

Agua. Las emisiones de las especies de Hg en los ambientes marinos abarcan 2 compartimientos fundamentales: aguas oceánicas y aguas costeras. Las aguas oceánicas aportan especies de Hg reactivas (en forma de material particulado) a capas oceánicas más profundas donde se metila por la disminución de oxígeno. Las partículas conteniendo Hg se degradan a mayor profundidad, liberando Hg al agua y es incorporado a la cadena alimenticia (Gaona, 2004). Las aguas costeras están afectadas por especies reactivas de Hg y Hg particulado liberado por fuentes antropogénicas cercanas (descargas residuales principalmente). Los flujos incluyen sedimentación de Hg particulado y evaporación a la atmósfera. En este compartimiento ambiental la especie CH_3Hg^+ presenta una amplia acumulación en las cadenas alimenticias. La formación de la especie metilada depende de la actividad microbiana, temperatura, pH, redox y la concentración de Hg biodisponible (Ullrich et al, 2001).

Suelo. Las especies de Hg (II) sufren diversas reacciones biológicas y químicas dependiendo de las condiciones presentes (pH, materia húmica, temperatura, condiciones redox). Estas condiciones favorecen la existencia de especies inorgánicas (HgCl_2 y $\text{Hg}(\text{OH})_2$) y complejos con Hg (II), aunque también existen las especies menos reactivas como HgS y HgO . A pesar de que la mayoría de los compuestos Hg (II) inorgánicos son altamente solubles, y por lo tanto móviles, tienden a formar complejos con la materia húmica y las arcillas presentes del suelo. Estas asociaciones tienden a limitar la movilidad de estos compuestos de Hg, haciendo a los suelos grandes reservorios de Hg (Gaona, 2004).

La formación del Hg^0 se lleva a cabo mediante la reducción del Hg (II) en las sustancias húmicas (Nriagu, 1990), el cual entra directamente a la atmósfera. La formación del CH_3Hg^+ se encuentra presente en pequeñas proporciones (1-3% del Hg total) debido a los procesos

microbianos en los compuestos de Hg (II). Al igual que las especies de Hg (II), el CH_3Hg^+ presenta una alta afinidad por la materia orgánica, limitando su movilidad (Gaona, 2004).

4.1.2 Mecanismos de afectación de las principales especies tóxicas

Toxicocinética. Se entiende como toxicocinética al conjunto de fenómenos que experimenta el tóxico desde el momento que se pone en contacto con el hombre hasta que es eliminado por el mismo. En este caso, la cinética y biotransformación del Hg depende de su forma física y especie química involucrada.

Hg elemental (Hg^0). En su forma metálica, menos del 0.01% del Hg es absorbido a través del estómago e intestinos. En cambio, si el Hg^0 se encuentra en forma de vapor, más del 80% inhalado es absorbido vía pulmonar y enviado a todo el torrente sanguíneo y posteriormente se retiene a otras partes del cuerpo, incluyendo el cerebro y los riñones (ATSDR, 1999). Una vez en el cuerpo, el Hg^0 puede permanecer por semanas o meses. Cuando el Hg entra al cerebro, se convierte a la forma inorgánica y es retenido en el cerebro por un largo tiempo. La mayor parte del Hg absorbido abandona eventualmente el cuerpo a través de la orina y las heces, mientras que sólo pequeñas cantidades abandonan el cuerpo a través de la exhalación.

Hg^{1+} y Hg^{2+} inorgánico. Cuando los compuestos inorgánicos de Hg son ingeridos, menos del 10% es absorbido a través del tracto intestinal; sin embargo, hasta un 40% puede entrar al cuerpo a través del estómago e intestinos. En niños, la absorción gastrointestinal es mayor. La depositación y absorción de aerosoles inhalados de Hg inorgánico dependen del tamaño de partícula y la solubilidad (ATSDR, 1999). Una vez que el Hg inorgánico entra al cuerpo y llega al torrente, se desplaza a diferentes tejidos. Una pequeña cantidad de Hg inorgánico puede reducirse a Hg metálico y abandona el cuerpo a través de la respiración.

Hg orgánico. El CH_3Hg^+ es la forma del Hg más fácilmente absorbido a través del tracto gastrointestinal (alrededor del 95%). Después de comer peces o alimentos contaminados con CH_3Hg^+ , éste entra fácilmente a través del flujo sanguíneo y se desplaza rápidamente a otras

partes del cuerpo. Sólo una pequeña cantidad del CH_3Hg^+ entra al flujo sanguíneo directamente a través de la piel, pero otras formas de Hg orgánico (particularmente el CH_3HgCH_3) pueden entrar rápidamente al cuerpo a través de la piel. Los estudios reportan que una gran parte de las especies alquiladas de Hg inhaladas son absorbidas en el torrente sanguíneo. El CH_3Hg^+ además se acumula y en mujeres embarazadas se concentra en el feto, y especialmente en el cerebro. Al igual que con las otras especies de Hg, los riñones retienen altas concentraciones.

4.1.3 Distribución en el organismo de las principales especies tóxicas de Hg

Hg elemental (Hg^0). Después de la exposición al Hg elemental, éste se encuentra en la sangre como Hg elemental disuelto. Dentro de pocos minutos, el Hg es oxidado a Hg (II) en los eritrocitos (una reacción catalizada por las enzimas catalasa). Así, la máxima concentración de Hg se observa luego de 1 hora. Antes de la oxidación, el Hg^0 atraviesa las membranas celulares. Posteriormente de la oxidación, los iones Hg (II) son distribuidos en el cuerpo a través de la sangre. Los riñones y el cerebro son los principales afectados por la depositación del Hg cuando se está expuesto al Hg^0 . Las sales inorgánicas de Hg absorbidas son depositadas principalmente en los riñones (ATSDR, 1999).

Hg¹⁺ y Hg²⁺ inorgánico. Los riñones son el sitio predominante de la acumulación del Hg inorgánico. Sin embargo, la acumulación también aparece en las células de la membrana mucosa del tracto gastrointestinal, a pesar de que una significativa parte de esta acumulación es eliminada. El Hg (II) en la sangre se divide igualmente entre los eritrocitos y el plasma. En los eritrocitos el Hg se encuentra principalmente unido a grupos sulfhidrilos en la molécula de la hemoglobina.

El Hg (II) se acumula en la placenta, membranas fetales y en el líquido amniótico. A pesar de la diversa distribución del Hg dentro del cuerpo, el órgano de almacenaje luego de la exposición a Hg (II), es el riñón (ATSDR, 1999).

Hg orgánico. La distribución del CH_3Hg^+ ocurre a través del torrente sanguíneo a todos los tejidos en el cuerpo, en tan sólo 3 días que dura la fase inicial. Al final de la fase inicial de distribución, aproximadamente 1% del CH_3Hg^+ del cuerpo se encuentra en 1 litro de sangre en un adulto que pesa 70 kg (WHO, 1976).

4.1.4 Eliminación de las principales especies tóxicas de Hg

Hg⁰. Luego de una exposición a corto plazo del Hg^0 , alrededor de un tercio del Hg absorbido será eliminado sin alterarse la especie a través de la exhalación, mientras que el remanente será eliminado predominantemente a través de las heces (Hursh, J.B., 1976). Si la exposición es a largo plazo (años), alrededor de un tercio también será excretado a través de la orina y las heces (Tejning & Ohman, 1966). El tiempo de vida media del Hg^0 en la sangre es alrededor de 30 días.

Hg⁺ y Hg²⁺. La excreción del Hg inorgánico absorbido se da a través de la orina y las heces. El tiempo de vida media de estas especies es alrededor de 40 días.

Hg orgánico. La excreción de CH_3Hg se da a través de las heces. El CH_3Hg es lentamente transformado en los intestinos a Hg inorgánico, y la mayoría, del Hg excretado se da en la especie inorgánica. El tiempo de vida media del CH_3Hg en el cuerpo es entre 70-80 días.

4.2. Uso del Hg en la minería.

Los registros históricos proporcionan evidencia del uso de Hg por las antiguas civilizaciones. Los primeros reportes en este sentido datan desde el comienzo del segundo milenio a.C. en Egipto, donde se usaba como medicamento, preservativo, así como pigmento en los templos y palacios. Los alquimistas en China, durante el siglo 2 a.C., usaban el Hg para tratar de convertir metales en Au. Posteriormente, en el Siglo I d. C. el escritor romano Plinio, El Sabio, escribió sobre la extracción del Hg mediante la destilación y condensación, así como su uso en la minería para la amalgamación (Pollution Probe, 2003). Durante la primera parte del siglo XV al Hg también se le atribuían propiedades curativas, por lo que era usado como un laxante, antiséptico, y para curar enfermedades tales como la sífilis y la tiña.

Con la llegada de los españoles a Centroamérica y Sudamérica, inició la extracción excesiva de Au y Ag. Alrededor de 1555, el proceso de “beneficio de patio” (método basado en la capacidad del Hg de amalgamarse con Ag y Au) usado en los distritos mineros sajones de Europa, fue introducido a la Nueva España (México). Este proceso fue creado por el alemán Lomann. Posteriormente, durante la Colonia, el mercader español Bartolomé de Medina (Bethell, 1984) lo introdujo en las minas de Pachuca (México) y más tarde en las minas de Ag de Perú y Bolivia. El Hg fue fundamental en las actividades mineras en México y su adquisición fue difícil en la Nueva España. Prácticamente todo el Hg que se usaba en la Nueva España era importado de tres principales centros surtidores: las minas controladas por el gobierno en el sur de España (Almadén), minas de yacimientos en Huancavelica, Perú, y los depósitos mineros pertenecientes a Idrija (Eslovenia). Siendo Almadén el principal proveedor de las minas de Ag de Centroamérica (e.g., Potosí, Oruro, Castrovirreina, San Antonio del Nuevo Mundo), mientras que el Hg proveniente de Idrija fue utilizado sólo ocasionalmente. Las reservas de Hg en Centroamérica también se vieron drásticamente reducidas durante la segunda mitad del siglo XVII debido al agotamiento de las fuentes de Hg en Almadén (España) y a la interrupción de las actividades comerciales con Idrija (Eslovenia) en 1645, debido a dificultades en el pago de Hg a la corona española (Bethell, 1984). De esta manera se incrementó el consumo de Hg de minas americanas, tales como

Nuevo Almadén en Estados Unidos, San Gregorio (Pachuca), Cerro del Carro (Guadalajara) en México y Huancavelica en Perú.

Al igual que para la extracción de Ag, el procesamiento de amalgamiento de Au con Hg fue ampliamente utilizado en minas americanas, especialmente en Nueva Granada (virreinato español que incluía parte de Colombia, Panamá, Ecuador y Venezuela; Blanchard, 1989). El uso a nivel local del Hg en la recuperación de Au y Ag ocurre en muchas zonas para la minería artesanal en algunos países de América Latina debido a la disponibilidad de este metal y facilidad que presenta la técnica (Castro Díaz, 2011). Gamboa (1761) reporta que en México se utilizaban los depósitos de San Gregorio (jurisdicción de Acaxochitlán, 56 kilómetros al este de Pachuca) y los depósitos en Sierra de Pinos (sudeste de Zacatecas).

En Norteamérica los depósitos de Au fueron descubiertos en 1799 en Carolina del Norte. No fue sino hasta el descubrimiento de Au en California en 1847 que se comenzó con la “fiebre del oro”, la cual culminó medio siglo después en Klondike al oeste de Canadá y Alaska (Nriagu y Wong, 1997). El uso del Hg en estas minas de Au continuó hasta 1920. Hoy en día la amalgamación con Hg se sigue aplicando al oeste de Canadá y en Alaska, aunque en menor escala (Callahan *et al.*, 1994; Jaeglé, 2010).

