



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
CENTRO DE GEOCIENCIAS

FRACCIONAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS CON MERCURIO EN EL SUR
DE LA SIERRA GORDA DE QUERÉTARO, MÉXICO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:
RODRIGO JAVIER MARTÍNEZ PÉREZ

TUTOR
DR. GILBERTO HERNÁNDEZ SILVA
CENTRO DE GEOCIENCIAS

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DRA. OFELIA MORTON BERMEA (Instituto de Geofísica, UNAM)
DRA. SILKE CRAM HEYDRICH (Instituto de Geografía, UNAM)
DR. FRANCISCO MARTÍN ROMERO (Instituto de Geología, UNAM)
DRA. NORMA EUGENIA GARCÍA CALDERÓN (Posgrado en Ciencias de la Tierra)

MÉXICO, D.F. ENERO 2015



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.

DEDICATORIA

A mis abuelos
Alicia e Ignacio

A mis padres
Javier y Georgina

A mis hermanas
Alejandra y Lorena

A mis enanos
Regina y Max

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecer a la **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)** que me permitió continuar con mis estudios para seguir superándome académica e intelectualmente y en especial al **Centro de Geociencias (CGEO)** que me acogió durante este tiempo. Al **CONACYT** por el sustento económico que me brindó durante esta etapa.

Sin duda quiero agradecer mi asesor el **Dr. Gilbert Hernández Silva**, quien me ha guiado durante la elaboración de este trabajo y me ha aconsejado durante mi estancia en el posgrado. A la **M.C. Sara Solís Valdez**, quien merece todo mi respeto y agradecimiento por sus enseñanzas y apoyo en el Laboratorio de Edafología, y sobre todo por la confianza que me brindó y sus consejos.

Al **Laboratorio de Instrumentación Analítica de LIPATA**, Campus UNAM-Juriquilla, al **Dr. Germán Buitrón** y al **M.C. Jaime** por permitirme el uso del equipo para la realización de mi trabajo.

A mi jurado integrado por la **Dra. Silke Cram**, **Dr. Francisco Martín Romero**, **Dra. Ofelia Morton Bermea** y **Dra. Norma García Calderón**, por los comentarios hechos para mejorar mi trabajo.

A todos quienes me impartieron clase, que me dieron la oportunidad de conocer este fascinante mundo de la geología, **Dr. Roberto Molina**, **Dr. Alexander Iriondo**, **Dr. Luis Vasallo**, **Ing. Gregorio Solorio**, **Dr. Martín Díaz**, **Dr. Alejandro Carrillo**, **Dra. Dora Carreón**, **Dr. Jaime Carrera** y **Dra. Penélope López**.

Al personal administrativo del CGEO, al **Dr. Mariano Cerca**, coordinador del posgrado y a **Marta Pereda** porque sin ella los trámites serían más complicados.

A mis compañeros y amigos en el cubículo D-106, **Diego Gracia**, **Luis Rocha** y **Paco Ruiz**, gracias por esas interminables pláticas científicas y filosóficas. Y mis demás compañeros en el pasillo que esta etapa me dio la oportunidad de conocer, **Vania Ferrer**, **Rosario Vázquez**, **Érik Salas**, **Myrna Pérez**, **Daniele Dell'Erba**, **Ivan Suñé**, **Berlaine Ortega**, **Lorena De León**, **Ángel Figueroa**, **Eliseo Hernández**, **Erik Medina**, **Eric Gutiérrez** y **Carmén Tarango**.

A mis **padres y mis hermanas** por siempre confiar en mí.

A mi novia **Jazmin**, por estar siempre a mi lado, apoyarme y alentarme a seguir en los momentos de mayor dificultad y sobre todo por el amor que me ha brindado.

Resumen

La región minera de San Joaquín, ubicada al sur de la Sierra Gorda de Querétaro, representa una zona con un historial de más de dos mil años de antigüedad en la explotación del cinabrio (HgS). Los residuos de mina abandonados, representan un problema ambiental y de salud pública, ya que son fuentes permanentes de emisiones de mercurio.

El análisis de la concentración total de un metal es un indicativo muy limitado de la probable contaminación de un suelo, ya que existen distintos medios y superficies de la matriz donde los elementos pueden adherirse o enlazarse. El fraccionamiento del suelo se basa en conocer cómo se encuentra unido al Hg en las distintas fases sólidas del suelo, a través de extracciones secuenciales con distintos medios químicos capaces de solubilizar el metal o degradar las superficies adsorbentes.

Con el objeto de conocer la biodisponibilidad del mercurio en diferentes usos del suelo de la región, se aplicó una metodología de fraccionamiento químico. Se tomaron 11 muestras ligadas a diferentes cambios y usos del suelo: terreros de mina hidrotermal, suelo agrícola, suelo forestal y suelos en sitios arqueológicos. El fraccionamiento de mercurio se llevó a cabo mediante una metodología de extracción secuencial (Navarro-García, 2009) obteniéndose seis fracciones: soluble en agua, intercambiable, arcilla y materia orgánica, mercurio en ácidos orgánicos, sulfuros y mercurio residual. El análisis de mercurio total se hizo de acuerdo al método EPA SW 846 – 7471B. Con el fin de explicar las posibles diferencias en las fracciones extraídas, se analizaron las características físicas y químicas (contenido de arcilla, materia orgánica, pH, conductividad eléctrica y carbonato de calcio) siguiendo los procedimientos estandarizados de la NOM-021-SEMARNAT-2000. Se hicieron análisis estadísticos descriptivos de las concentraciones de mercurio; también se realizaron comparativos y correlaciones contra las propiedades medidas y, por último, un análisis de componentes principales para conocer los factores que pueden contribuir a la variación de las fracciones de suelo.

Los valores totales de mercurio varían desde los 3 hasta los 3500 mg/kg, siendo los terreros hidrotermales las muestras con mayor concentración. Cada una de ellas presentó una distribución distinta en las concentraciones de las diferentes fracciones, destacando que, en las muestras de suelo, predomina la fracción de sulfuros. Además, se utilizó un modelo (Rodríguez et al., 2006) donde se considera que la suma de las fracciones solubles e intercambiables constituye la fracción disponible para los seres vivos, encontrándose que se encuentra por debajo de 8 mg/kg. En el caso del mercurio inmóvil y el CaCO_3 , los análisis de correlación arrojaron valores cercanos al 1, y en algunos casos, se pudieron observar ciertos patrones de comportamiento. El análisis de componentes principales dio como resultado que, 3 factores explican el 82.78% de la varianza, reuniéndolo en cuatro grupos de muestras: terreros, suelos y el sitio arqueológico. No se encontró suficiente evidencia para explicar la variación en el fraccionamiento del suelo utilizando solo las propiedades medidas.

De manera general se puede decir que el fraccionamiento secuencial es un reflejo de la reactividad de los distintos componentes del suelo, que provee información sobre el comportamiento biogeoquímico de algunos compuestos de Hg bajo ciertas condiciones que se presentan en el suelo.

ÍNDICE

Resumen.....	i
I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. OBJETIVOS.....	2
I.1.1. General.....	2
I.1.2. Específicos.....	2
II. EL MERCURIO.....	3
II.1. El Ciclo del Mercurio.....	5
II.2. Toxicidad del Mercurio.....	11
II.2.1. Afectaciones a la salud.....	12
II.2.2. Efectos en otros organismos y el medio ambiente.....	13
II.3. Normatividad.....	14
III. FRACCIONAMIENTO DEL SUELO.....	16
III.1. Especiación Química.....	16
III.1.1. Especiación de mercurio en suelos.....	18
III.2. Fraccionamiento o extracción secuencial.....	20
III.2.1. Limitaciones de la extracción secuencial.....	21
III.2.2. Disponibilidad de los metales en el ambiente.....	22
III.3. Efecto de las propiedades del suelo.....	24
IV. DISTRITO MINERO DE SAN JOAQUÍN.....	28
IV.1. Historia de la minería del mercurio.....	28
IV.2. Marco físico del área.....	30
IV.3. San Joaquín a nivel mundial.....	35
IV.4. Dispersión del mercurio.....	35
V. MATERIALES Y MÉTODOS.....	37
V.1. Muestreo.....	37
V.2. Propiedades físicas y químicas.....	39
V.3. Análisis de Mercurio Total.....	40
V.4. Fraccionamiento químico secuencial.....	40

V.5.	Análisis Estadístico Descriptivo.....	42
V.5.1.	Análisis de las fracciones del suelo	43
V.5.2.	Análisis de Componentes Principales.....	43
VI.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
VI.1.	Propiedades físicas del suelo.....	44
VI.2.	Propiedades químicas del suelo	44
VI.3.	Fraccionamiento secuencial	48
VI.3.1.	Fracciones y relación con las propiedades del suelo	55
VI.4.	Análisis de componentes principales	60
VII.	CONCLUSIONES	66
VIII.	Bibliografía.....	69
Anexo I.	Análisis de Componentes Principales	77
Anexo II.	Análisis de Hg por CVAAS.....	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Afectaciones y repercusiones detectadas en poblaciones con alta exposición a distintas especies de mercurio (PNUMA, 2005)	13
Tabla 2. Descripción de las muestras.....	39
Tabla 3. Texturas del suelo	44
Tabla 4. Valores de pH	44
Tabla 5. Mediciones de conductividad eléctrica.....	45
Tabla 6. Mediciones de materia orgánica.....	46
Tabla 7. Mediciones de Carbonato de Calcio	47
Tabla 8. Fracciones del suelo	48
Tabla 9. Mediciones de las fracciones del suelo.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Ciclo biogeoquímico del Hg.....	6
Figura 2 Mecanismos en la deposición del mercurio.	8
Figura 3 Distrito minero de San Joaquín.....	28
Figura 4 Región minera en el Estado de Querétaro.....	29
Figura 5 Mapa geológico Martínez-Reyes et al., (2009)	32
Figura 6 Contenidos de mercurio total tomado de Martínez-Trinidad, 2013.	36
Figura 7 Sitios de muestreo.....	38
Figura 8 Distribución de las fracciones del suelo.....	50
Figura 9 Gráficas de pastel	52
Figura 10 Gráfico comparativo de la CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$) y la concentración de la F1	56
Figura 11 Gráfico comparativo del pH	57
Figura 12 Comparativo del contenido de arcilla y materia orgánica contra las concentraciones de Hg móvil.....	58
Figura 13 Comparativo del contenido de Materia Orgánica y la concentración de Hg inmóvil....	59
Figura 14 CaCO_3 y Hg Inmóvil.....	59
Figura 15 Eigenvectores en los componentes principales 1,2 y 3	62
Figura 16 Valor de los componentes principales para cada una de las muestras.....	63
Figura 17 Dispersión de los componentes 1 y 2, se pueden notar agrupaciones.	64

I. INTRODUCCIÓN

La explotación de los recursos naturales ha sido una de las actividades básicas para el desarrollo tecnológico e industrial de cualquier país. Desde épocas tempranas en la historia de la humanidad, los depósitos de minerales metálicos han jugado un papel importante, ya que la sociedad contemporánea altamente industrializada requiere de un aumento de suministro; sin embargo, la extracción de recursos implica algunas alteraciones de tipo ambiental importantes. Las actividades mineras son conocidas por ser una fuente importante de contaminación; el movimiento de los contaminantes en y cerca de los yacimientos mineros es una función compleja de la geología, hidrología, geoquímica, edafología, meteorología, microbiología, minería y la historia del procesamiento de los minerales.

Los principales problemas ambientales relacionados con los depósitos minerales son el drenaje ácido de minas (DAM), drenaje ácido de roca (DAR) y la liberación de elementos potencialmente tóxicos. Estos resultan de la oxidación de los sulfuros, y de la hidrólisis de los óxidos metálicos, las altas concentraciones de metales pesados en el agua de drenaje de los yacimientos mineros, así como de procesos físicos, biológicos y químicos.

Las concentraciones elevadas de elementos traza en el medio ambiente se producen como resultado de actividades antropogénicas que se llevan a través de la minería, molienda o fundición de minerales, la aplicación de fertilizantes agrícolas, y la quema de combustibles. Aunque también es cierto que los procesos naturales como la erosión de depósitos de minerales, erupciones volcánicas y aguas termales mineralizadas podrían producir DAR natural, así como cantidades anómalas de metales pesados en el medio ambiente.

El presente trabajo se realizó en una zona altamente mineralizada; aquí existen dos tipos de yacimientos minerales, los de tipo hidrotermal asociados al Hg y los de tipo skarn asociados al Cu, Zn, Pb, Cd y Ni. Por consiguiente, los suelos de la región pueden estar altamente contaminados por mercurio y otros metales pesados, por lo que es importante llevar a cabo el fraccionamiento químico de estos para determinar la disponibilidad en suelos y evaluar riesgos de toxicidad, que afecten tanto al suelo como a sus componentes bióticos.

Se han desarrollado metodologías para determinar la distribución de los metales pesados en suelos de áreas altamente contaminadas; estas metodologías incluyen especiaciones químicas y métodos cromatográficos que requieren laboratorios muy específicos con alta tecnología. Por otra parte se encuentran los métodos fraccionamiento que se basan principalmente en la reactividad de las superficies sólidas y de los iones presentes en el suelo y que requieren menor infraestructura. La aplicación de las metodologías ha demostrado que la distribución de dichos elementos en la fase sólida, depende de su cantidad, naturaleza y origen (antropogénico o endógeno); es por ello que los métodos de fraccionamiento son un vía eficiente para obtener información acerca de la disponibilidad, movilidad y retención de los metales en suelos.

I.1.OBJETIVOS

I.1.1. General

- Realizar el fraccionamiento del mercurio en suelos con uso agrícola y forestal, así como desechos de mina de diferente origen, en una región mineralizada de San Joaquín, Qro. Conocer la biodisponibilidad del elemento e identificar si existe una relación entre el fraccionamiento con algunas características físicas y químicas.

I.1.2. Específicos

- Aplicar una metodología de extracción secuencial selectiva para determinar la concentración del mercurio en las fracciones del suelo con muestras de San Joaquín, Qro.
- Cuantificar el contenido de mercurio móvil en terreros de minería del cinabrio y suelos contaminados.
- Realizar una comparación de las características medidas (porcentaje de arcilla, carbono orgánico y pH) con las concentraciones de Hg en las fracciones del suelo para conocer si es posible establecer una relación entre ambos factores.
- Realizar una comparación de las características medidas (porcentaje de arcilla, materia orgánica y pH) con las concentraciones de Hg en las fracciones de las diferentes muestras de uso del suelo para establecer una posible relación entre ambos factores.
- Aplicar un método estadístico para establecer las posibles diferencias el fraccionamiento entre las muestras de suelo y terrero.

II. EL MERCURIO

El mercurio (Hg) es un elemento metálico de color plateado que permanece en estado líquido a temperatura ambiente, se considera un metal pesado. De entre sus propiedades físicas y químicas, cabe mencionar que su número atómico es 80, peso atómico de 200.59 g/mol, temperatura de fusión de -38.87°C , temperatura de ebullición de 356.58°C , a temperatura ambiente su gravedad específica es 13.456 g/ml y la presión de vapor 0.16 Pa. Tiene una elevada tensión superficial, es bastante mal conductor del calor y buen conductor de la corriente eléctrica (The Merck Index, 2001).

El mercurio y su mineral principal, el cinabrio, son conocidos y utilizados desde tiempos remotos. En el desarrollo de sus primeras culturas, pueblos como China, Egipto y Asiria ya conocían la existencia del cinabrio y su aplicación como pintura en forma de bermellón (polvo de cinabrio); en China, hacia el año 1200 a.C., se extraía ya mercurio en las minas de Kwichan. Los fenicios, 700 años antes de la era cristiana, utilizaban el mercurio para extraer y purificar el oro. En la India, existía la creencia de que el mercurio tenía propiedades afrodisíacas y como tal fue utilizado en ese país. Los Incas también conocían el cinabrio (al que denominaban 'llampi') y lo utilizaban como pintura. En Egipto, el mercurio fue empleado a partir de la XVIII-XIX dinastía faraónica (1600-1500 a.C.), como lo prueba el hecho de haber encontrado mercurio líquido en una vasija funeraria de dicha época. Los griegos y los romanos también utilizaron el cinabrio como pintura (bermellón) y algunos de sus más renombrados médicos, Hipócrates por ejemplo, lo utilizaron en forma de unguento al no considerarlo tóxico por vía dérmica (Gaona-Martínez, 2004).

La Alquimia es una rama de la filosofía natural que nació en el oriente helenístico hacia el siglo I de nuestra era, con el objetivo primordial de hallar el proceso natural que permitiera transformar los metales en oro. Durante la Edad Media, época en la que la Alquimia floreció, el mercurio tuvo una singular trascendencia. En general, la dualidad mercurio-azufre como principio formativo de los metales fue aceptada por los alquimistas árabes y posteriormente medievales. De este modo, durante más de veinte siglos, el mercurio había sido conocido y utilizado por diversas culturas a lo largo y ancho de todo el mundo. Sin embargo, su consumo

hasta finales del siglo XV había sido escaso y casi exclusivamente como bermellón para la fabricación de pinturas, así como en medicina. Quien dio el primer impulso para el gran consumo de mercurio fue el sevillano Bartolomé Medina, al poner a punto en 1557, el método del 'Beneficio del Patio' para la amalgamación en frío de los minerales de plata. A partir de ese momento las aplicaciones del mercurio empezaron a multiplicarse. Así Paracelso, en el siglo XVI, introdujo su empleo en el tratamiento de la sífilis; Torricelli, en 1643, lo utilizó en su barómetro; en 1720, Fahrenheit en su termómetro o a Priestley, a quién sirvió de fundamento a finales del siglo XVIII para el análisis de gases (Gaona-Martínez, 2004).

En la naturaleza el mercurio puede encontrarse en dos estados distintos: a) el mercurio inorgánico (metálico o elemental Hg^0), compuestos derivados del mercurio monovalente o ión mercurioso (Hg-Hg^{2+}) y del mercurio divalente o ión mercúrico (Hg^{2+}) y b) el mercurio orgánico (mercurio unido de forma covalente a los átomos de carbono). Los compuestos mercúricos son mucho más comunes que los compuestos mercuriosos. La mayor cantidad de Hg presente en el ambiente (exceptuando la atmósfera) se encuentra en forma de sales mercúricas inorgánicas y compuestos organomercúricos; mientras que el Hg elemental en forma de vapor prevalece en la atmósfera (Yarto-Ramírez, 2004).

Las sales inorgánicas de Hg más comunes en el ambiente son: cloruro mercurioso HgCl , cloruro mercúrico HgCl_2 , óxido mercúrico HgO , sulfuro mercúrico HgS (cinabrio), hidróxido de mercurio $(\text{Hg})\text{OH}_2$, nitrato de mercurio $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, perclorato de mercurio $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ y sulfato de mercurio HgSO_4 . Entre los compuestos orgánicos de Hg se encuentran el metilmercurio CH_3Hg , dimetilmercurio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, hidróxido de metilmercurio (CH_3HgOH) y fenilmercurio $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg})$ (Galváo y Corey, 1987).

El mercurio inorgánico puede ser transformado en mercurio orgánico mediante la intervención de los microorganismos. La mayoría de los compuestos orgánicos de Hg no son solubles a excepción del hidróxido de metilmercurio debido a la gran capacidad del grupo hidroxilo para formar puentes de hidrógeno. Por otro lado, las especies mercúricas inorgánicas presentan una gran variabilidad de solubilidades, como el cloruro mercúrico que es muy soluble en agua, mientras que el sulfuro mercúrico es muy poco soluble (Gaona-Martínez, 2004).

II.1. El Ciclo del Mercurio

El ciclo del mercurio se define como el flujo continuo de Hg entre los compartimentos interconectados de la atmósfera, el terrestre, el acuático y el biótico. Cada compartimento está ligado a los otros por una serie de ciclos biogeoquímicos que se controlan por la especiación y el flujo del mercurio (Krabbenhoft et al., 2005). Este ciclo del Hg está basado en el comportamiento del Hg en los diferentes medios, en las reacciones químicas implicadas, así como en parámetros de transporte y su destino final (Figura 1). La cantidad de Hg presente en el ambiente estará en función del ciclo global natural, del ciclo global perturbado por la actividad humana y por las fuentes regionales y locales de mercurio.

El mercurio representa el 8.5×10^{-6} % en peso de la corteza (Rodríguez-Galeotti, 2006). Raramente se encuentra libre en la naturaleza, en pequeñas gotas. El cinabrio (HgS) es el mineral de mena más importante para obtención de mercurio. Otros minerales de mercurio son la livingstonita ($\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$), el calomelano o mercurio córneo (Hg_2Cl_2), la tiemannita, (HgSe) y la coloradoita (HgTe). La tetraedrita de mercurio (schwazita o hermesita) no tiene ninguna importancia económica. Las áreas geológicas enriquecidas con mercurio están relacionadas con los límites de placas, vulcanismo reciente, mineralizaciones de metales preciosos y altos flujos de calor. En la mayoría de los yacimientos de mercurio existe una asociación con fallas y fracturas regionales. Los depósitos de mercurio pueden clasificarse en tres grandes grupos: a) silíceo-carbonatados, b) hot spring y c) Almadén. Los depósitos silíceo-carbonatados están espacialmente asociados con serpentinitas alteradas a una asociación de minerales carbonatados y sílice, generalmente son pequeños, de 0.1 a 10 millones de toneladas métricas de mena y con espesores de veta de 0.5 a 10 metros. Los depósitos tipo hot spring están asociados a zonas volcánicas formados cerca de la superficie; su tonelaje métrico de mena es de 10 a 100 millones y sus espesores de veta más de 10 metros de ancho. En tanto que los depósitos de Almadén son los más grandes depósitos y de más alta calidad; contienen cinabrio masivo y según estudios es probable que los cuerpos mineralizados hayan sido formados por vulcanismo submarino máfico (Rodríguez-Galeotti, 2006).