A principios de 1980, se utilizaron grandes cantidades de Hg para la extracción de Au en China, Mongolia y Rusia (especialmente en Siberia), utilizando el mismo Hg de las minas aledañas (He *et al.*, 2000).

Actualmente, la amalgamación de Hg ha sido oficialmente prohibido en China desde 1985 (He *et al.*, 2000) y en Rusia desde 1990 (Laperdina *et al.*, 1996).

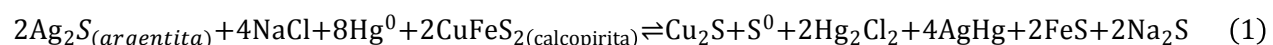
4.2.1 Proceso de amalgamación de Au y Ag con Hg

El procedimiento de “beneficio de patio” se realizaba en las cercanías de las minas. Generalmente, una vez extraído el mineral, se llevaba a las haciendas de beneficio que se encontraban cerca de las minas, en donde se trituraba hasta obtener un polvo fino con la ayuda de morteros y/o corrientes de agua. Posteriormente se pasaba a lavar el polvo con agua donde se dividía en montones (denominados “tortas”) que se esparcían por toda la superficie (Southworth, 1905). A continuación los montones del mineral se humedecían y pasaba a adicionarse cloruro de sodio (NaCl) mezclando hasta homogenizar. Posteriormente se adicionaba el sulfato de cobre o hierro, conocido como “magistral” (empleado como catalizador de la reacción). Una vez homogenizado se agregaba el Hg a esta masa. Este paso se conoce como “incorporo”. El tiempo de reposo de esta mezcla es de aproximadamente entre 10-50 días. El proceso continua con un procedimiento de lavado de la torta con agua en grandes tinajas donde, por depositación, la amalgama se hunde mientras la parte de residuos permanece flotando. Finalmente se separa el Hg que se recobra por medio de una destilación.

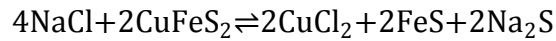
Reacciones químicas en el proceso de amalgamación

La mineralización de plata en la zona de Real de Catorce se encuentra como argentita (Ag_2S), un sulfuro de Ag que contiene aproximadamente un 87% de Ag en estado puro. Las reacciones químicas redox que ocurren en el procedimiento de amalgamación tienen la finalidad de separar la Ag del sulfuro. Para llevar a cabo la extracción de los metales con sulfuro, éstos son oxidados por una sal de cobre (en este caso se utiliza la calcopirita CuFeS_2) a sulfato en la presencia de iones cloruro (provenientes del NaCl). Posteriormente, el AgCl formado reacciona con Hg para formar la Ag metálica, que finalmente forma la amalgama con Hg. Así, entre los productos obtenidos del proceso se obtienen: la formación de la amalgama (AgHg), Hg_2Cl_2 , S elemental, Cu_2S , FeS y Na_2S . Es importante señalar que en esta reacción, se obtienen diferentes especies de Hg: el Hg_2Cl_2 (especie de Hg altamente soluble), Hg elemental (especie volátil) y HgS (Hg residuo de la reacción, altamente estable).

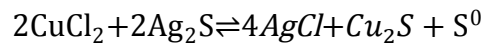
De manera general, se llevan a cabo la siguiente reacción química (Johnson y Whitte, 1999):



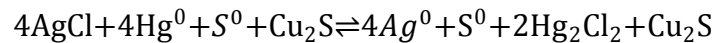
De la reacción (1), la primera reacción parcial corresponde a la formación de cloruro de cobre mediante el NaCl:



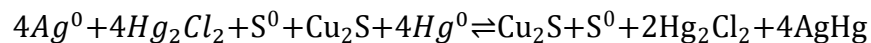
En la segunda reacción parcial, el sulfuro de plata reacciona con el cloruro de cobre obtenido en la etapa anterior para la formación de AgCl y sulfuro de cobre:



Los productos obtenidos de la reacción anterior más 4 moles del Hg elemental adicionado al principio, reaccionan para formar Ag metálica y Hg₂Cl₂:



Finalmente, en la última semireacción, las 4 moles de mercurio restantes y el producto de la reacción anterior se lleva a cabo la formación de la amalgama de Ag:



Obteniendo la reacción global (1)

Es importante mencionar que para este procedimiento se empleaba Hg en exceso, por lo que no se respetaba la estequiometría de la reacción antes planteada.

Las principales ventajas de este procedimiento son:

- Realizable a pequeña escala
- Simple y no requiere gran conocimiento técnico
- No requiere la construcción de instalaciones complejas
- No hay necesidad de usar combustibles

- e) La maquinaria necesaria es fácil de construir y a bajo costo.
- f) Mejora del porcentaje de recuperación del mineral.

El procedimiento de extracción de Au y/o Au genera grandes cantidades de residuos conteniendo altas concentraciones de Hg, los cuales tienen un importante impacto ambiental.

El impacto adverso al medio ambiente de estos residuos mineros conteniendo altas concentraciones de Hg están relacionados con su largo tiempo de vida. Los jales representan una fuente muy importante de Hg al medio ambiente, además del Hg liberado durante el proceso de amalgamiento. (Lacerda y Salomons 1998). Concentraciones de Hg_{total} reportadas en jales mineros van desde 0.5 µg/kg hasta 4900 µg/kg (Andrade *et al.*, 1988). Las emisiones anuales globales de mercurio al ambiente por esta actividad pueden llegar hasta más de 500 toneladas (Lacerda y Marins, 1997).

Una problemática en el estudio del uso de Hg en la extracción de Au y Ag es su impacto en la salud humana. A pesar de que existen estudios relacionados con las propiedades toxicológicas del Hg, los mecanismos de afectación a los seres vivos no está totalmente resuelto. En la actualidad, la técnica de amalgamación está siendo reemplazada gradualmente (debido a la disponibilidad de Hg que se fue reduciendo), por la técnica de cianuración desde 1880 que resulta ser más eficiente.

4.2.2 Residuos mineros con alto contenido de Hg en México

Los residuos mineros que contienen Hg provienen de dos fuentes principales: los residuos generados en los sitios mineros de extracción de Hg o los generados en sitios mineros donde se utilizaba el Hg en la amalgamación de Au y Ag.

El primer centro minero donde se empleó el proceso a gran escala en 1556 fue en la mina La Purísima (Pachuca), propagándose posteriormente al resto de la Colonia. Después en 1562, al menos 125 minas de Tlalpujahuá, Zacualpan, Sultepec, Guanajuato y Taxco emplearon esta misma técnica. La cantidad de sitios mineros que utilizaron este método en el país no se

conoce con exactitud, simplemente Zacatecas contaba con 35 haciendas donde se aplicaba este proceso de extracción. De entre las minas de Au y Ag más reconocidas en las cuales se utilizó el Hg estaban: Centro minero de Sultepec (al noroeste de Taxco), Minas del distrito minero de Parral, Minas Nuevas, Depósitos de Santa Bárbara y San Francisco del Oro (Chihuahua). En estas localidades se estima que los jales mineros generados son de 8,000 ton/año y conteniendo hasta 4,000 mg/kg (Martínez-Trinidad, *et al.*, 2013).

Con respecto a los residuos mineros generados de minas de Hg, de un total de 4,705 minas registradas en México, sólo 83 son de Hg ubicadas en 8 estados (Chihuahua, Durango, Estado de México, Guanajuato, Guerrero, Querétaro, San Luis Potosí y Zacatecas). De éstas, 66 producen sólo Hg, y 17 produjeron Hg y algunos otros minerales (COREMI, 1991, 1992, 1993, 1994, 1996 Y 1999). Algunas de las minas más importantes son:

- 1) Chihuahua: Nuevo Almadén, San Miguel, Cerros Prietos, Batopilillas
- 2) Durango: Guadalupe, San Pedro, Tebicos, El Colorado
- 3) Guanajuato: Atarjea
- 4) Guerrero: Las 3 Marías, Vicente Guerrero
- 5) Querétaro: Morelos, San Cristobal, La Maravilla y San Juan
- 6) San Luis Potosí: El Socorro, Lupe 1 y 2 y Agua Nueva.
- 7) Zacatecas: El Duraznillo, C. El Muerto, El Cuervo y Maravillas.

Martínez-Trinidad *et al.* (2013), presentan una revisión muy completa de los impactos ambientales de los jales mineros provenientes de la minería de Hg en San Joaquín, Querétaro. Este estudio señala que la fuente de Hg proveniente de los jales tienen un intervalo de concentración de 2.4 a 4,164 mg/kg. Estos jales al estar expuestos a la intemperie, tienen repercusiones en los niveles de concentración de Hg presente en el aire (40-100 ng/m³ TGM, Mercurio Total Gaseoso, por sus siglas en inglés), agua de lluvia (1.5-339 µg/L), sedimentos (0.6-687 mg/kg), suelos forestales y de agricultura (0.5-314 mg/kg) cercanos a la localidad.

Por otra parte, además de las investigaciones de la determinación de Hg total en suelos contaminados, existen trabajos relacionados a la determinación de las diferentes especies de Hg presentes en los residuos mineros (fracción soluble, fracción fuertemente enlazada, fracción como sulfuros, fracción elemental, fracción intercambiable, fracción orgánica y fracción residual). Gavilán-García et al., (2008) realizaron un estudio en la región de Osiris y La Zacatecana, Zacatecas, para determinar las especies de Hg presentes en los jales de esta región. Ellos reportan que la concentración total de Hg es superior a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (23 mg/kg). Se reportan las fracciones de Hg predominantes de los jales de la región, las cuales son: Hg elemental, Hg en forma de sulfuro y el Hg fuertemente enlazado, especies altamente estables con baja solubilidad en agua y baja biodisponibilidad. Por otra parte concluyeron que las fracciones potencialmente riesgosas (fracción soluble, fracción intercambiable y fracción orgánica) se encontraban en concentraciones bajas, las cuales sí tienen movilidad alta en el aire, suelo y agua. También encontraron que la máxima concentración de Hg soluble en estas muestras de suelos de cultivo cercanas a los jales fue de 3.53 mg/kg, valor 6 veces más pequeña que la establecida en los estándares de una sal de Hg (HgCl_2) preparada para el Hg soluble.

4.3 Métodos analíticos para la determinación de Hg

En química analítica, se conoce como elementos traza a todo aquel elemento que presenta una concentración menor a 1000 mg/kg. La importancia de la cuantificación de elementos en concentraciones traza se basa en que algunos de estos elementos, en estas concentraciones, cumplen funciones metabólicas importantes. Por otro lado, en el caso de la contaminación ambiental, los elementos presentes en este intervalo de concentración pueden ser nocivos. La cuantificación de los elementos en concentraciones traza o más bajas, requieren de procedimientos analíticos altamente precisos y sensibles.

En las últimas décadas ha habido avances en el desarrollo de métodos analíticos para analizar muestras de diferente naturaleza (rocas, minerales, sedimentos, jales, agua, material vegetal, biológico, etc.) con una excelente confiabilidad y sensibilidad (Bettinelli *et al.*, 2000).