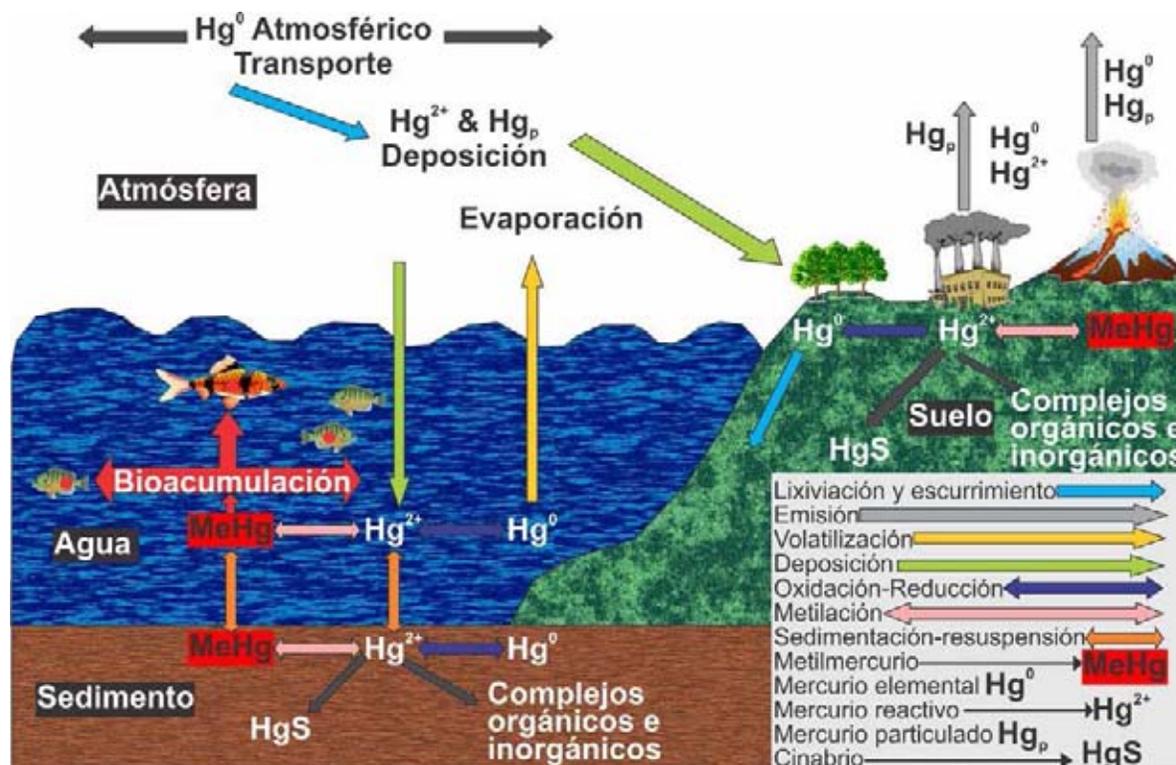


Figura 1 Ciclo biogeoquímico del Hg (Environment Canada, 2010), se esquematizan las principales fuentes de emisión del Hg al ambiente (minería, volcanes e industria), transporte en la atmósfera y los medios de acceso a la población humana a través de alimentos.

Los procesos químicos asociados a los componentes del ciclo del mercurio permiten explicar una gran cantidad de fenómenos relacionados con el comportamiento y destino del elemento (Domènech y Peral, 2006).

Las fuentes naturales de Hg comprenden los volcanes, la evaporación de los sistemas terrestres y acuáticos, la degradación de minerales y los incendios forestales (PNUMA, 2005). En tanto que, las principales fuentes antropogénicas de Hg son las plantas de energía que queman carbón, la producción de cemento y cloro, la quema de desechos peligrosos y la minería. Las emisiones naturales en la actualidad representan menos del 50% de las liberaciones totales, siendo menores en comparación con las emisiones antropogénicas (Pirrone et al., 2010).

Mercurio en la atmósfera

El mercurio atmosférico (Figura 1) está en su mayor parte compuesto de formas inorgánicas de mercurio. La especie dominante de mercurio en la generalidad de los sitios es el mercurio elemental (Hg^0), aunque existen algunas partículas asociadas al Hg(II) también conocidas como

mercurio gaseoso o reactivo (RGM, por sus siglas en inglés) o aerosol. Entre algunas especies químicas se encuentran el cloruro mercúrico HgCl_2 y el nitrato mercúrico $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; se piensa que se forma de la interacción del Hg^0 con haluros reactivos en la atmósfera; por ejemplo el cloruro de bromo BrCl y el ácido hipocloroso HOCl . Se han detectado en el aire pequeñas cantidades de especies orgánicas de mercurio (metilmercurio CH_3Hg y dimetilmercurio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) (Schroeder y Munthe, 1998; Stratton et al., 2001).

El predominio del Hg^0 en la atmósfera es resultado de sus propiedades fisicoquímicas y de la especiación de las emisiones de mercurio tanto antropogénicas y naturales, las cuales son en su mayoría Hg^0 . Las emisiones de mercurio de suelos terrestres y compartimientos oceánicos son casi exclusivamente Hg^0 , con trazas de formas iónicas $\text{Hg}(\text{II})$. En tanto que, Pacyna y Pacyna (2005) han encontrado que algunas fuentes de mercurio antropogénicas emiten la siguiente especiación: 53% Hg^0 , 37% de RGM y 10% como partículas asociadas al mercurio.

El Hg^0 presenta una alta volatilidad y baja reactividad; esto ocasiona que aún a distancias relativamente cortas y lejos de las fuentes de contaminación, el Hg^0 sea la especie dominante en la atmósfera. La baja reactividad del Hg^0 hace que las tasas de deposición sean menores que las formas oxidadas del mercurio $\text{Hg}(\text{II})$. En el caso de las formas iónicas de mercurio, sus depósitos son a pocos cientos de kilómetros del sitio de emisión, mientras que el Hg^0 tiene distancias de transporte global de decenas de miles de kilómetros, con un tiempo de residencia en la atmósfera de 0.5 a 1 año aproximadamente, mientras que el mercurio oxidado $\text{Hg}(\text{II})$ oscila entre horas y una semana (Schroeder y Munthe, 1998).

El tiempo de residencia del Hg dentro de la atmósfera depende de factores como temperatura, velocidad del viento, variación en los patrones de precipitación, variación del ozono, incremento de aerosoles atmosféricos y del incremento de masas de aire. Estos factores afectan el transporte y deposición del Hg a escala local, regional o global en sus diferentes especies químicas (Parsons y Percival, 2005).

La Figura 1 muestra los mecanismos generales de transporte y deposición. La deposición de Hg de la atmósfera puede ser por vía seca o húmeda. La deposición seca es el proceso que no está

influenciado por la precipitación; por consiguiente, ocurre por deposición directa en la fase gaseosa ($Hg(II)$ en suspensión) y en menor medida, en partículas atmosféricas que contienen Hg . La deposición húmeda se origina principalmente de la oxidación del Hg^0 en fase acuosa por el ozono O_3 , ocurriendo en las gotas de agua de las nubes (Figura 2). Otras vías de oxidación del Hg^0 ocurren por los $-OH$ y compuestos clorados ($HOCl/OCl^-$) (Lin y Pehkonen, 1999). El arrastre del Hg particulado por el agua de lluvia contribuye a la deposición en húmedo. La forma química dominante en la deposición en húmedo es el $Hg(II)$ en disolución (Lindberg et al., 2007).

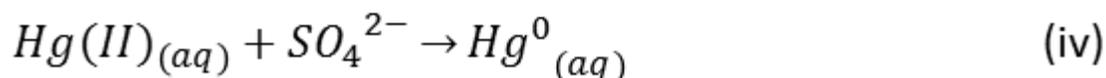
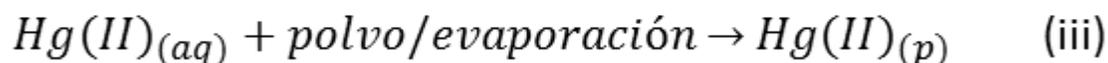
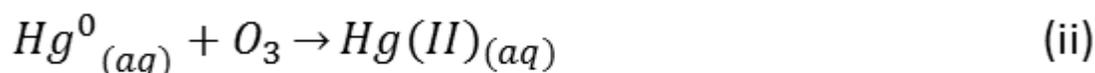


Figura 2. Algunos mecanismos que se implican en la deposición del mercurio, tomado de Lindberg et al., 2007. (i) Solubilización del mercurio elemental por las gotas de lluvia, (ii) Oxidación por acción del ozono, (iii) Generación de aerosoles, (iv) reducción de mercurio inorgánico.

La atmósfera es un medio importante para el transporte y distribución del mercurio hacia los ecosistemas naturales, aunque aún se desconocen los mecanismos de las re-emisiones del mercurio atmosférico; es decir, emisiones de mercurio de las superficies terrestres o acuáticas hacia la atmósfera pero previamente depositado por diferentes actividades de manera natural o antropogénica (Schroeder y Munthe, 1998).

Mercurio en el suelo

Una vez depositadas en el suelo, las especies de $Hg(II)$ están sujetas a un amplio abanico de reacciones químicas y biológicas. Las condiciones del suelo (pH, temperatura, contenido en sustancias húmicas) favorecen la formación de compuestos inorgánicos de $Hg(II)$ como $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$ y compuestos de $Hg(II)$ dentro de complejos con aniones orgánicos. Sin embargo, no está todavía claro si el Hg en suelos se encuentra en forma de $HgCl_2$ o $Hg(OH)_2$ cuando se

encuentra complejado por sustancias orgánicas, o bien en la formas menos reactivas de HgS o HgO (con una menor tendencia a la metilación que las anteriores). Aunque algunos compuestos inorgánicos de Hg(II) son bastante solubles (y en consecuencia, móviles), suelen formar complejos con la materia orgánica (sobre todo ácidos fúlvicos y húmicos) y arcillas de los suelos. Este comportamiento limita en gran medida la movilidad del mercurio en los suelos, haciendo que estos actúen como grandes reservas de mercurio antropogénico. Una parte del Hg(II) puede, sin embargo, ser adsorbido por ligandos orgánicos solubles u otras formas de carbono orgánico disuelto (DOC) facilitando la partición del mercurio hacia la fase acuosa (Gaona-Martínez, 2004).

Otra especie de mercurio presente en proporciones muy pequeñas en suelos, pero de gran importancia, debido a su toxicidad y capacidad para la bioacumulación, es el metilmercurio. Su formación viene dada principalmente por varios procesos microbianos que actúan sobre compuestos de Hg(II); la proporción media respecto al total de mercurio presente en suelos y sedimentos suele ser inferior al 1%. Como es el caso de las especies de Hg(II), el metilmercurio presenta una gran afinidad por la materia orgánica, hecho que limita su movilidad en el medio ambiente (Gaona-Martínez, 2004).