4.3.1 Métodos analíticos aplicados a la determinación de Hg

La determinación analítica del Hg es considerada un asunto de relevancia en las ciencias ambientales debido a su importancia como contaminante global. Los avances en el estudio de la geoquímica de las diferentes especies de Hg han aumentado en los últimos años. Estos avances dependen en gran parte de los métodos analíticos utilizados para el análisis de los compuestos ambientales y del material geológico. Los métodos analíticos desarrollados para la determinación de Hg deben ser capaces de determinar y cuantificar las concentraciones presentes en diferentes tipos de matrices. A finales del siglo XX que se desarrollaron los métodos altamente sensibles, eficientes y precisos para la determinación de Hg.

Dentro de los procedimientos analíticos más reportados en el análisis de Hg se encuentran:

a) Espectrofotometría de absorción atómica

La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica ampliamente utilizada en la cuantificación de elementos en diferentes materiales ambientales tales como: agua, suelo y tejidos.

El método se fundamenta en el paso de un haz de luz monocromática de cierta frecuencia que es absorbido por el analito presente en forma de vapor atómico. La fuente de luz es una lámpara de cátodo hueco, la cual, emite líneas atómicas características del elemento a analizar. La medida de la intensidad luminosa antes y después de su paso por el vapor atómico permite determinar la absorción de la radiación. En la Figura 2 (Perkin-Elmer, 2004) se muestra un esquema del arreglo para detectar por absorción atómica.

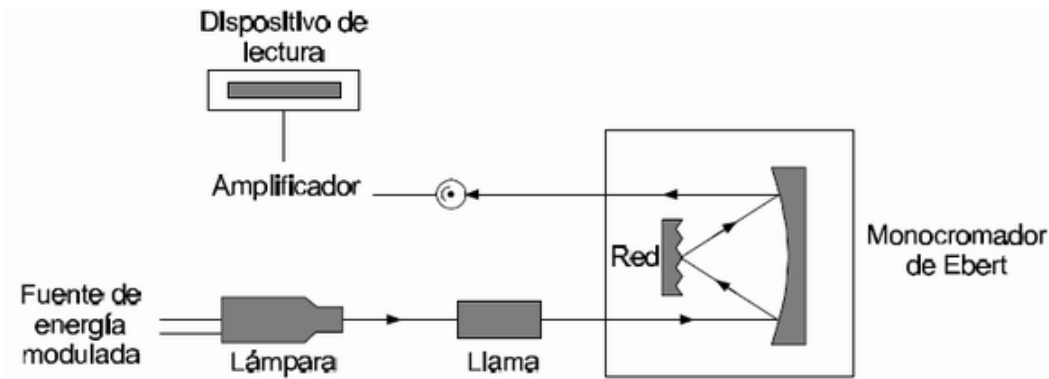


Figura 2. Diagrama de las partes principales de un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin-Elmer, 2004).

b) Analizador directo de Hg (DMA, por sus siglas en inglés)

Una variación de la espectrofotometría de absorción atómica es el uso del analizador directo de mercurio. La Figura 3 (Milestone, 2010) muestra el diagrama del analizador de Hg. Este método analítico integra la descomposición térmica, conversión catalítica, amalgamación y el principio de la espectrofotometría de absorción atómica para el análisis de Hg. Se emplean etapas de calentamiento controlado para secar las muestras y luego descomponerlas térmicamente en una cámara de cuarzo. Posteriormente un flujo continuo de oxígeno acarrea el producto de descomposición a través de una cámara catalítica donde se atrapan las interferencias. Finalmente todas las especies de Hg se reducen a Hg elemental (Hg^0) y son transportadas a un amalgamador de Au donde el Hg se atrapa selectivamente. El sistema es purgado y subsecuentemente el amalgamador se calienta, liberando todos los vapores de Hg en un sólo haz fijado a una longitud de onda determinada para leerse en el espectrofotómetro. La absorbancia (longitud de onda que absorbe cierto elemento) medida para el Hg es de 253.7 nm. La intensidad de la absorción a esta longitud de onda es proporcional al contenido de Hg en la muestra.

Este método presenta bajos límites de detección, además de ser muy versátil y simple de usar debido a que las muestras se analizan directamente sin necesidad de una preparación previa (molienda, digestión, preconcentración). Este método analítico permite la introducción tanto muestras líquidas o muestras sólidas

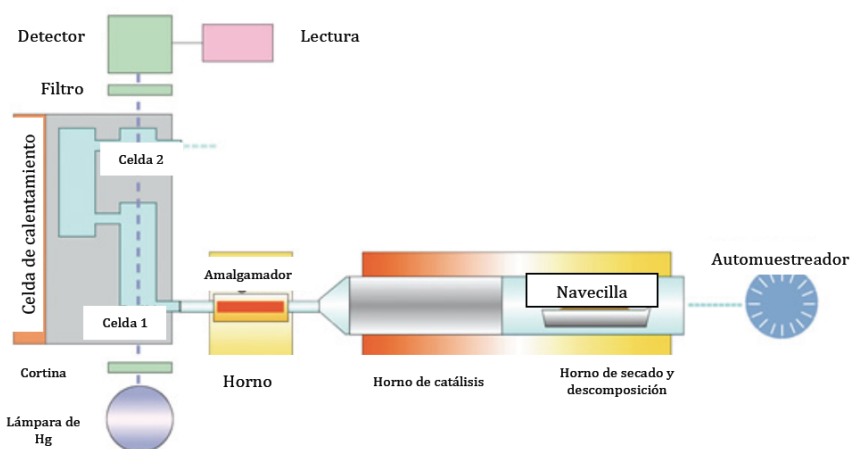


Figura 3. Esquema del analizador directo de Hg (DMA-80) (Milestone 2010).

c) Espectrofotometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, por sus siglas en inglés)

El método de espectrometría de masas se basa en la separación de iones con diferentes valores de la relación masa/carga (m/z), a partir de un flujo de iones gaseosos. El plasma es la fuente de radiación más común para la producción de iones.

Este método conjuga dos principios básicos: ionización en el plasma, filtrado y detección de iones en un espectrómetro de masas.

Un plasma es un gas altamente ionizado eléctricamente neutro, compuesto de iones, electrones y partículas neutras. Los plasmas comúnmente utilizados tienen temperaturas significativamente mayores y ambientes químicos menos reactivos que las flamas.

La temperatura de operación (5,000-10,000 °K) lleva a la desolvatación y a la atomización y ionización térmica de los analitos introducidos en la región central del plasma.

El filtrado de iones se basa en la diferencia de trayectorias de estos a través de un campo eléctrico. El sistema de detección provee una señal eléctrica que es proporcional a la cantidad de iones que llegan al detector.

El ICP-MS permite el análisis multielemental simultáneo, tiene bajos límites de detección (0.005-1 $\mu\text{g}/\text{kg}$) y se requiere de una pequeña cantidad de muestra. En la Figura 4 (Thermo Elemental, 2001) se muestra una representación esquemática del fundamento del ICP-MS.

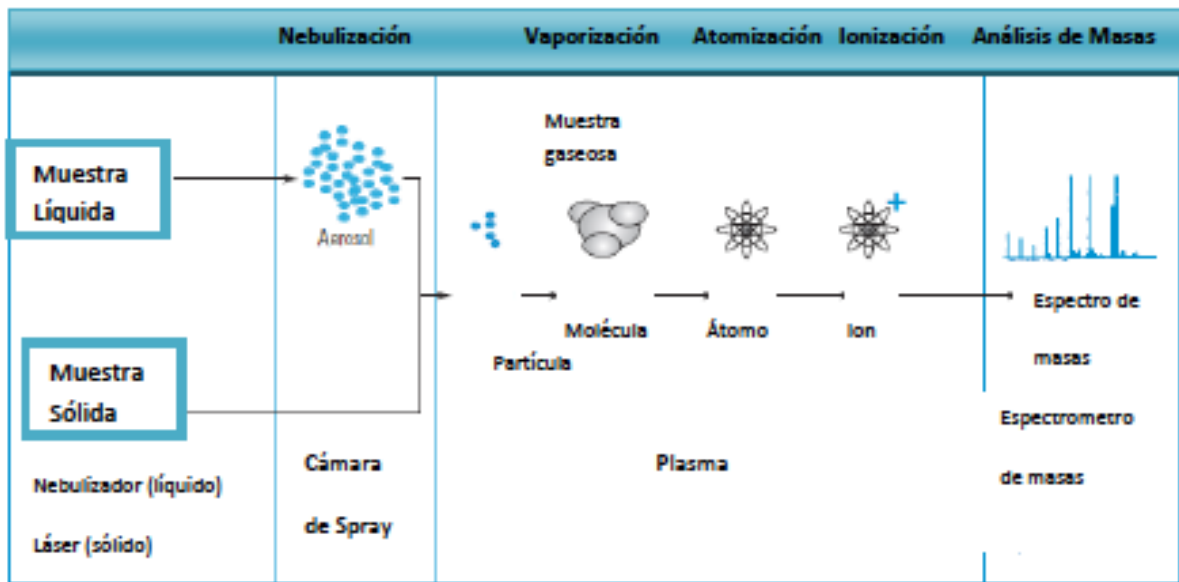


Figura 4. Representación esquemática del proceso del ICP-MS desde la introducción de muestra hasta el análisis de masas (Thermo Elemental, 2001).

Sin embargo, el Hg es difícil de determinar por ICP-MS bajo condiciones de operación rutinarias debido a la propiedad de adhesión que presenta el Hg en el sistema de introducción de muestra y cámara de nebulización. Concentraciones bajas de Hg (desde 1-5 $\mu\text{g/L}$) dan como resultado efectos de memoria. Para evitar este efecto, se añade una concentración de Au en la solución a analizar, para eliminar el Hg remanente en el sistema.

En las determinaciones con el ICP-MS, el uso del estándar interno (elemento añadido en concentración conocida que sirve para corregir las variaciones sistemáticas de la señal analítica) es recomendable y en este caso el Talio es usado para este propósito, debido a la similitud en el número de masa que tiene con el Hg.

5. ÁREA DE ESTUDIO

5.1 Localización Geográfica.

La zona de estudio se encuentra localizada en el Estado de San Luis Potosí (el estado ocupa el 3.4% de la superficie total del país), ubicado en la parte central de la República Mexicana. Su ubicación geográfica corresponde a las coordenadas 21°10' latitud norte y 102°08' longitud oeste (Figura 5).



Figura 5. Localización del estado de San Luis Potosí en la República Mexicana (INEGI, 2000).

El municipio de Cedral se localiza al norte del Estado de San Luis Potosí, colindando al norte con el estado de Nuevo León y el municipio de Vanegas, al oeste con el municipio de Catorce, al sur con los municipios de Villa de La Paz y Matehuala, al este con el estado de Nuevo León (Figura 6). La cabecera municipal de Cedral se ubica a una altitud de 1,700 m.s.n.m., a una latitud norte de 23°49' y una longitud oeste de 100°43'.