Las investigaciones actuales muestran que, las emisiones de mercurio gaseoso por parte de los suelos y roca parental enriquecidos de mercurio, son importantes contribuidores en los inventarios atmosféricos a escala regional y global. La volatilización de mercurio gaseoso del compartimento terrestre está fuertemente controlada por la humedad del suelo, la luz incidente y la temperatura del suelo, influyendo en los procesos de desorción y reducción fotoquímica de especies (Johnson et al., 2003, Gustin et al., 2003).

Mercurio en el componente acuático

En el sistema acuático existen constituyentes comunes de mercurio como el mercurio elemental Hg^0 , el mercurio inorgánico Hg(II), el metilmercurio CH_3Hg y el dimetilmercurio $(CH_3)_2Hg$. Únicamente una parte pequeña de Hg^0 permanecerá disuelto en el agua mientras que la mayoría pasará a la atmósfera por volatilización. El Hg(II) se obtiene por la fotooxidación del Hg^0 . El metilmercurio y el dimetilmercurio son el producto de la metilación del mercurio inorgánico

realizado principalmente por las bacterias reductoras de sulfatos. El metilmercurio es menos reactivo que el mercurio inorgánico. El metilmercurio generalmente se encuentra en la fracción disuelta; esta aparente solubilidad podría relacionarse por la actividad bacteriana (Babiarz et al., 2001).

El mercurio presenta una fuerte afinidad por las partículas suspendidas en ecosistemas acuáticos (Babiarz et al., 2001). Asimismo, el Hg muestra una gran afinidad por el carbono orgánico disuelto (DOC). El DOC se refiere a todas las formas de carbono orgánico en una muestra acuosa y la composición varía considerablemente en cada ecosistema. Normalmente, las concentraciones de mercurio correlacionan positivamente con la concentración del carbono orgánico disuelto en lagos (Gaona-Martínez, 2004). El mercurio puede entrar a los sistemas acuáticos mediante la deposición atmosférica por vía húmeda o seca, por arrastre de partículas provenientes del suelo y a través del agua subterránea.

Mercurio en la biota

En el suelo el mercurio orgánico (metilmercurio) e inorgánico (Hg(II)) son especies biodisponibles para el sistema radicular, mientras que el mercurio elemental (Hg^0) y el sulfuro mercúrico (HgS) no pueden ser absorbidos por las raíces (García-Sánchez et al., 2009). La absorción de mercurio por las raíces de las plantas normalmente es proporcional a la concentración de la exposición en el suelo sin embargo, la bioacumulación depende del mecanismo de absorción de cada especie vegetal, lo cual explicaría que, en algunos casos, la tasa de absorción sea constante e independiente de la concentración de mercurio en el suelo o que no exista una relación entre el contenido de mercurio en el suelo y la planta, además, que no haya una mayor bioacumulación de mercurio en la planta aunque se incremente la concentración de mercurio en el aire o en el suelo (Molina et al., 2006).

El acceso del mercurio inorgánico Hg(II) en las partes aéreas de las plantas puede ocurrir por dos procesos: i) deposición húmeda (precipitación), sucede cuando la disolución de mercurio inorgánico en el agua de lluvia es incorporada dentro del tejido foliar, y ii) deposición seca, que se lleva a cabo mediante la deposición de aerosoles atmosféricos en el follaje de las plantas. El

mercurio elemental también puede tener acceso al follaje de las plantas en forma de vapor a través del intercambio de gases en los estomas, incrementándose su acumulación cuando se elevan las concentraciones atmosféricas de mercurio (Patra & Sharma, 2000).

En el medio acuático el mercurio se encuentra principalmente en los peces. La pared intestinal de los éstos actúa como barrera para especies inorgánicas de mercurio como el HgCl_2 , mientras que sin embargo es totalmente permeable al metilmercurio, que se acumula preferentemente en el tejido muscular del pez en proporciones de hasta el 50% de la dosis total de mercurio (Gaona-Martínez, 2004). La eliminación del metilmercurio en peces es muy lenta. Las concentraciones de mercurio en peces de determinada especie tienden a aumentar con la edad, como consecuencia de la lenta eliminación del metilmercurio y una mayor ingesta debido a los desplazamientos en los niveles tróficos que suele haber a medida que el pez va creciendo. Las concentraciones más bajas de mercurio se encuentran en peces pequeños no depredadores y pueden aumentar varias veces conforme se asciende en la cadena alimentaria, llevando a cabo el proceso de biomagnificación (PNUMA, 2005).

II.2. Toxicidad del Mercurio

La toxicidad del mercurio es conocida desde la antigüedad. Hipócrates (370 a.C) y Plinio (77 a.C) describieron enfermedades y dolencias que experimentaban los esclavos que trabajaban en minas de mercurio. La primera apreciación de los efectos tóxicos del vapor de mercurio como riesgo laboral aparece en el trabajo de Ulrich Ellenberg 'Von der Grifftigen Bensen Terupffen von Reiiichen der metal' (1473) o 60 años más tarde en el escrito de Paracelso 'Von der Bergsucht und auderen Baykrankheiten' (1533). Pero, tal vez, la imagen más popular es la transmitida por Lewis Carrol en 'Alicia en el País de las Maravillas'. El famoso sombrerero loco no era sino una víctima del riesgo laboral por exposición al mercurio. El término sombrerero loco data del siglo XIX y refleja la constatación de los efectos del envenenamiento habitual de estos artesanos que utilizaban soluciones de nitrato de mercurio para ablandar los pelos de los animales con los que se fabricaban los sombreros de fieltro (Gaona-Martínez, 2004).

La revolución industrial y tecnológica de los siglos XIX y XX trajo consigo un gran número de nuevas aplicaciones para el mercurio y muchos de sus compuestos, pero también otras tantas

posibles vías de contaminación medioambiental y exposición ocupacional. La primera gran señal de alarma se dio con el desastre de la bahía de Minamata (Japón), donde una planta de cloruro de vinilo y acetaldehído estuvo liberando de manera incontrolada grandes cantidades de mercurio en sus aguas residuales durante el período 1953-1960. El resultado fueron un gran número de personas intoxicadas y muertas por la ingestión de pescado contaminado con metilmercurio. También en Niigata (Japón) se reportaron más de 100 intoxicados por metilmercurio. Años más tarde, entre 1971-1972, más de 400 personas murieron en Irak por intoxicación con metilmercurio (EHC 101, 1990). En ese caso, el origen del metilmercurio se encontraba en el grano que se había utilizado para confeccionar el pan, el cual había sido tratado con un fungicida basado en este compuesto organometálico de mercurio (PNUMA, 2005).

Toda esta serie de desastres sensibilizaron a la comunidad internacional, de tal forma que la Organización Mundial de la Salud (OMS) publicó en 1977 el primer libro de la serie Environmental Health Criteria (Critères d'hygiène de l'environnement) dedicado exclusivamente al mercurio. A este siguieron otros tres más dedicados al mercurio en el medio ambiente, al metilmercurio y al mercurio inorgánico.

II.2.1. Afectaciones a la salud

La toxicidad del mercurio depende de su forma química, por consiguiente, los síntomas y signos varían según se trate de exposición al mercurio elemental, a los compuestos inorgánicos de mercurio, o a los compuestos orgánicos de mercurio (PNUMA, 2005). El mercurio resulta tóxico a partir de ciertos niveles críticos que dependen fundamentalmente, de un conocimiento de las relaciones dosis-efecto y dosis respuesta; asimismo, depende de las variaciones en la exposición, vías de penetración en el organismo, estado fisicoquímico, absorción, efectos sinérgicos y/o antagónicos de otros agentes, metabolización y excreción en cualquier situación dada (Español-Cano, 2001).

Toxicológicamente, el mercurio orgánico y en especial el metilmercurio poseen una toxicidad más elevada que el mercurio elemental y los compuestos inorgánicos. La evaluación mundial sobre el mercurio realizada por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente

(PNUMA, 2005), señala que los efectos tóxicos pueden generarse a concentraciones bajas, y podrían causar una serie de enfermedades mencionadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Afectaciones y repercusiones detectadas en poblaciones con alta exposición a distintas especies de mercurio (PNUMA, 2005)

Forma química	Afectación	Repercusiones
Metilmercurio	Neurológica	Sistema nervioso en el desarrollo del feto y el recién nacido Funciones del cerebro como la atención, la memoria y el lenguaje
	Cáncer	Cáncer de hígado y de esófago
	Renal	Síndrome nefrítico
	Cardiovascular	Alteración en el corazón y al sistema circulatorio
	Genotoxicidad	Aumento del intercambio de cromosomas (indicios)
Mercurio elemental y, compuestos inorgánicos.	Neurológica	Funciones cognitivas, sensoriales, motoras y de personalidad Disfunción del sistema nervioso central Trastornos del sueño, ira, fatiga y problemas de memoria
	Renal	Ocasiona glomerulonefritis y síndrome nefrítico
	Cáncer	Cáncer de pulmón
	Aparato respiratorio	Congestión y edema pulmonar, tos, neumonitis e insuficiencia respiratoria
	Sistema cardiovascular	Taquicardia, elevación, de la presión sanguínea y palpitaciones
	Aparato digestivo	Náuseas, vómitos, diarrea y cólicos abdominales
	Glándula tiroidea	Afecta enzimas de la tiroides
	Sistema inmunológico	Cambios en el sistema de respuesta inmunitaria
	Piel	Descamación en la piel y salpullido
	Reproducción y desarrollo	Abortos, anomalías congénitas y disminución de fertilidad en mujeres
Genotoxicidad	Inducción de micronúcleos (inducidos)	

II.2.2. Efectos en otros organismos y el medio ambiente

Especies de peces tanto de agua dulce como salada acumulan mercurio en sus tejidos musculares, siendo el metilmercurio muy permeable en la pared intestinal de los peces, ocurriendo lo contrario con especies inorgánicas de mercurio. Se han observado anomalías fisiológicas y bioquímicas en los peces que están expuestos al mercurio, además de afectación

en su reproducción. Los peces son una vía directa para la introducción del Hg en el ser humano. Los compuestos de mercurio organometálicos son mucho más tóxicos para las plantas acuáticas que las formas inorgánicas actuando además, como un potencial inhibidor del crecimiento de la planta (PNUMA, 2005).

Los invertebrados acuáticos muestran susceptibilidad al mercurio; en estados larvales son más sensibles a la mortalidad, como sucede con las larvas de ostras. Con respecto a otras clases de animales como reptiles, anfibios, hay pocos datos que permitan sacar conclusiones sobre los niveles de riesgo. En el medio terrestre afecta a mamíferos, aves y microorganismos; sin embargo, todavía hay poca información. Las plantas terrestres son bastantes insensibles a los efectos tóxicos de los compuestos de mercurio, por consiguiente, el mercurio se acumula en plantas, principalmente en las raíces y en el tejido foliar.