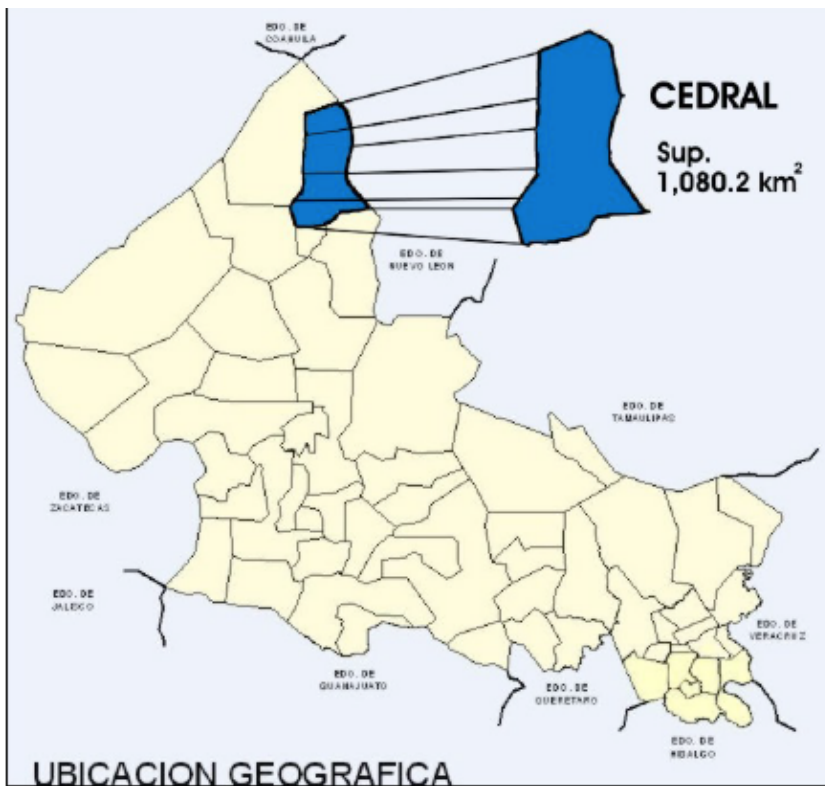


Figura 6. Ubicación del Municipio de Cedral en el Estado de San Luis Potosí (INEGI, 2000).

5.2 Características físicas del área de estudio

5.2.1 Geología.

La geología regional en la localidad de Cedral se caracteriza por estar formada principalmente por rocas sedimentarias, vulcano-sedimentarias del Cuaternario además de rocas ígneas. Las sedimentarias, constituidas por calizas, areniscas, lutitas, margas, conglomerados y depósitos aluviales abarcan una edad del Jurásico al Reciente y cubren gran parte del área de estudio. Sobre estas rocas calizas se modela una topografía abrupta formada por estructuras de anticlinales y sinclinales que forman las sierras que delimitan la cuenca al norte y sur. En el valle afloran conglomerados terciarios correlacionados con la Formación Jabonero, compuestos de gravas de calizas empacadas en material areno-arcilloso y caliche. Cubriendo a los conglomerados, se encuentran en el área aluviones arcillo-arenosos calcáreos y en las laderas depósitos de pie de monte y grandes conos

aluviales, de éstos los más notables son los que se forman en la ladera de la Sierra de Catorce, al sur de San Isidro y Cedral (COREMI, 1992).

En el área cercana a Cedral los aluviones de la parte baja del valle han dado lugar a tierras de cultivo de calidad regular. Los aluviones descansan sobre conglomerados terciarios y sobre la formación Caracol, teniendo un espesor de unos 150 m. los límites superficiales del área los forman al norte, el extremo sur de la sierra de El Tunal, al este la Sierra de los Padres y al suroeste el extremo nororiental de la Sierra de Catorce, quedando el valle topográficamente abierto al noroeste y al sur, donde se comunica con la zona de Vanegas y El Salado y el valle de Matehuala-Huizache, respectivamente. La Sierra de Catorce, próxima a la localidad de Cedral está constituida estratigráficamente por formaciones del Triásico al Cretácico Superior, las cuales se encuentran afectadas por intrusivos de tipo granodiorítico de edad Terciaria que han dado origen a gran mineralización en Real de Catorce y Santa María de la Paz.

5.3 Región Minera de la Sierra de Catorce

La región minera de Catorce, se caracteriza por la presencia de yacimientos minerales asociados en tiempo y espacio al emplazamiento de troncos de composición monzonítica en el seno de rocas calcáreas mesozoicas. En esta región, los tipos de yacimientos que han producido los más grandes volúmenes de mineral son las chimeneas, siguiéndole en importancia las vetas, mantos y diseminaciones. Los metales que produce la región son: oro, plata, plomo, zinc, cadmio y mercurio.

5.3.1 Yacimientos Minerales

Los yacimientos minerales del distrito minero de Catorce son vertiformes originados por relleno de fallas y fisuras, chimeneas y mantos.

Mineralogía. Los minerales de mena en la zona de oxidación corresponden a un miembro intermedio de la serie de solución sólida entre cerargirita (AgCl) y bromargirita (AgBr),

pequeñas cantidades de cerusita, malaquita y bindheimirita (hidroantimoniato de plomo). En la zona de sulfuros hay esfalerita, galena y un sulfoantimoniuro de plomo de composición indeterminada, y aunque estos minerales tienen una ley de plata cercana a los 80 g/ton, no se ha identificado ningún mineral de plata. Los minerales de ganga están representados por cuarzo, calcita, minerales arcillosos (principalmente caolinita), pirita y óxidos e hidróxidos de hierro.

5.4 Distribución de los residuos de jales

Los residuos de jales más importantes en el área de estudio, son los depósitos de jales de la Hacienda Jesús María (ubicados al NO de la parte central de Cedral) y los jales provenientes de la Hacienda El Caballo (S de Cedral). En la Figura 7 se presenta la ubicación de estas haciendas de beneficio en el municipio de Cedral.

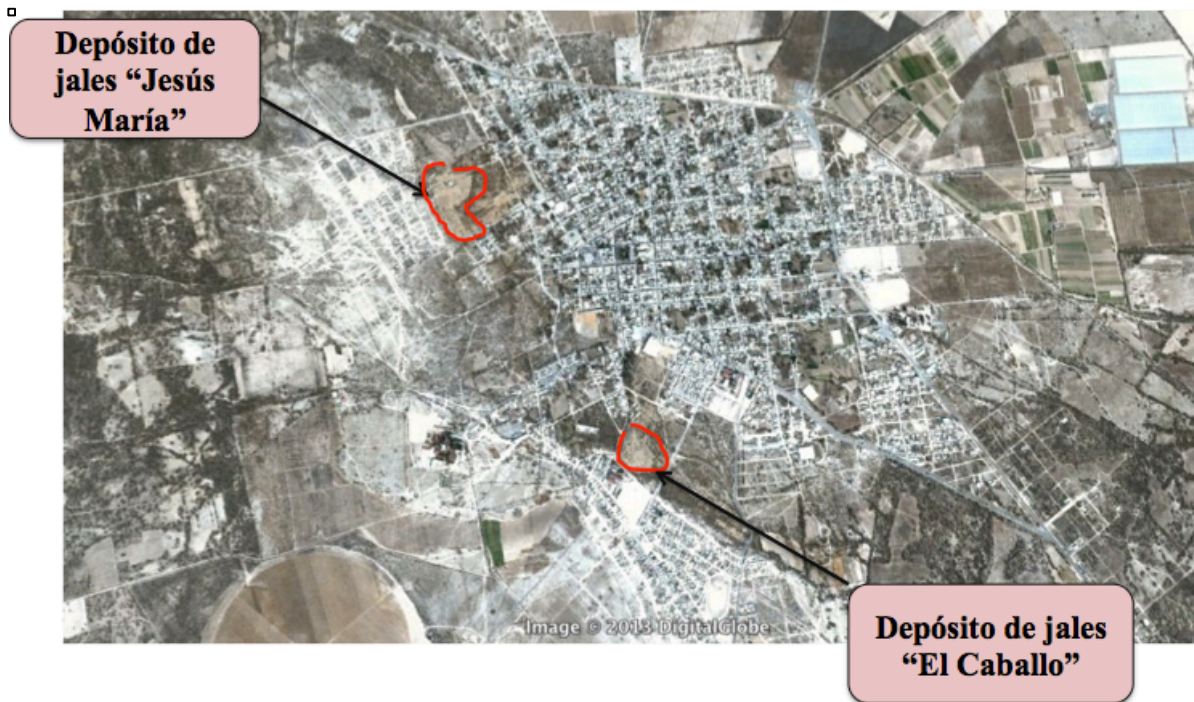


Figura 7. Ubicación de los jales más importantes de Cedral

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Muestreo

Con el propósito de evaluar el impacto del Hg contenido en estos jales mineros (específicamente los de El Caballo y Jesús María) de la zona de Cedral S.L.P, en el medio ambiente y en la población de esta zona, se analizó el contenido total de Hg en muestras de suelos de casas habitación, en jales y en sangre de niños en edad preescolar que habitan en la zona afectada. Las muestras que presentaron mayor concentración fueron sometidas a análisis de especiación, para con ello inferir el riesgo de toxicidad hacia los habitantes de la zona. A continuación se describen las características y la localización de las muestras analizadas.

Trabajo de muestreo de campo:

TOMA DE MUESTRAS DE SUELOS. Se seleccionaron 18 puntos para la toma de muestras de suelos de patios de casas dentro de la zona de Cedral. Estas muestras se tomaron de la superficie (primeros 3 cm) y se tamizaron a 500 micras con una malla #35. Las muestras se registraron con la clave **CSP** (Cedral Suelo de Patio) como lo muestra la Figura 8.

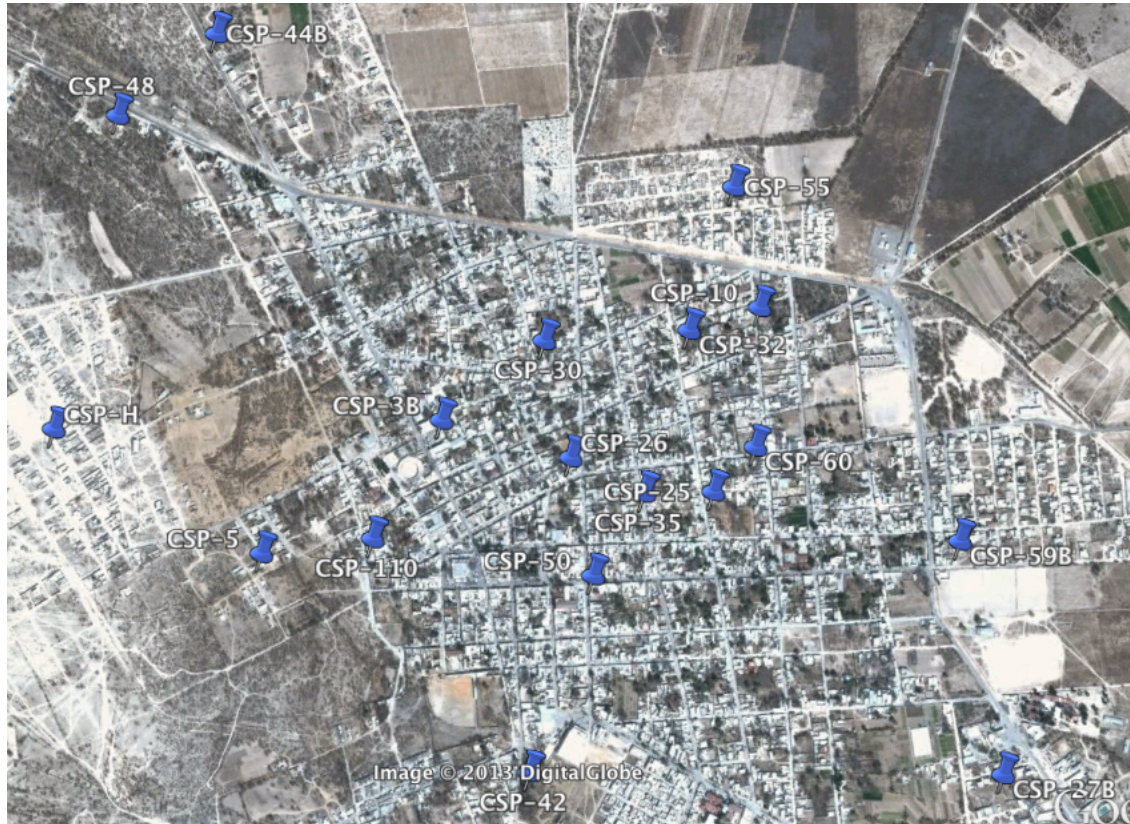


Figura 8. Mapa de muestreo de suelos.