El consumo de alimentos que han acumulado elementos potencialmente tóxicos provenientes del suelo es una de las más grandes vías de exposición para animales y humanos. En algunos países industrializados, el contenido de estos elementos potencialmente tóxicos en alimentos y forraje consideran estándares muy estrictos de calidad; debido a la absorción del suelo (Rodrigues et al., 2012).

II.3. Normatividad

La percepción de los riesgos del mercurio no ha sido muy amplia en México, y aún no se han desarrollado normas muy precisas en cuanto al manejo de productos específicos; sin embargo, de las leyes y los reglamentos, se derivan las Normas Oficiales Mexicanas (NOM), que son de aplicación federal y son redactadas con la participación de los diferentes sectores de gobierno, academia e industria y sometidas a consulta pública antes de su publicación definitiva (INE, 2000). Algunas Normas Oficiales Mexicanas referidas al mercurio como contaminante se mencionan a continuación:

- La NOM-052-SEMARNAT-1993 establece los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente, siendo la concentración máxima permitida de 0.2 mg/L en el lixiviado.

- La NOM-157-SEMARNAT-2009 establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros, señalándose un límite máximo permisible en el extracto de 0.2 mg/L y en base seca de 4 mg/kg.
- La NOM-098-ECOL/99 establece el límite máximo permisible de emisión a la atmósfera, resultando de 0.07 mg/m³.
- La NOM-127-SSA1-1994 establece el límite máximo permisible en agua potable o agua superficial, teniendo un valor de 0.001 mg/L.
- La NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados; la concentración de referencia para suelos de uso agrícola/residencial/comercial es de 23 mg/kg y para uso industrial 310 mg/kg.

Por su parte, la Organización Mundial de la Salud (WHO-IPCS, 2004) hace referencia a los niveles de mercurio que pueden encontrarse en el ambiente, siendo para aire de 2-10 ng/m³, en agua de lluvia de 5-100 ng/L, el promedio en agua potable es de 25 ng/L, en aguas subterráneas y superficiales son inferiores a 0.5 µg/L, mientras que el promedio diario de ingesta en los alimentos oscila de 2-20 µg. Asimismo, establece algunos límites máximos para agua potable de 6 µg/L y para alimentos contaminados de 0.5 mg/kg.

III. FRACCIONAMIENTO DEL SUELO

Los metales se encuentran en diversas formas en el suelo. Algunas formas o especies son altamente solubles, mientras otras son tan inertes que su presencia difícilmente influye en la cantidad de metal presente en la solución del suelo. La distribución de estas formas o especies y su habilidad para formar parte de la solución del suelo no es constante, ya que varía con el tiempo en que el metal ha estado presente en el suelo. El tiempo de residencia de los metales en el suelo tiende a inmovilizarlos y bajar su disponibilidad en comparación de los metales recientemente agregados (Lacerda & Salomons, 1998, Guedron, et al., 2009).

Los metales traza pueden ser incorporados en la matriz mineral del material parental del suelo, lo general estos metales sólo puede ser liberados por digestiones con ácidos fuertes (Guedron, et al., 2009). A pesar de que frecuentemente se determinan los contenidos totales de metales traza en suelos ya sea para investigación o aspectos regulatorios, es claro que dichos valores de metales traza no van a ser útiles para predecir el riesgo potencial de los metales. Para propósitos de evaluación de riesgo, es necesario evaluar las concentraciones de metales en el suelo que constituyen las porciones intercambiables y potencialmente biodisponibles (Sauvé, et al., 2000).

III.1. Especiación Química

Por especie química se entiende la forma específica en que un elemento dado se encuentra respecto a su estado de oxidación, estructura molecular y/o composición isotópica. En cuanto al término de especiación química se refiere, la IUPAC lo ha definido como “la clara identificación y cuantificación de las diferentes especies químicas de un mismo elemento presentes en una muestra o matriz real”; así mismo, se establece que “la suma de todas las especies debe corresponder al contenido total del elemento en la muestra estudiada”. Estrictamente hablando, la especiación química se refiere al establecimiento de las formas iónicas y moleculares en que se encuentran los compuestos de un elemento dado en una muestra.

Cabe destacar que en el campo de la especiación en suelos y sedimentos, la elección del objetivo del análisis puede convertirse en un punto realmente complicado. El analito suele ser

un compuesto liberado por una fuente antropogénica al medio ambiente, donde puede experimentar una serie de transformaciones bioquímicas. Incluso conociendo esta serie de transformaciones, continúan existiendo complicaciones a la hora de concretar dicho objetivo, debido a factores como la complejidad de las matrices ambientales, a que las especies pueden encontrarse con un gran número de reacciones, la adsorción sobre una gran variedad de materiales, la formación de complejos o enlaces covalentes, así como la agregación o polimerización (Gaona-Martínez, 2004).

A su vez, existen dos categorías de especies objetivo de análisis: especies químicas conocidas o desconocidas. En el caso más simple, el analista está buscando un compuesto que presumiblemente se encuentra en la muestra debido a una antigua actividad industrial o fruto de un proceso bioquímico conocido. Sin embargo, pueden existir muchas otras especies que den señal en el detector de un instrumento de medición pero que no pueden ser identificadas sin ambigüedad. El número de estas especies crece, además, a medida que se desarrollan técnicas de separación más eficientes y detectores más sensibles. En estos casos, los requisitos para un adecuado análisis de especiación pasan por la utilización de técnicas en línea suficientemente sensibles de manera que permitan la identificación de compuestos (p.e. espectrometría de masas con inyección por electroespray, 'electrospray MS(/MS)') (Gaona-Martínez, 2004).

Otros dos parámetros a tener en cuenta a la hora de desarrollar un método de análisis de especiación, son la estabilidad termodinámica y cinética. Evidentemente, es de vital importancia que el tiempo de análisis se ajuste al tiempo de vida de la especie que se quiere analizar. El mayor problema está dado por la estabilidad cinética que se encuentra afectada por equilibrios ácido-base, redox y de complejación. En estos casos, pequeños cambios en las condiciones ambientales pueden modificar los equilibrios fisicoquímicos existentes de manera que las especies finalmente determinadas no representan a aquéllas que se encontraban originalmente en la muestra. El conocimiento de este hecho es crucial, aunque a menudo no ayuda al analista a solucionar el problema, pues en muchas ocasiones no se puede hacer literalmente nada para evitarlo (Rieuwerts, et al., 2006).

III.1.1. Especiación de mercurio en suelos

La gran mayoría de investigaciones en este campo se centran en la determinación del metilmercurio, debido a su toxicidad y gran capacidad de bioacumulación (EHC 101). Pero la química de suelos y sedimentos es realmente complicada, lo que hace difícil la observación fidedigna de lo que ocurre con el mercurio a escala molecular (Brown et al., 1999). Sin embargo, muchos autores coinciden en decir que la química del mercurio en suelos y sedimentos está íntimamente ligada con la materia orgánica presente en ellos (Yin et al., 1997, Skyllberg et al., 2000, Lee et al., 2001). Los ácidos húmicos y fúlvicos que se encuentran en la materia orgánica tienen una gran capacidad para complejar al mercurio, tanto en sus formas inorgánicas como organometálicas, debido a la presencia de grupos tiol (Yin et al., 1997 bis, Wallschlager et al., 1998). Debido a la gran polarizabilidad del átomo de mercurio, que se caracteriza por ser un ácido de Lewis formará enlaces covalentes con bases de Lewis, entre las que se encuentran y destacan las formas reducidas de azufre. Esta relación marca también en gran medida; la solubilidad y por lo tanto la movilidad del mercurio, en función de la mayor o menor presencia de carbono orgánico disuelto (Amirbahman et al., 2002) (hecho que depende, entre otras variables, del pH) o la posibilidad de formación de fases coloidales (0.4 μ m-10kDa) (Babiarz, et al., 2001). Existen diferentes enfoques a la hora de trabajar con el concepto de especiación de mercurio en suelos y sedimentos. Cada uno de ellos afronta el problema desde un punto de vista distinto, llegándose también a resultados finales que permiten grados de conocimiento del sistema muy diferentes. Gaona-Martínez, (2000) resume dichos enfoques en:

→ **Enfoque computacional.** Es el enfoque más teórico de todos ya que los resultados que ofrece deben ser tomados con cautela. La aproximación se basa en la creación de bases de datos con las constantes de equilibrio para las reacciones entre las diferentes especies de un analito y todos aquellos ligandos con los que éstas pueden interactuar. Uno de los muchos problemas que plantean estos programas es el dar información relacionada no solo con la fase acuosa sino con el propio suelo, si bien algunos lo han intentado con mayor o menor éxito (como FHREEQE40, MINEQL+35, etc.). Otro gran problema es la imposibilidad de disponer de las constantes de equilibrio, considerando todos los posibles ligandos que

existen en un determinado medio. Igualmente, la mayoría de estos programas obvian el hecho de que la especiación se ve influenciada tanto por parámetros termodinámicos como cinéticos.

- **Extracción y separación/determinación de especies de mercurio.** Consisten en la extracción de los analitos de la matriz, para su posterior determinación previa a la separación de las especies correspondientes. Debido a la complejidad en la matriz de este tipo de muestras, las técnicas híbridas, así como las técnicas cromatográficas convencionales, han resultado ser las más ampliamente utilizadas. Éstas se aplican como técnicas de rutina en la especiación de diversos contaminantes. En el caso del mercurio, la gran mayoría de publicaciones donde se utilizan estas técnicas persigue la identificación y cuantificación de metilmercurio y mercurio inorgánico. Si bien son de gran utilidad porque permiten identificar compuestos organometálicos de mercurio, estas metodologías fallan en el concepto intrínseco de especiación, ya que principalmente determinan un limitado número de especies termodinámicamente estables. Además, no dan información específica del tipo de entorno de las especies iónicas, sin olvidar los problemas relacionados con la transferencia de las especies, ya que toda extracción conlleva inexorablemente un cambio.
- **Especiación directa.** Los métodos directos aparecerían como una buena opción para la determinación de especies de un mismo elemento. El hecho de prevenir la extracción de estas especies, elimina el riesgo de modificación de las mismas durante el proceso. Existen sin embargo, escasas técnicas directas que puedan ser aplicadas a sólidos, y aún menos, a matrices tan complejas como suelos y sedimentos. Para el caso de aguas, se han aplicado con éxito tanto técnicas electroquímicas como las clásicas UV-vis o fluorimetría, aunque éstas también fallan en matrices complejas (p.e. fluidos biológicos) debido a su falta de sensibilidad y selectividad. En el caso de suelos, se han aplicado algunos métodos físicos, en especial la difracción de rayos X.
- **Misceláneo.** El misceláneo sería el saco roto de las técnicas de especiación para mercurio en suelos y sedimentos. Aquí se podría incluir a técnicas que irían desde la desorción térmica, donde se determinan las diferentes especies de mercurio en función de la temperatura a la cual descomponen, hasta la determinación de diversos compuestos de

mercurio con sensores bioespecíficos, pasando por la utilización de bioensayos que miden la toxicidad de las especies de mercurio en función de la población de ciertas bacterias que sobreviven a ellas.