TOMA DE MUESTRAS DE JALES. Para este estudio se consideran principalmente los jales de El Caballo, y los de la Hacienda Jesús María (Figura 9) que se encuentran en la parte noroeste y suroeste de la zona de Cedral, así como jales de la Hacienda Peor Es Nada. Se seleccionaron 12 muestras que fueron tomadas a partir del primer metro de profundidad. Las muestras fueron tamizadas a $< 2\text{mm}$ con malla #10. Estas muestras se registraron con las clave **MJ** (Muestra Jale).



Figura 9. Mapa de muestreo de jales.

TOMA DE MUESTRAS DE SANGRE: Para la evaluación del impacto de Hg en la población local, se tomaron muestras de sangre de 20 niños que viven en la zona urbana de Cedral SLP en rango que va desde 20 metros hasta 2 km de los jales de la Hacienda Jesús María (Figura 10). La edad de los niños (8 niños y 12 niñas) oscila entre los 8 y 10 años. Para llevar a cabo el muestreo, fue necesario adquirir los permisos correspondientes del comité de bioética de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, así como el permiso por escrito de los padres de los niños a los que se les tomaría la muestra de sangre; una vez que se adquirieron dichos permisos, la toma de muestras de sangre se realizó en base a la NOM-199-SSA-2000, por personal capacitado para este efecto. El muestreo se realizó por el equipo de trabajo del departamento de Toxicología adscrito al Laboratorio Nacional de la Coordinación para la Innovación y la Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT) de la UASLP y fue dirigido por la QFB Leticia Carrizales Yáñez y por la M.C.Q. Rebeca Yasmín Pérez Rodríguez. La clave de las muestras es **S** (Sangre).



Figura 10. Mapa de muestreo de sangre.

6.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA SU ANÁLISIS.

Las muestras de suelo y jales fueron tamizadas con malla #35 y #10 respectivamente para posteriormente ser sometidas a una digestión para ser analizadas por ICP-MS. El protocolo de preparación se realizó según los pasos descritos a continuación.

6.2.1 Pretratamiento del material de plástico.

Todo el material de plástico y de vidrio utilizado en el procedimiento de preparación y análisis se lavó previamente con detergente Extran® y agua desionizada (con una conductividad de 18.2 MΩcm); posteriormente se dejaron en HNO₃ al 30% por 24 horas. Los vasos de Teflón del microondas, además de la limpieza mencionada, se sumergieron en HCl al 50% a 70°C por 24 horas.

6.2.2 Procedimiento de digestión

El procedimiento de digestión de las muestras de suelos, de jales y el material de referencia certificado se realizó en los Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica y en el LAFQA (Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente, Instituto de Geografía), ambos pertenecientes a la Universidad Nacional Autónoma de México.

Este procedimiento se basó en el método EPA 3051 que consiste en pesar 0.20 g de muestra, añadir 12 mL HNO₃ concentrado grado ULTREX II marca J.T. Baker Lote# H31N53). Cada muestra de suelo y jale siguió este procedimiento.

Se empleó un procedimiento de digestión ácida asistida con microondas. El programa utilizado en el procedimiento de microondas de digestión consistió de 3 etapas: 1) la temperatura se incrementó desde temperatura ambiente con una rampa de 15 minutos hasta llegar a 170°C, 2) se mantiene el calentamiento a 170°C durante 20 minutos y 3) dejar reposar las muestras durante 5 minutos de enfriamiento. La potencia se ajustó a 1600 W.

Las muestras se dejaron enfriar durante 30 minutos a temperatura ambiente bajo la campana de extracción. Posteriormente se filtraron las muestras usando papel Whatman® de 90 mm de radio 41. Las muestras fueron aforadas a 50 ml en matraces clase A con agua desionizada. A cada matraz se le adicionó una solución certificada de Talio ($10 \mu\text{g}/\text{Kg} + 2\% \text{HNO}_3$) de la marca High Purity Standards (Lote #0825903); este elemento es utilizado como estándar interno en la determinación analítica con el fin de corregir fluctuaciones instrumentales. Además se adicionaron $200 \mu\text{g}/\text{Kg}$ de una solución certificada de Au de la marca High Purity Standards (Lote#1132704) para evitar el efecto de memoria que produce el Hg en el sistema del ICP-MS. Las muestras se almacenaron en botellas de polipropileno de 60mL y fueron puestas en refrigeración a una temperatura de 5°C para su posterior análisis por ICP-MS.

Con el propósito de evaluar el procedimiento analítico empleado para la determinación de Hg, se analizó simultáneamente un material de referencia certificado. En este caso se escogió el MRC 2709 Soil San Joaquin del National Institute of Standards and Technology (NIST, por sus siglas en inglés).

6.2.3 Preparación de muestras de sangre

El procedimiento empleado en la preparación de las muestras de sangre se llevó a cabo mediante una digestión ácida en placa de calentamiento.

Digestión acida en placa de calentamiento, mediante un sistema cerrado.

Las 20 muestras de sangre fueron pesadas en viales de teflón (PTFE, politetrafluoroetileno) Savillex® con tapa de rosca, de 22 mL de capacidad usando una micro-balanza analítica (Ohaus AR2140) y se conservaron en agitación durante 48 h para homogeneizar la matriz. Posteriormente se colocaron en placa de calentamiento a 80°C durante dos horas para evaporar y obtener una muestra de sangre seca. Se agregó a cada muestra 1 mL de HNO_3 concentrado, y los viales herméticamente sellados se colocaron en placas de calentamiento (Corning, PC-600D) a 100°C durante 8 horas o hasta observar una solución clara agitando

cada cierto tiempo para promover una mejor digestión. Finalmente las muestras se evaporaron a sequedad y el residuo se resuspendió con 2 mL de HNO₃ al 5% y posteriormente se aforó en balanza analítica a 10 mL con HNO₃ al 5% en tubos estériles de 15 mL de polipropileno de fondo cónico. Todas las muestras se mantuvieron en refrigeración a 4°C hasta la medición de Hg.

6.3 Análisis por ICP-MS

El contenido de Hg en las muestras de suelos y jales fue determinado por ICP-MS. La determinación de Hg se realizó en los isótopos ²⁰⁰Hg y ²⁰²Hg y al final se promedió el valor obtenido de la concentración de ambos isótopos.

La curva de calibración se realizó usando una solución certificada de Hg High Purity Standard de 1,000 mg/Kg. La curva consistió de 5 puntos: 0, 0.1, 0.5, 1 y 5 µg/Kg conteniendo 10 µg/L de Tl usado como estándar interno.

Los datos obtenidos fueron procesados en gabinete.

6.4 Análisis por DMA (Direct Mercury Analyzer, por sus siglas en inglés)

Tanto el material de referencia certificado, muestras de sangre, así como las muestras representativas de jales (MJ-4, MJ-6 y MJ-8) y suelos (CSP-32, CSP-110, CSP-44B y CSP-5) se analizaron en el Analizador Directo de Hg (DMA-80, por sus siglas en inglés). Se realizó un análisis de Hg (total).

Para este análisis se pesaron 200 mg ó 200 mL en el caso de muestras en solución (muestras digeridas de jales y de sangre).

6.5 Análisis de Especiación Química de Hg

Con el fin de analizar las diferentes especies químicas del Hg contenidas en las muestras analizadas (Hg residual, Hg soluble, Hg total y Hg elemental), las muestras fueron sometidas a un pretratamiento de fraccionación descrito a continuación y posteriormente fueron analizadas por absorción atómica de vapor frío (CVAA, por sus siglas en inglés).

6.5.1 Pretratamiento de la muestra

Se seleccionaron 5 muestras representativas que contenían las concentraciones más altas del estudio: 2 muestras de suelos (CSP-110 y CSP-5) y 3 muestras de jales (MJ-4, MJ-6 y MJ-8). Estas muestras fueron sometidas a un fraccionamiento para su posterior análisis de especiación. Este procedimiento se realizó en la Unidad de Gestión Ambiental, de la Facultad de Química (UNAM).

Se tamizaron 50 g de muestra con malla #16. Se pesaron 10 g de cada muestra de suelos y jales y se colocaron en un vaso de precipitado de 250 mL (este análisis se realizó por triplicado).

6.5.2 Determinación de las especies de Hg por Absorción Atómica de vapor frío.

Con el fin de analizar la proporción de Hg en las diferentes fracciones (Hg_{soluble}, Hg_{elemental}, Hg_{residual}, Hg_{total}) de los suelos y jales, por este método, se realizaron esencialmente tres etapas del procedimiento. La metodología analítica aplicada que se describe a continuación se basó en la metodología establecida por Belmont (2008). Las muestras a analizar fueron sometidas al siguiente pretratamiento:

ETAPA I. Determinación del Hg soluble. A los 10 g de muestra se agregan 40 mL de agua desionizada y se agita a 50 rpm durante 2 horas, se centrifugan a 3000 rpm por 20 minutos y se decanta el sobrenadante. El sobrenadante separado se afora a 50 mL con agua desionizada y se refrigera. Posteriormente se analiza en el espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío.

Etapa II. Determinación del Hg residual. El residuo de la etapa I se pasa a un vaso de precipitado de 250 mL. Se cubre con un vidrio de reloj, se añade carbón activado, y se lleva a 80°C durante 48 horas. Se enfría la muestra a temperatura ambiente y del sólido residual se pesan nuevamente 5 g y se lleva a digestión con 10 mL de agua regia (HCl + HNO₃ concentrados proporción 3:1 ambos grado Ultrex J. T. Baker). Se lleva a 85°C y a 240 rpm durante 1 hora. El sobrenadante se filtra y se afora a 50 mL usando agua desionizada. Se analiza en el espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío.

ETAPA III. Determinación del Hg total. Se pesan 5 g de las muestras y se realiza una digestión con 10 mL de agua regia. Se calienta a 85°C y a 240 rpm por una hora. Se decanta y filtra el sobrenadante y se afora a 50 mL empleando agua desionizada. Posteriormente se analiza el sobrenadante en el espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío.

Hg elemental. El cálculo de la fracción de Hg elemental se obtiene al realizar la diferencia del valor del Hg total de la etapa III con de los valores obtenidos de Hg en las etapas I y II.

Los datos se procesaron en gabinete.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Contenido de Hg total

7.1.1 Concentración de Hg en jales y suelos

A continuación se presentan los resultados del análisis de las concentraciones de Hg total por el método ICP-MS en las 18 muestras de suelos provenientes de patios de casas en Cedral, así como en las 12 muestras de jales dentro del área de estudio (Tabla 2), junto con los resultados obtenidos para el material de referencia MCR 2709.