→ **Extracción secuencial.** Aunque no puedan ser definidas propiamente como técnicas de especiación, las técnicas de extracción secuencial aplicadas a la determinación de movilidad y biodisponibilidad de Hg en suelos han sido y son ampliamente utilizadas y no pueden ser en absoluto dejadas de lado. Debido a lo extendido de su uso, también serán comentadas con más detalle en el apartado **III.2**

III.2. Fraccionamiento o extracción secuencial

La extracción secuencial o fraccionamiento es la técnica más utilizada, para determinar el grado de asociación de los metales pesados con otras especies químicas presentes en el suelo (Rendell y Batley, 1980).

La extracción de metales consiste en separar los metales mediante un solvente adecuado que los solubilice. El uso de técnicas de extracción secuencial para separar metales en suelo en sus diferentes formas puede ayudar a entender el movimiento de metales pesados en el suelo y en forma particular, las formas químicas más disponibles a las plantas y lixiviación potencial de estos elementos (Tokalioglu et al., 2006)

Los métodos basados en extracciones selectivas pueden crear confusión sobre información de compuestos específicos a un punto en el que solo se puede determinar una especiación operacional, esto quiere decir que se puede hacer un supuesto del tipo de sustancia extraída en base a su solubilidad. Las extracciones selectivas que se utilizan en Fe y Mn y metales de transición típicos como Cu, Ni, Co, y Zn no son apropiados para Hg debido a las numerosas y diversas especies con propiedades físicas y químicas únicas (Bloom et al., 2003).

Los sistemas de extracción y fraccionamientos propuestos, han originado la definición de diversas fracciones, algunas de la cuales se establecen con base en su solubilidad en un determinado extractante, en su posible disponibilidad para las plantas o en su presencia en un determinado tamaño de partículas del suelo (Martínez y Rivera, 2005).

En muchos suelos algunos metales se extraen parcialmente con solventes como el agua o en soluciones de sales, mientras que otros pueden resistir la extracción con soluciones químicas agresivas como ácidos concentrados o agentes quelantes poderosos. La extracción puede ser selectiva o para la determinación simultánea de varios elementos. Los resultados analíticos son afectados por las modalidades operativas tales como: relación suelo/solución, tiempo de extracción, tipo de suelo, tamaño de partícula, elemento, temperatura, iluminación, equipo de agitación, recipiente y propiedades químicas de la solución extractante (Martínez y Rivera, 2005).

III.2.1. Limitaciones de la extracción secuencial

La extracción secuencial tiene una gran importancia dentro de la extracción de metales pesados; sin embargo, también tiene sus limitaciones. Los resultados dependen de las condiciones experimentales, por lo que es necesario utilizar las mismas condiciones para todas las muestras. La reabsorción de los metales extraídos se modifica por el patrón de distribución, permaneciendo en la fracción residual (Tessier et al., 1979; Cala y Kunimine, 2003). Además, el grado de extracción según un determinado extractante, varía de acuerdo a la naturaleza de la muestra (Cala y Kunimine, 2003). Por otro lado se ha demostrado teórica y experimentalmente que la extracción no es selectiva (Keller y Védy, 1994).

Una extracción sucesiva de muestras en multietapas involucra diversos reactivos y extractantes que han sido descritos por muchos autores (Tessier et al., 1979; Cala y Kunimine, 2003; Bloom et al., 2003; Lacerda & Salomons, 1998, Sánchez, et al., 2005). Algunos han acoplado esta técnica con el fraccionamiento físico; pero éste es difícil de aplicar cuando las concentraciones de metales son del orden de microgramo por kilogramo (Keller y Védy, 1994). Los extractantes se escogen de acuerdo a las formas físico-químicas que van a ser determinadas.

En lugar de información específica sobre las especies, estos métodos proveen información sobre el comportamiento de los compuestos, diferenciados, por ejemplo, en: solubles en agua, solubles en ácido, complejos orgánicos, Hg elemental, sulfuros, con límites de detección adecuados para estudios ambientales (Bloom et al., 2003).

Uno de los grandes problemas de los procedimientos de extracción secuencial es la falta de reproducibilidad de los resultados. A parte de la dificultad en la reproducción de resultados, los procedimientos de extracción secuencial plantean otros problemas, como la diferente respuesta extractante en función de la matriz tratada (Gomez-Ariza, 2000). Esto sugiere la necesidad de un control exhaustivo en la concentración de los agentes extractantes, así como del número de extracciones necesarias para completar cada etapa del proceso.

III.2.2. Disponibilidad de los metales en el ambiente

El concepto de disponibilidad puede ser entendido si se considera el hecho de que una simple medición del metal “total”, es decir, de la concentración del elemento sin tomar en cuenta sus especies químicas o la distribución de las mismas, no es una buena predicción de su efecto biológico, ya sea éste estimulante o inhibitorio. Debido a la ausencia de alternativas, las agencias de protección ambiental siguen utilizando la determinación de “contenidos totales” como sus métodos analíticos de preferencia (Sauve et al., 2000). Para afectar a un sistema biológico, el metal debe estar en la forma que pueda ser reconocida por éste, es decir, el metal debe interactuar con la superficie o el interior de la célula. No todas las formas de un metal cumplen con esta característica (Rodrigues, et al., 2012).

La transferencia del suelo a la planta de elementos potencialmente tóxicos puede ser predicha directamente del contenido “disponible” en sales diluidas imitando la concentración de la solución del suelo o indirectamente de la concentración “reactiva” con las propiedades del suelo (Rodrigues et al., 2012).

La especiación química en fase sólida es crítica para entender y modelar sistemas contaminados con metales, ya que determina la movilidad ambiental y la biodisponibilidad debido a la distribución particular de los compuestos metálicos y sus interacciones con la matriz nativa (Bloom et al., 2003).

La teoría más aceptada en cuanto a disponibilidad de metales se refiere, es el modelo de actividad del ion libre (FIAM por sus siglas en inglés). Este modelo establece que la concentración del ion libre, M^{z+} , es la mejor manera de predecir la disponibilidad de dicho metal.

El ion libre puede interactuar con la superficie de la célula y/o ser transportado al interior de la misma. La célula, con sus sitios cargados negativamente, puede ser vista como un ligando al cual el metal libre se une; si el metal que se encuentra fuera de la célula no está en su forma libre pero se une con relativa debilidad a un ligando, la superficie celular puede competir con la unión externa y puede ocurrir un intercambio de ligando, resultando de ello la remoción del metal del complejo externo y en la transferencia del metal hacia la célula (Wright & Welbourn, 2002).

Durante las dos últimas décadas, se ha puesto mucha atención a cuestiones relacionadas a la especiación y disponibilidad de metales; así mismo, un gran número de avances instrumentales ha coincidido con el interés científico en la materia. Hasta cierto punto, este proceso ha sido recíproco con el estímulo de la provisión de avances técnicos por el interés en la especiación, mientras que los mismos han facilitado estudios experimentales y de campo para la biodisponibilidad, los cuales no eran factibles hace algún tiempo.

En el caso del mercurio, se han descrito diferentes métodos desde los años ochenta (Tessier, et al., 1979, Lacerda & Salomons, 1998, Bloom, et al., 2003, Sánchez, et al., 2005), los cuales están basados, principalmente, en extracciones secuenciales de distintas fracciones que pueden contener las especies químicas de dicho elemento de una muestra.

El mercurio que se deposita en el componente terrestre proveniente de la atmósfera es rápidamente sorbido en primer término por las plantas y la capa de humus del suelo y, en segundo término por los constituyentes minerales (Hintelmann et al., 2002). Las plantas absorben únicamente la fracción de mercurio que se encuentra en disolución (fracción soluble), aunque ésta se encuentra en equilibrio con la fracción de mercurio retenida en los constituyentes del suelo con menor fuerza (Millán et al., 2007). La retención de este metal en el suelo ocurre principalmente por sorción a través de materia orgánica, minerales de arcilla y óxidos de manganeso y hierro. En suelos y sedimentos, el mercurio probablemente está asociado con la materia orgánica y óxidos de hierro bajo condiciones de oxidación, mientras que en condiciones de reducción se relaciona con la materia orgánica y sulfuros (Skylberg et al., 2000). Los minerales de arcilla tienen un papel importante en la inmovilización del mercurio,

especialmente en suelos neutros y pobres en materia orgánica. En suelos ácidos (pH 3 a 5), los complejos de mercurio con materia orgánica soluble ejercen una contribución elevada a la solubilidad del mercurio, aunque en suelos neutros o con poca materia orgánica, la solubilidad estará dominada por los óxidos de hierro y los minerales de la arcilla, y la movilidad del mercurio aumentará al disminuir el pH. Por encima de pH 5 en suelos y en condiciones moderadamente oxidantes, la especie de mercurio en solución que predomina es el mercurio elemental (Hg^0), aunque su solubilidad es relativamente baja. En condiciones ligeramente reductoras, el mercurio elemental (Hg^0) precipita como sulfuro (HgS), cuya solubilidad es aún menor que la anterior. Existe un incremento en la sorción de Hg^{2+} en pH 2-4, con una sorción máxima entre pH 4-5, mientras que la mínima desorción se encuentra en pH 5-7 y la desorción se incrementa con pH 7-9 (Jing et al., 2007). Los cloruros reducen la retención de Hg^{2+} mediante la formación de especies solubles $\text{Hg}^{2+}\text{-Cl}$ que tienen la mínima afinidad por las superficies de carga variable. El mercurio alcanza sus mayores solubilidades en ambientes muy bien oxigenados (350 a 400 mV) (Skylberg et al., 2000).

III.3. Efecto de las propiedades del suelo

La absorción de elementos potencialmente tóxicos por las raíces y el transporte dentro de la planta es muy específica de los elementos absorbidos, y depende de la especiación de los elementos en el suelo y en la solución del suelo. La transferencia del suelo a la raíz se relaciona con la reactividad de los elementos potencialmente tóxicos en la matriz del suelo, así como de la concentración y especiación en la solución del suelo. La fracción de elementos potencialmente tóxicos en solución se conoce generalmente como el grupo directamente disponible (Rodrigues et al., 2012).

El grado en el cual los elementos potencialmente tóxicos estén disponibles para ser absorbidos por las plantas depende de su abundancia, forma química, y la naturaleza de los enlaces a la superficie reactiva del suelo. Está controlado principalmente por la sorción, complejación y proceso de óxido-reducción (Rodrigues et al., 2012). Estos procesos químicos dependen fuertemente de las variaciones en las propiedades del suelo, como son, pH, materia orgánica y contenidos de arcilla, incluyendo los óxidos de Al y Fe.

Los modelos elaborados por Rodrigues et al., (2012) reportan que a valores más bajos de carbono orgánico, aumenta la capacidad de las plantas para absorber Cd, Zn, Cu y Co.