MUESTRA		Hg ^{total} mg/kg
SUELOS	MRC 2709	1.6±0.01
	CSP-60	1.3
	CSP-32	26.7
	CSP-26	21.6
	CSP-113	1
	CSP-42(2)	7.2
	CSP-25	6.9
	CSP-H	1
	CSP-35	6.8
	CSP-44B	10.7
	CSP-42	4.3
	CSP-55	1.5
	CSP-5	55.8
	CSP-50	4.9
	CSP-27B	1.7
	CSP-3B	9.7
	CSP-59B	7.4
	CSP-30	3.2
CSP-48	2.7	

MUESTRA		Hg ^{total} mg/kg
JALES	MJ-1	21.3
	MJ-1B	21
	MJ-2	16.6
	MJ-3	17.2
	MJ-3B	21.5
	MJ-4	26.5
	MJ-4B	30.9
	MJ-5	22.9
	MJ-6	23.8
	MJ-7	15
	MJ-8	59.4
	MJ-9	17.4

Tabla 2. Concentración de Hg en suelos, jales y en MRC 2709 por ICP-MS

Las concentraciones obtenidas se comparan con las concentraciones límites permisibles propuestas por normas legislativas nacionales (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) y la propuesta por el gobierno de Canadá (Soil Quality Guideline, 1999) para suelos de uso residencial.

Las concentración encontradas de Hg en los suelos van desde 0.9 mg/kg hasta 55.84 mg/kg. De las muestras analizadas, 16 presentan valores de Hg por debajo de los valores recomendados por la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA-1-2004 (23 mg/kg) y solamente 2 están por arriba de estos valores. Con respecto a los valores recomendados por la Soil Quality Guideline de Canadá (6.6 mg/kg), 9 muestras se encuentran por debajo de los valores recomendados y 9 presentan concentraciones superiores a este valor.

La concentración de Hg encontrada en las muestras de jales oscilan entre 15 mg/kg y 59.44 mg/kg. Con respecto a la comparación de estas concentraciones con las normas antes mencionadas, 8 muestras presentan concentraciones de Hg por debajo y 4 por encima de los valores recomendados por la NOM-147-SEMARNAT/SSA-1-2004. Por otro lado, las 12 muestras presentan concentraciones por encima de los valores indicados en la norma Soil Quality Guideline de Canadá.

La Tabla 2.1 presenta las concentraciones de Hg obtenidas en las muestras de suelos y jales.

	Concentración (mg/Kg)	
	Hg	
	suelos	jales
Máximo	55.8	59.4
Media	9.69	24.46
Mediana	5.85	21.40
Mínimo	1.00	15.00
Desviación estándar	13.46	11.89

Tabla 2.1 Concentraciones de Hg en suelos y jales analizados.

La Figura 11 muestra los puntos de muestreo (suelos y jales) en la zona de estudio. Los resultados indican que las muestras de los jales analizados presentan concentración similar. Por otro lado, se observa que la concentración más alta (59.44 mg/kg) proviene de los jales de la Hacienda Peor es Nada.

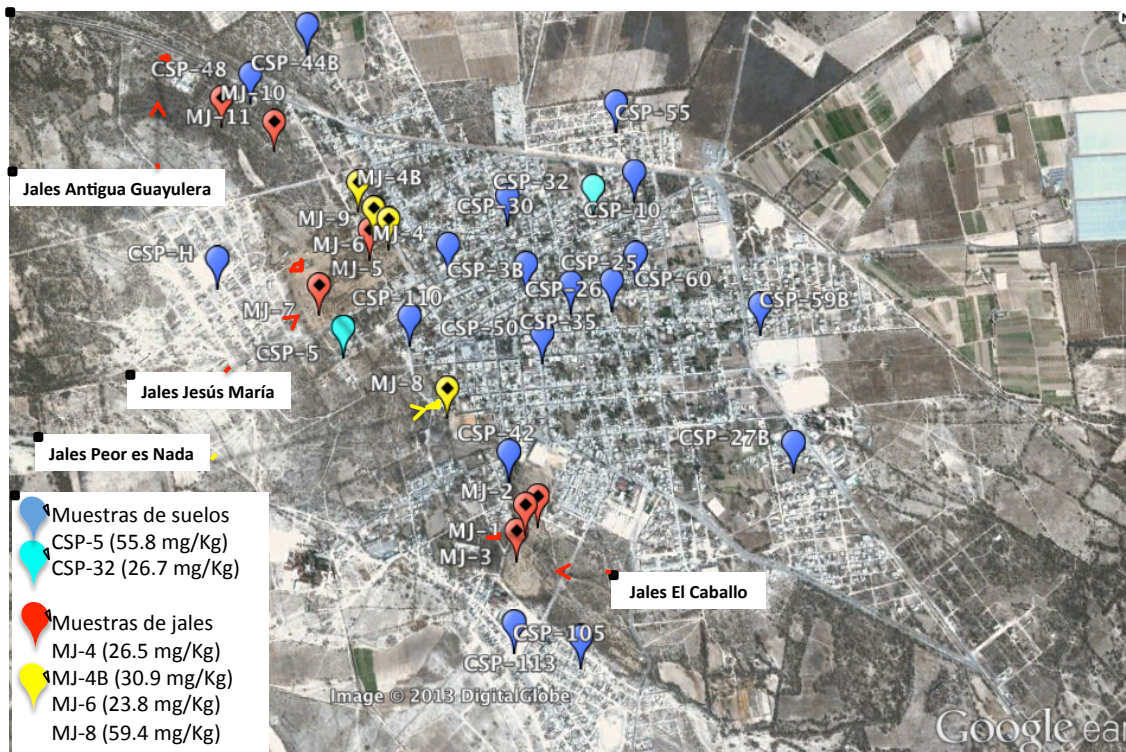


Figura 11. Mapa de ubicación de muestras de suelos y jales.

7.2 Comparación del contenido de Hg en suelos y jales obtenidos por diferentes métodos analíticos

Con el propósito de evaluar la calidad de los resultados del análisis de Hg obtenidos por diferentes métodos analíticos, se realizó un análisis comparativo ICP-MS y AA. Para esta comparación se escogieron muestras de suelos y jales cuya concentración de Hg obtenida por ICP-MS presentaran los valores mas altos. La calidad de los resultados obtenidos por cada método analítico fueron evaluados en términos de precisión (%RSD), calculado del

análisis de dos muestras en cada caso, y exactitud (%error), para lo cual se utilizó el material de referencia certificado San Joaquin Soil 2709. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

En esta tabla se puede observar que la calidad de los resultados obtenidos por los 3 diferentes métodos analíticos es buena. Con respecto a la precisión, a pesar de variar significativamente dependiendo de la muestra, esta puede considerarse como aceptable. La evaluación de la exactitud muestra que es muy similar para los 3 procedimientos evaluados. Estos resultados indican que los 3 procedimientos pueden ser recomendados para este tipo de análisis, si se considera únicamente el resultado sin tomar en cuenta costos y tiempo de análisis.

MUESTRA		Hg			Hg		
		ICP-MS	DMA	AA	ICP-MS	DMA	AA
		Precisión (%RSD) z=2			Exactitud (%error) z=2		
SUELO	CSP-5	0.29	7.52	9.52	5.99	3.04	17.00
JALES	MJ-4	15.80	12.97	5.82	8.30	8.40	2.64
	MJ-6	1.77	8.35	15.91	4.11	4.91	6.13
	MJ-8	14.52	1.67	3.11	6.45	4.88	1.53

Tabla 3. Comparación de la precisión (%RSD) y exactitud (%error) de Hg total en suelos y jales por ICP-MS, DMA y AA para duplicados de análisis de cada muestra.

7.3.1 Especiación química del Hg en suelos y jales de la zona de Cedral, SLP.

Con la finalidad de evaluar la disponibilidad, y la afectación potencial del Hg en el medio ambiente y en los habitantes de la zona estudiada se realizó un análisis de especiación de Hg para encontrar el porcentaje de las especies químicas (soluble, residual y elemental) contenidas en el total de Hg. Para esto, muestras representativas de suelos y jales de la zona estudiada fueron sometidas a un proceso de fraccionación química (descrito en la **Sección 6.5.2**) El método analítico empleado para la cuantificación de Hg en cada fracción fue la Absorción Atómica de vapor frío (CVAAS).

Las especies mayoritarias dentro de cada fracción son:

Fracción Residual: En esta fracción, el Hg se encuentra principalmente en forma de óxido (HgO) y sulfuro (HgS), las cuales son especies altamente estables en el medio ambiente (solubilidad prácticamente nula en agua, temperatura de liberación $>300^{\circ}\text{C}$), y por lo tanto nula disponibilidad.

Fracción Elemental Hg^0 : Es una especie relativamente estable, prácticamente insoluble y además a temperatura por encima de 80°C se rompe la amalgama liberándose el Hg^0 . Una vez liberado esta forma de Hg representa un riesgo por inhalación. Es particularmente tóxico para el sistema nervioso central, irritante pulmonar, pero poco absorbido por el tracto gastrointestinal.

Fracción Soluble: En esta fracción predominan las especies orgánicas (metil mercurio CH_3Hg^+ y dimetilmercurio CH_3HgCH_3) y en forma de sal inorgánica (HgCl_2). Las especies orgánicas son las más tóxicas de todas las fracciones del Hg, debido a su alto factor de biomagnificación (hasta 10^6) en la cadena trófica. Puede absorberse a través de la piel (altamente liposolubles), tracto gastrointestinal o por inhalación, provocando problemas severos neurológicos, reproductivos y hasta la muerte.

Los porcentajes de las especies presentes en el Hg_{total} de las muestras analizadas están reportados en la Tabla 4. Se puede observar que las fracciones de Hg en las muestras analizadas son similares.

En la Tabla 4, además se puede observar que del total de Hg, la fracción de la especie $\text{Hg}_{\text{residual}}$ (óxidos y sulfuros) es la predominante en las muestras analizadas con valores porcentuales entre 85.48 y 93.99 en suelos, y entre 89.06 y 97.05 en los jales.

El porcentaje de la fracción elemental (Hg^0) en las muestras analizadas varía entre 5.64 y 13.84 en suelos, y entre 2.93 y 10.72 en los jales. Estadísticamente no se consideran significativas dado que se encuentran por debajo del 10%. Este bajo porcentaje indica que no es la especie predominante encontrada en las muestras analizadas. El período de

permanencia en el ambiente del Hg elemental es largo, pero debido a la alta estabilidad y al requerir altas temperaturas para liberar al Hg de la amalgama (arriba de 80°C). El origen posible de esta forma de Hg provino de las haciendas donde se llevaba a cabo el beneficio de patio.

El porcentaje de la fracción soluble (CH_3Hg^+ y CH_3HgCH_3) en las muestras de jales y suelos es muy bajo, con valores para CSP-110 de 0.37, CSP-5 de 0.68, MJ-4 de 0.01, MJ-6 de 0.22 y MJ-8 de 0.02. Sin embargo, se conoce que los compuestos orgánicos de Hg son las especies más tóxicas de todas y aún cuando esta fracción tenga el más bajo porcentaje, es probable que la concentración sea suficiente para afectar de manera inmediata a cualquier organismo dado a la facilidad para absorberse a través de la ingesta (alrededor del 95% se absorbe por el tracto intestinal).

MUESTRA		Hg _{total} mg/kg	Hg _{soluble} (%)	Hg _{residual} (%)	Hg ⁰ (%)	Total (%)
SUELOS	CSP-110	47.13	0.37	93.99	5.64	100
	CSP-5	31.46	0.68	85.48	13.84	100
JALES	MJ-4	45.51	0.01	93.19	6.80	100
	MJ-6	31.11	0.22	89.06	10.72	100
	MJ-8	70.92	0.02	97.05	2.93	100

Tabla 4. Resultados de la especiación de Hg en suelos y jales de Cedral, San Luis Potosí.

7.3.2 Comparación de los niveles de contaminación de Hg encontrados en este estudio y los reportados en otras zonas.

La concentración promedio de Hg encontrada en muestras de suelos en la zona de Cedral se compararon con valores reportados de suelos de localidades mineras que emplean el amalgamiento con Hg (Lin *et al.*, 1997; Ramírez Requelme *et al.*, 2013; Gemici *et al.*, 2009, Malikova, *et al.*, 2010) como lo muestra la Tabla 5. Se puede observar que los valores reportados oscilan en un amplio rango. Las concentraciones encontradas en este estudio son solamente más altas para Ramírez Requelme (Nambija) y Malikova (Siberia).

País	Localidad	Hg mg/kg
China ^a	Jiangxi	1100
Ecuador ^b	Nambija	1.68
Turquía ^c	Beydag	33
Rusia ^d	Siberia	0.19
México [*]	Cedral	9.69

Tabla 5. Comparación de la concentración promedio de Hg en suelos de diferentes regiones mineras del mundo y este trabajo (mg/kg).

a= Lin *et al.*, 1997

b= Ramírez Requelme *et al.*, 2003

c= Gemici *et al.*, 2009

d= Malikova, *et al.*, 2010

7.4.1 Concentración de Hg en sangre

En la Tabla 6 se presentan los resultados del análisis de Hg en 20 muestras de sangre de niños de edades entre 8 y 10 años que viven en Cedral. Las concentraciones encontradas fueron comparadas con los valores límites recomendados por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, USEPA (US Environmental Protection Agency, 5.8 µg/L). De las 20 muestras analizadas, sólo 3 tienen valores de Hg por debajo de esta norma. A pesar de que los resultados obtenidos del análisis de especiación de Hg presente en suelos y jales indican que la forma química predominante del Hg es la residual (HgO y HgS), y que la fracción soluble representa únicamente un pequeño porcentaje de la concentración total, las altas concentraciones encontradas en sangre indican que existe una ruta de exposición de Hg no considerada.

MUESTRA		Hg*
		µg/L
SANGRE	S-1	17.93
	S-10	69.93
	S-11	20.53
	S-12	15.23
	S-13	21
	S-14	16.07
	S-15	5.62
	S-16	42
	S-17	15
	S-18	4.2
	S-19	19.49
	S-2	13.02
	S-20	64.37
	S-3	4
	S-4	12
	S-5	76.76
	S-6	17.73
	S-7	45.12
	S-8	22.74
	S-9	59.88

Tabla 6. Concentración de Hg en sangre de niños de Cedral, San Luis Potosí por DMA.

7.4.2 Comparación de las concentraciones de Hg en sangre obtenida en este estudio con las reportadas en otras partes del mundo

Los valores de Hg en sangre encontrados en el presente estudio se compararon con datos reportados en otras zonas contaminadas del mundo (Wong *et al.*, 2004; Hightower y Moore, 2003; Muckle *et al.*, 2001) como se muestra en la Tabla 7. Wong *et al.*, 2004 reporta la concentración de 3.5 µg/L de Hg en sangre de niños obtenida en una investigación realizada

en Zhejiang a una población de niños expuesta al consumo constante de peces. De manera similar, Hightower y Moore, 2003 reportan concentraciones de 15.2 $\mu\text{g/L}$ de Hg en la sangre de hombres y mujeres adultos debido al consumo de 30 diferentes tipos de peces de la bahía. Por otro lado, Muckle *et al.*, 2001 reportan valores de 18.4 $\mu\text{g/L}$ de Hg en la zona de Quebec en una población de niños y madres embarazadas que dependen del consumo de especies marinas para su subsistencia. Comparando los valores obtenidos en las concentraciones encontradas de Hg en la sangre de los niños del área de estudio (valores que van desde 4 $\mu\text{g/L}$ hasta 76.76 $\mu\text{g/L}$), es evidente que son más altas que las reportadas en las otras áreas comparadas.

País	Localidad	Hg $\mu\text{g/L}$
China^a	Zhejiang	3.5
Estados Unidos^b	San Francisco	15.2
Canadá^c	Quebec	18.4
México[*]	Cedral	28.13

Tabla 7. Comparación de la concentración promedio de Hg en sangre de comunidades del mundo y este trabajo ($\mu\text{g/L}$).

a= Wong *et al.*, 2004

b= Hightower y Moore, 2003

c= Muckle *et al.*, 2001

8. CONCLUSIONES

El impacto antrópico por el uso de Hg en los procesos de extracción de Ag en la zona de Cedral SLP fue evaluado en este estudio.

Su efecto en el medio ambiente fue evaluado en términos de la determinación de Hg total en los residuos de jales mineros generados del procesamiento de extracción de Ag, así como en suelos tomados de casas de la zona contigua a estos residuos mineros. El impacto en los habitantes de la zona fue evaluado en términos del contenido de Hg en sangre de niños que habitan en la zona.

La validación de un procesamiento analítico apropiado para la determinación de Hg en este tipo de muestras, se llevó a cabo en términos de la determinación de la precisión y exactitud de resultados obtenidos por cada procedimiento para un material de referencia certificado, en este caso el 2709 San Joaquin Soil. Este procedimiento se aplicó a 2 diferentes métodos analítico: ICP-MS y AA. Se encontró que, basados en estos índices de calidad, los 2 métodos analíticos proporcionan resultados satisfactorios.

Las concentraciones de Hg obtenidas en las muestras de suelos fueron comparadas con los valores límites recomendados por la NOM-147-SEMARNAT/SSA-1-2004 (23 mg/kg) y la Soil Quality Guideline de Canadá (6.6 mg/kg) y se encontró que, para el caso de los suelos, de 18 muestras analizadas, 2 muestras presentan una concentración de Hg por encima de la NOM-147-SEMARNAT/SSA-1-2004 y 9 muestras están por encima para el valor límite recomendado de la Soil Quality Guideline de Canadá. Para el caso de los jales, de 12 muestras analizadas, 4 rebasan el valor límite recomendado por la NOM-147-SEMARNAT/SSA-1-2004 y 12 muestras están por encima del valor límite recomendado por la Soil Quality Guideline de Canadá.

Muestras representativas de suelos y jales fueron sometidas a un análisis de especiación (extracción secuencial y análisis) para identificar las principales especies químicas presentes en el Hg total. Los resultados indican que la fracción porcentual de Hg residual (HgS y HgO)

está presente hasta desde un 85.48 a un 97.05. Las fracciones de Hg⁰ y de Hg soluble son muy bajas y en las muestras analizadas están presentes únicamente en un 13.84% y 0.68% respectivamente. Esto indica que el Hg está principalmente presente en especies altamente estables y tienen baja disponibilidad en el ambiente.

Las concentraciones de Hg encontradas en las muestras de sangre de niños representan un riesgo potencial en comparación con los valores límites recomendados por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, USEPA (5.8 µg/L). Las concentraciones oscilan entre 4 µg/L y 76.76 µg/L. De la misma manera, la comparación de estos resultados con concentraciones reportadas en otras partes del mundo indican el alto impacto de los residuos mineros en los habitantes de Cedral SLP.

A pesar de que los resultados de especiación del Hg en suelos y jales indican que el Hg está principalmente presente en su forma residual poco disponible, las altas concentraciones encontradas en las muestras de sangre demuestran que el Hg sí repercute en los seres humanos de la zona afectada. De esta manera, se puede suponer que existan otros compartimientos ambientales (posiblemente agua ó alimentos cosechados en la zona), que representan otras rutas de exposición de Hg químicamente disponible.

Otra justificación de las altas concentraciones de Hg encontradas en muestras de sangre puede explicarse con la posibilidad de que el Hg ingerido en forma no disponible cambie a una especie química más soluble (disponible) al ser ingerido.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andrade, J.C., Bueno, M.S., Soares, P.V., Choudhuri, A. (1988). The fate of mercury released from prospecting areas (Garimpos) near Guarinus and Pilar, Goiás (Brazil). *An Acad Bras Cinc* 60:293-303.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (1999) Toxicological Profile for Mercury. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Division of Toxicology/ Toxicology Information Branch. Tomado el 20 de septiembre de 2013, de <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp46.pdf>

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

Bethell, L. (1984). Mining in colonial Spanish America. In: Bethell, L. (Ed.) *The Cambridge History of Latin America*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 105-151.

Bettinelli, B.M., Beone, G.M., Spezia, S., Baffi, C., (2000). Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave –assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 424, 2:289-296.

Bidstrup, P.L., (1964). Toxicity of mercury and its compounds. Amsterdam, Elsevier: 8-14.

Blanchard, I. (1989). Russia's 'Age of silver'. Precious-metal production and economic growth in the eighteenth century. London, New York: Routledge, 1989, p. 431.

Callahan, J.E, Miller, J.W, Craig, J.R. (1994) Mercury pollution as a result of gold extraction in North Carolina, USA. *Appl Geochem* 9:235-241.

Canadian Council of Ministers of the Environment. (1999). Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Mercury (inorganic). In Canadian

environmental quality guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.

Carrasquero, A. (2002). Comparación de métodos para el análisis de mercurio en suelos procedentes del Callao, Estado Bolívar, Venezuela. *Interciencia* 27, 191-194.

Castro Díaz, José; (2011). Comisión para la Cooperación Ambiental (CCA) de América del Norte. Tomado el 12 de febrero de 2013, de http://www.cec.org/Storage/127/15207_QA0829_NP_MexicanMercuryMarketRepor_sp.pdf.

COREMI (Consejo de Recursos Minerales), (1991) Monografía Geológico Minera del estado de Zacatecas, 75 p.

COREMI (Consejo de Recursos Minerales), (1992) Monografía Geológico Minera del estado de Guanajuato, 88p.

COREMI (Consejo de Recursos Minerales), (1992) Monografía Geológico Minera del estado de Querétaro, 199 p.

COREMI (Consejo de Recursos Minerales), (1992). Monografía Geológico Minera del Estado de San Luis Potosí. Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, Subsecretaría de Minas e Industria Básica. Primera edición. 21,74-77 p.

COREMI (Consejo de Recursos Minerales), (1993) Monografía Geológico Minera del estado de Durango, 110 p.

COREMI (Consejo de Recursos Minerales), (1994) Monografía Geológico Minera del estado de Chihuahua, 175 p.

COREMI (Consejo de Recursos Minerales), (1994) Monografía Geológico Minera del estado de San Luis Potosí, 122 p.

COREMI (Consejo de Recursos Minerales), (1996) Monografía Geológico Minera del estado de México, 35 p.

COREMI (Consejo de Recursos Minerales), (1999) Monografía Geológico Minera del estado de Guerrero, 113 p.

Craw, D. (2005) Potential anthropogenic mobilization of mercury and arsenic from soils on mineralized rocks, Northland, New Zealand. *Journal of Environmental Management* 74:283-292.

Duran, A., Perez-Rodriguez, J.L., Jimenez de Haro, M.C., Franquelo, M.L., Robador, M.D. (2011). Analytical study of Roman and Arabic wall paintings in the *Patio de Banderas of Reales Alcazares'* Palace using non-destructive XRD/XRF and complementary techniques. *Journal of Archaeological Science* 38:2366-2377,

Environment Canada (2004). Mercury and the Environment. Mercury Management Federal Legislation and Guidelines. Tomado el 28 de agosto de 2012, de <http://www.ec.gc.ca/mercure-mercury/default.asp?lang=En&n=D40A0594-1>

EPA 3051 (1994) Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. Tomado el 18 de octubre de 2010, de www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3051.pdf

Gamboa, F. J., (1761). Comentarios a las ordenanzas de minas dedicados al Cathólico Rey, nuestro señor Don Carlos III. Madrid. pp. 25

Gaona Martínez, Xavier, (2004). El mercurio como contaminante global. Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente, tesis de maestría, España, Universidad Autónoma de Barcelona.