Jing et al., 2007 reportan que la presencia de ácidos orgánicos tiene una influencia importante en los procesos de desorción de Hg^{2+} ; la presencia de estos ácidos a concentraciones menores a $10^{-4} M$ inhiben la desorción; sin embargo, se demostró que a concentraciones mayores el ácido cítrico actúa como secuestrante.

El pH es uno de los factores que controla la movilidad de los metales pesados, la mayoría son más móviles en condiciones ácidas. En general, los pH de terreros, suelos y sedimentos fueron de neutros a medianamente alcalinos; por lo tanto, muestran muy baja movilidad de mercurio. Jin et al. (2007) mencionan que existe una sorción máxima de mercurio entre pH 4-5, mientras que la mínima desorción se encuentra en pH 5-7 y la desorción se incrementa con pH 7-9. Higuera et al. (2003) refieren que el pH próximo a la neutralidad no contribuye a movilizar al mercurio y no favorece las transformaciones mineralógicas que implica la hidrólisis de los sulfuros. Las propiedades intrínsecas de los terreros y suelos proporcionan mejores condiciones favorables para la acumulación de mercurio en comparación a los sedimentos, de acuerdo a los altos contenidos de materia orgánica, arcilla y capacidad de intercambio catiónico. Estas propiedades causan retención, fijación e inmovilización de mercurio (Desauziers et al., 1997). La salinidad y el potencial redox son factores que pueden incrementar la movilidad de los metales pesados (Bradl, 2005). Las muestras colectadas no presentaron problemas de salinidad, por consiguiente, no es un factor que influya en la movilidad del mercurio. El suelo mostró los niveles más altos de potencial redox, lo que podría indicar una mayor susceptibilidad a la movilidad del mercurio en comparación con los terreros y sedimentos. Adriano (2001) menciona que el mercurio alcanza sus mayores solubilidades en ambientes muy bien oxidados (350 a 400 mV); sin embargo, en ningún tipo de las muestras colectadas se alcanzaron estos niveles. En el suelo se obtuvo los mayores contenidos de carbonatos; estos podrían estar influyendo en la retención del mercurio en la forma de cinabrio (HgS), limitando su solubilidad (Higuera et al., 2003). Los sulfatos presentes en suelos, sedimentos y terreros podrían ser importantes en la neutralización de protones, ya que Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach (2006) mencionan que los

sulfatos pueden precipitar en sulfato de calcio (yeso) ocasionando la neutralización de la acidez originada por la oxidación de sulfuros.

Para predecir la viabilidad de los valores “extractables” o “disueltos” de datos pre-existentes puede depender de: i) concentraciones totales y ii) propiedades del suelo como pH y materia orgánica (Rieuwertts et al., 2006).

La transferencia de metales entre las fases disponibles puede estar también influenciada de manera significativa por la competencia con otros cationes de los sitios de intercambio en las superficies y por la presencia de ligando, capaces de enlazar dichos metales, como materia orgánica, arcilla y óxidos hidratados (Rieuwertts et al., 2006).

Rodrigues et al., (2012) proponen que se puede modelar el contenido de mercurio total como una suma de todo el contenido de las fracciones extraídas, dependiendo del número de etapas y extractantes ($[Hg]_t = [Hg]_{F1} + [Hg]_{F2} + [Hg]_{F3} + [Hg]_{F4} + [Hg]_{F5} + \dots + [Hg]_{Fn}$). Consideran que la fracción disponible va a ser la suma de las concentraciones en las etapas donde se utilizan soluciones que asemejan la solución del suelo (agua, $MgCl_2$, acetato de amonio) ($[Hg]_D = [Hg]_{F1} + \dots + [Hg]_{Fn}$); con base en este supuesto, se considera que la fracción disponible del mercurio total en el suelo es función de las distintas propiedades del suelo que van a afectar el fraccionamiento $[Hg]_D = f\{pH, Eh, MO, Ar, CIC, (minerales de Mn, Al, Fe) \dots\}$. Krauss et al., 2002 describen otro modelo que implica factores ajenos a las propias mediciones de mercurio concentración de mercurio disponible medido en el suelo ($[Hg]_D = a[Hg]_T^b$), donde “a” es la influencia de las propiedades del suelo sobre las variaciones de las concentraciones de mercurio y “b” es una ponderación intrínseca de las mediciones de mercurio total que afectan la disponibilidad de mercurio. Juntando ambos modelos Rodrigues et al. (2012) suponen que cada propiedad del suelo tiene un peso diferente y se puede ajustar el modelo de la siguiente manera:

$$[Hg]_D = a * \{pH, Eh, MO, Ar, CIC \dots\}^{(c \dots n)} * [Hg]_T^b$$

Donde “a” es un término constante del modelo ajustado, “(c...n)” se refiere a los pesos que van a tener cada una de las propiedades sobre la medición del mercurio disponible y “b” sigue

teniendo la definición antes descrita. Finalmente a este modelo se le hace un último ajuste para poder ser aplicado de manera práctica, siendo:

$$\log([Hg]_D) = \log(a) + (c \dots n)\log\{pH, Eh, MO, Ar, CIC \dots\} + b * \log([Hg]_T)$$

Se trata de un modelo lineal multivariable que puede ser fácilmente aplicado, sin embargo, presente una serie de limitantes para que pueda ser válido, siendo principalmente que cada una de las variables debería tener un relación lineal con la concentración de mercurio disponible, además, que se requiere una número de muestra lo bastante grande para poder representar un área de estudio determinada.

IV. DISTRITO MINERO DE SAN JOAQUÍN

El Distrito Minero de San Joaquín se localiza al sur de la Sierra Gorda, y al noreste del estado de Querétaro. Se circunscribe entre las siguientes coordenadas geográficas: los paralelos 20°50' y 21°2' de latitud N y los meridianos 99°30' y 99°39' de longitud W (Figura 3). Al norte colinda con el municipio de Pinal de Amoles y al sur con el municipio de Cadereyta de Montes.

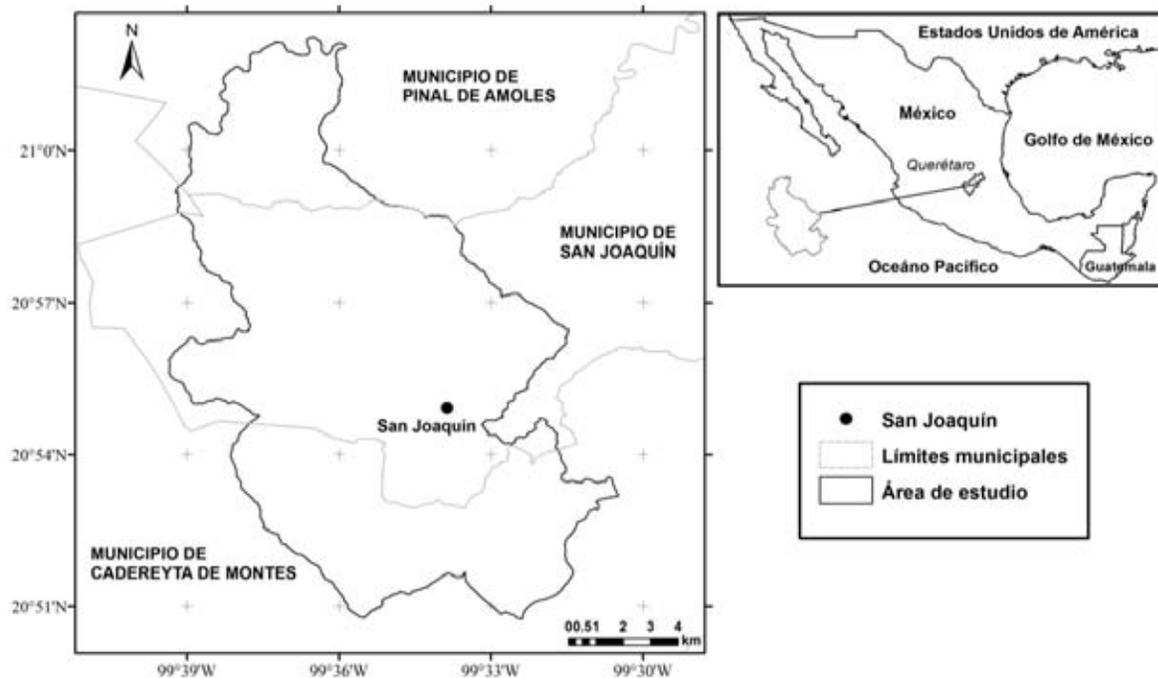


Figura 3 Distrito minero de San Joaquín

IV.1. Historia de la minería del mercurio

La utilización del cinabrio en contextos culturales olmecas y mayas parece dar soporte a la idea de que la demanda del cinabrio (como sustancia ritual y pigmento) se debió en buena medida a la cultura olmeca, que lo utilizó pródigamente en su zona metropolitana, en los grandes sitios de Tenochtitlán, Veracruz y en Tabasco. La demanda de este mineral, si bien pudo satisfacerse con los muchos yacimientos pequeños que hay en México, sólo en las minas de la Sierra Gorda fue tan abundante como para cubrir cualquier tipo de demanda (Langenscheidt, 2006).

En época de la Colonia, según la Cedula Real de 1557, se descubrieron yacimientos de plata y plomo que condujeron a la fundación de regiones mineras en el estado de Querétaro, como

fueron Pinal de Amoles, San Joaquín, Bernal, Querétaro, Cadereyta, Colón y Amealco (Figura 4). La región minera de San Joaquín está conformada por importantes zonas mineras, como Maconí, Santo Entierro, San Juan Nepomuceno y Calabacitas. En estas zonas se explotaron plata, plomo, zinc, cobre, oro y mercurio, aunque la zona de Calabacitas se caracterizó por su explotación de mercurio, obteniéndose una producción entre 1970 y 1974 de 30026 frascos, equivalentes a 1051 toneladas (CRM, 1992; SGM, 2011).



Figura 4 Región minera en el Estado de Querétaro

En la década de los sesentas inicia la bonanza del mercurio, colocando a Querétaro como primer productor nacional, siendo San Joaquín, Peña Miller y Pinal de Amoles los principales productores; se estima que la producción mensual fue de 4000 frascos (140 toneladas), que en

el mercado internacional se cotizaba entre 550 y 600 dólares por frasco. Entre los años de 1970 a 1974 se tiene registrada una producción de 3712 toneladas de mercurio (SGM, 2011).

Las minas de mercurio más representativas de la región minera de San Joaquín son Calabacitas, La Maravilla, La Lana, La Fe, La Barranca, Esperanza y el Otatal. El mercurio está asociado a depósitos hidrotermales de baja temperatura y fallas profundas con orientación NW-SE de gran desplazamiento y que fueron utilizadas por los fluidos hidrotermales para depositar en la corteza terrestre residuos de cinabrio con calcita (Vassallo, 2000). Por lo tanto, la mineralización ocurre principalmente en las calizas, siendo menos común en las arcillas. Cuando el material de la falla es poroso, este mineral puede encontrarse diseminado formando menas de un tonelaje considerable. La longitud de la mineralización en las fracturas es pequeño y varía de 10 a 50 m, y su espesor es de unos 10 cm, pero en algunos casos llega hasta 3 m (CRM, 1992).