Gavilán-García Irma, Santos-Santos Elvira, Tovar-Gálvez Luis R., Gavilán-García Arturo, Suárez Sara, Olmos Jesús, (2008). Mercury Speciation in Contaminated Soils from Old Mining Activities in Mexico Using a Chemical Selective Extraction. *J. Mex. Chem. Soc*, 52(4), 263-271.

Gemici, U., Tarcan, G., Melis-Somay, A., Akar, T., (2009) Factors controlling the element distribution in farming soils and water around the abandoned Halky mercury mine (Beydag, Turkey). *Appl. Geochem.* 24: 1908-1917.

He Y, Lin Y, Li W. (2000) Mercury consumption and contamination of environment in gold mining in China. *J Environ Sci.* 12(suppl):39-44.

Hightower J.M., Moore D. (2003) Mercury levels in high-end consumers of fish. *Environ Health Perspect*; 111:604-8.

Holmes, P., James, K.A.F., Levy, L.S., (2009). Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health? *Science of the Total Environment.* 408: 171-182.

Hursh, J.B. (1976) Clearance of mercury (Hg-197, Hg-203) vapor inhaled by human subjects. *Archives of environmental health*, 31: 301-309.

Hursh, J.B. (1989) Percutaneous absorption of mercury vapor by man. *Archives of environmental health*, 44: 120-127.

Hylander, L.D, Markus Meili (2003). 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *The Science of the Total Environment* 304: 13-27.

INEGI (2000). Marco Geoestadístico. Tomado el 24 de octubre de 2012, de mapserver.inegi.gob.mx/geografia/español/datosgeogra/básicos/estados/slp_geo.cfm.

Jaeglé, L. (2010) Atmospheric Long-Range Transport and Deposition of Mercury to Alaska. A report to the Alaska Department of Environmental Conservation. Tomado el 20 de septiembre de 2013, de

Johnson, D., Whittle, K. (1999). The chemistry of the Hispanic-American amalgamation process. *Journal of Chemical Society Dalton Transactions*, 4239-4243.

Lacerda, L.D., Marins, R.V. (1997) Antropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: the impact of gold mining. *J Geochem Explor* 58:223-229.

Lacerda, L.D, Salomons, W. (1998) Mercury from gold and silver mining. A chemical time bomb. Springer, Berlin Heidelberg New York, 146 pp.

Laperdina, T.G., Melnikova, M.V., Khvostova, T.E. (1996) Mercury contamination of the environment due to gold mining in Zabaikalye. In: Baeyens WFJ, Ebinghaus

Lin, Y., Guo, M., Gan, W. (1997) Mercury pollution from small gold mines in China. *Water Air Soil Pollut.*97: 233-239.

Lindberg, Bullock, Ebinghaus, Engstrom, Feng, Fitzgerald, Pirrone, Prestbo, and Seigneur, (2007). "A Synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition", *Journal of the Human Environment*, 36, 19-33.

Malikova, I.N., Anoshin, G.N., Badmaeva, Zh.O., (2010). Mobile mercury species in soils of natural and natural-technogenic landscapes. *Russian Geology and Geophysics* 52: 320-332.

Martínez-Trinidad, S., Hernández Silva, G., Ramírez Islas, M., Martínez Reyes, J., Solorio Munguía, S., Solís Valdez, S., García Martínez, R. (2013). Total mercury in terrestrial systems (air-soil-plant-water) at the mining region of San Joaquín, Querétaro, Mexico. *Geofísica Internacional* 52-1: 43-58.

McShane, W.J., Steven Pappas, R., Wilson-McElprang, V., Paschal, D. (2008). A rugged and transferable method for determining blood cadmium, mercury, and lead with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 63:638-644.

Milestone (2010). Principles of operation of DMA-180. Tomado el 28 de octubre de 2012 de, milestonesci.com/index.php/product-menu/mercury/dma80-overview/dma80-principles.html

Morrow, P.E. (1964) Clearance of insoluble dust from the lower respiratory tract. *Health physics*, 10: 543-555.

Muckle, G., Ayotte, P., Dewailly, E., Jacobson, S.W., Jacobson, J.L. (2001) Prenatal exposure of the northern Quebec Inuit infants to environmental contaminants. *Environ Health Perspect*; 109:1291-9.

NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 NORMA Oficial Mexicana (2004) Que establece criterios para determinar concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, tomado el 20 de noviembre de 2012, de http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1392/1/nom-147-semarnat_ssa1-2004.pdf.

NOM-199-SSA1-2000 NORMA Oficial Mexicana (2000) Salud ambiental. Niveles de plomo en sangre y acciones como criterios para proteger la salud de la población expuesta no ocupacionalmente. Secretaría de Salud, tomado el 19 de septiembre de 2013, de <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/199ssa10.html>

Nriagu, J.O., (1990) Global metal pollution. *Nature* 32, 7-33.

Nriagu, JO, Wong, HKT. (1997) Gold rushes and mercury pollution. *Metal Ions Biol. Systems* 34:131-160.

Organización Mundial de la Salud (OMS) (2005) El Mercurio en el Sector de la Salud. Departamento de Salud Pública y Medio Ambiente Agua, Saneamiento y Salud. Tomado el 23 de octubre de 2012, de www.who.int/water_sanitation_health/medicalwaste/mercurio_es.pdf

Perkin-Elmer, (2004). Guide to Inorganic Analysis from the leaders in AA, ICP-OES and ICP-MS. Tomado el 24 de octubre de 2012, de www.perkinelmer.com

Pollution Probe, (2003). Mercury in The Environment. A Primer. 33-37, Tomado el 11 de enero de 2013, de <http://www.pollutionprobe.org/report/mercuryprimer.pdf>

Ramírez Requelme, M.E., Ramos, J.F.F., Angélica, R.S., Brabo, E.S. (2003). Assessment of Hg-contamination in soils and stream sediments in the mineral district of Nambija, Ecuadorian Amazon (example of an impacted area affected by artisanal gold mining). Applied Geochemistry 18 371-381.

Romero, F. M., Armienta, M. A., González-Hernández, G., (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. Applied Geochemistry. 22: 109-127.

Romero F. M., Armienta, M. A., (2009). Variations of Pb in a mine-impacted tropical river, Taxco, Mexico: Use of geochemical, isotopic and statistical tools. Applied Geochemistry 24: 162-171.

Thermo Elemental, (2001). AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? An elementary overview of analysis. Tomado el 28 de octubre de 2012, de www.thermoelemental.com

Skare, I., Engqvist, A. (1994). Human exposure to mercury and silver released from dental amalgam restorations. Archives of environmental health, 49: 384-394.

Southworth, J.R. (1905). The Mines of Mexico. History, Geology, Ancient Mining and General Description of the Mining States of the Republic of Mexico. Vol. IX. Blake & Mackenzie, London.

Tejning, S. & Ohman, H. (1966) Uptake, excretion and retention of metallic mercury in chlor-alkali workers. In: Proceedings of the 15th International Congress on Occupational Health. London, Permanent Commission and International Association on Occupational Health, p. 239

Ullrich, S.M. Tanton, T.W. and Abdrashitova, S.A. (2001). Mercury in the aquatic environment: A Review of Factors affecting Methylation. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 31 (3): 241-293.

USEPA US Environmental Protection Agency. (1997) Mercury Study Report to Congress. (dosis de referencia en sangre) EPA-452/R-97-003

WHO (World Health Organization) (1976), Mercury. Geneva Environmental Health Criteria, No. 1.

WHO (World Health Organization (1991), Inorganic mercury. Geneva Environmental Health Criteria, No. 118.

Wong, V., Ip, P., Ho, M., Lee, J., Wong, W. (2004) Environmental mercury exposure in children: South China's experience. *Pediatr Int*, 46:715-21.

Wotruba, Hermann, Hruschka, Félix, (1998) Manejo ambiental en la pequeña minería. MEDIN- COSUDE, La Paz, Bolivia.

Zhang, L., Wong, M.H. (2007) Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts. *Environmental International* 33: 108-121.

ANEXO I. Certificado de Análisis. Material de Referencia Certificado (MRC) 2709 San Joaquin Soil



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis Standard Reference Material® 2709

San Joaquin Soil

Baseline Trace Element Concentrations

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the analysis of soils, sediments, or other materials of a similar matrix. SRM 2709 is an agricultural soil that was oven-dried, sieved, radiation sterilized, and blended to achieve a high degree of homogeneity. A unit of SRM 2709 consists of 50 g of the dried material.

The certified elements for SRM 2709 are given in Table 1. The values are based on measurements using one definitive method or two or more independent and reliable analytical methods. Noncertified values for a number of elements are given in Table 2 as additional information on the composition. The noncertified values should NOT be used for calibration or quality control. Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 3 along with analysts and cooperating laboratories. All values (except for carbon) are based on measurements using a sample weight of at least 250 mg. Carbon measurements are based on 100 mg samples.

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: This certification of SRM 2709 is valid, within the measurement uncertainties specified, until **31 December 2011**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate (see *Instructions for Use*). This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Return of the attached registration card will facilitate notification.

The overall direction and coordination of the analysis were under the chairmanship of M.S. Epstein and R.L. Watters, Jr. of the NIST Inorganic Analytical Research Division.

Statistical consultation was provided by S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by T.E. Gills and J.S. Kase. Revision of this certificate was coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.

Willis E. May, Chief
Analytical Chemistry Division

John Rumble, Jr., Chief
Measurement Services Division

Oaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 18 July 2003
See Certificate Analysis History on Page 4

Table 1. Certified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (µg/g)
Aluminum	7.50 ± 0.06	Antimony	7.9 ± 0.6
Calcium	1.89 ± 0.05	Arsenic	17.7 ± 0.8
Iron	3.50 ± 0.11	Barium	968 ± 40
Magnesium	1.51 ± 0.05	Cadmium	0.38 ± 0.01
Phosphorus	0.062 ± 0.005	Chromium	130 ± 4
Potassium	2.03 ± 0.06	Cobalt	13.4 ± 0.7
Silicon	29.66 ± 0.23	Copper	34.6 ± 0.7
Sodium	1.16 ± 0.03	Lead	18.9 ± 0.5
Sulfur	0.089 ± 0.002	Manganese	538 ± 17
Titanium	0.342 ± 0.024	Mercury	1.40 ± 0.08
		Nickel	88 ± 5
		Selenium	1.57 ± 0.08
		Silver	0.41 ± 0.03
		Strontium	231 ± 2
		Thallium	0.74 ± 0.05
		Vanadium	112 ± 5
		Zinc	106 ± 3

Noncertified Values: Noncertified values, shown below, are provided for information only. An element concentration value may not be certified if a bias is suspected in one or more of the methods used for certification, or if two independent methods are not available.

Table 2. Noncertified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (µg/g)
Carbon	1.2	Cerium	42
		Cesium	3.3
		Dysprosium	3.5
		Europium	0.9
		Gallium	14
		Gold	0.3
		Hafnium	37
		Holmium	0.54
		Iodine	5
		Lanthanum	23
		Molybdenum	2.0
		Neodymium	19
		Rubidium	96
		Samarium	3.8
		Scandium	12
		Thorium	11
		Tungsten	2
		Uranium	3
		Yttrium	1.6
		Zirconium	18
			160