El sistema minero fue muy rudimentario, realizándose con percutor minero para la extracción del mineral, posteriormente se trituraba y se seleccionaba manualmente dentro o en el patio de la bocamina, en morteros fijos o portátiles. La extracción se llevaba a cabo con el seguimiento de la dirección y buzamiento de la mineralización. Los hornos de retorta fueron utilizados para quemar el mineral. Los vapores de mercurio se liberan y al llegar a los condensadores, se convierten al estado líquido. La recuperación fue aproximadamente del 60%, y en el mejor de los casos llegó a un 75%. El método de horno rotativo también se utilizó para incinerar el mineral, con un 85% de recuperación (CRM, 1992).

IV.2. Marco físico del área

El Distrito Minero de San Joaquín se localiza al sur de la Sierra Gorda queretana, al noreste del estado de Querétaro. La Sierra Gorda es una subprovincia que forma parte de la Provincia fisiográfica de la Sierra Madre Oriental, unidad fisiográfica y geológica de alcance más regional que ocupa la mitad nororiental del territorio estatal.

La Sierra Madre Oriental es un rasgo orográfico formado por un macizo montañoso rugoso, angosto y alargado, con cumbres que sobrepasan los 3000 m sobre el nivel del mar. Surgió hace aproximadamente 65 Ma, a finales del período Cretácico y principios del Paleógeno. Es el

resultado del plegamiento y exhumación de rocas pertenecientes a secuencias de formaciones marinas de edades Jurásicas y Cretácicas. Es la consecuencia de la deformación tectónica producida durante la orogenia Laramide.

El intemperismo de las rocas ha dado forma a la región, con las características fisiográficas y morfológicas que la caracterizan; cuentan además con un fuerte contraste topográfico entre las elevadas cumbres, cuyas cúspides rebasan los 3000 metros de altitud y las profundas depresiones a 900 metros sobre el nivel del mar donde corren las principales corrientes de agua (Martínez-Reyes et al., 2009).

En la región que enmarca el Distrito Minero de San Joaquín (Figura 5) aparece la siguiente sucesión litoestratigráfica:

Formación Las Trancas (J-Kt). Se trata de calizas micríticas, lutitas, tobas y areniscas conglomeráticas.. El contenido biológico de esta formación incluye amonitas, radiolarios y esporas de diversos géneros y especies que en su conjunto han permitido asignarle una edad del Jurásico Superior (Kimmeridgiano)-Cretácico Inferior (Barremiano).

Formación El Doctor (Kid) y Formación El Abra (Kia). Estas unidades representan facies muy similares equivalentes en el tiempo; al oeste se les conoce como Formación El Doctor, mientras que al Este se les denomina Formación El Abra. Se trata de facies de plataforma marina representadas por bancos gruesos bien estratificados de calizas de grano fino que pueden cambiar a calcilutitas y calciruditas. El contenido tanto de microfauna (miliólidos, mayormente) como de macrofauna (rudistas principalmente) es abundante y ha permitido asignarles a estas rocas una edad del Albiano-Cenomaniano (Carrillo, 1983).

Formación Tamaulipas (Kit) y Formación Cuesta del Cura (Kic). Estas formaciones representan las facies de talud y cuenca respectivamente, equivalentes a las facies de plataforma de las formaciones El Doctor y El Abra. La Formación Tamaulipas está constituida por calizas arenosas y calizas brechoides con lentes o nódulos de pedernal; contiene abundante microfauna de calciesferúlidos y foraminíferos. La Formación Cuesta del Cura por su parte está constituida por una secuencia de estratos medianos a gruesos de calizas micríticas y arenosas separados por

delgados niveles de lutitas; las bandas y lentes de pedernal son abundantes. Estas facies contienen numerosos radiolarios y foraminíferos cuyos géneros y especies han permitido asignarles, igual que a la Formación Tamaulipas, edades del Albiano-Cenomaniano.

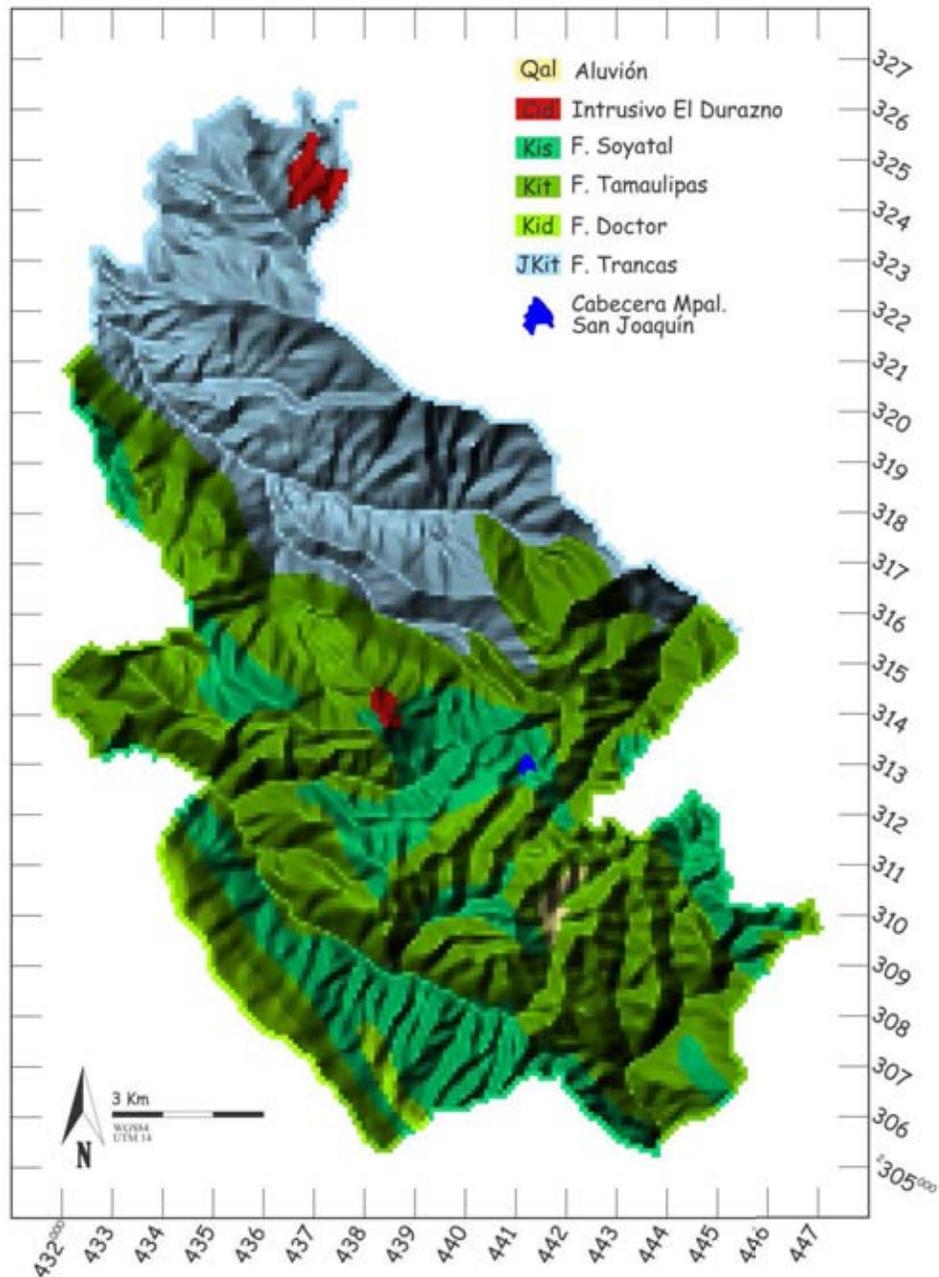


Figura 5 Mapa geológico de la zona de estudio modificado por Martínez-Reyes et al., (2009)

Formación Soyatal (Kss). La formación Soyatal está representada por facies de cuenca marina calcáreo-terrágenas que constituyen una secuencia de estratos delgados a medianos de calizas

micríticas, calcarenitas, margas y lutitas. Encierra un contenido biótico de rudistas y algas probablemente acarreados desde las formaciones de plataforma pre-existentes. Algunos gasterópodos y amonitas encontrados le asignan una edad del Turoniano (Carrillo, 1997).

Las rocas cenozoicas más antiguas reportadas en la región pertenecen a la Formación El Morro (Ctm). En el área solo quedan pequeños vestigios de esta unidad, representada por estratos de burda estratificación, bien consolidados de coloración rojiza compuestos de brechas cuya litología incluye clastos de diferentes tamaños, angulosos a subredondeados, de calizas, margas y lutitas empaquetados en una matriz arenosa cementada por carbonatos y sílice. Su edad ha sido considerada del Paleoceno-Eoceno.

Los vestigios de un magmatismo terciario en el área de estudio están representados por algunos cuerpos intrusivos de composición granodiorítica como el Intrusivo El Durazno (Cid) que es el más grande de ellos. Estos cuerpos están encajonados en las formaciones cretácicas y se les ha asignado una edad del Eoceno-Oligoceno. (González y Carrillo, 1986).

Desde el punto de vista estructural los rasgos tectónicos más relevantes en la Sierra Gorda y por ende en la región del Distrito Minero de San Joaquín, son los grandes pliegues anticlinales y sinclinales que a escala regional poseen una orientación general NW-SE. Tienen su origen durante la Orogenia Laramide (Cretácico Superior-Paleoceno) cuyos efectos son también el origen de grandes fallas inversas, como es el caso de la cabalgadura El Doctor.

Clima

La alta variación de altitudes origina una amplia variación de ambientes con climas semicálidos subhúmedos (A)C(w1) y (A)C(w0), templados subhúmedos C(w2) y C(w0), semiárido templado BS1kw y semiárido semicálido BS1hw. De acuerdo a la cartografía elaborada por García (1998), los climas templados subhúmedos ocupan un 62% del área de estudio, los climas semiáridos un 31% y los semicálidos un 6.3%. Los climas templados se caracterizan por una temperatura media anual entre 12° y 18°C; las temperaturas en el mes más frío fluctúan entre -3° y 18°C; las lluvias predominan en verano, con las máximas entre mayo y octubre, y escasas el resto del año.

Los climas semisecos se caracterizan por la evaporación que excede a la precipitación, con temperaturas medias anuales entre 18° y 22°C; el mes más frío con temperaturas mayores a 18°C y con lluvias en verano, presentando su máxima precipitación entre mayo y octubre. En tanto que, los climas semicálidos presentan una temperatura media anual entre 18° y 22°C, con una temperatura media del mes más frío mayor de 18°C y con lluvias en verano y sequías en invierno; el mes de máxima precipitación se encuentra entre mayo y octubre.

Hidrología

Las tres principales corrientes fluviales que cruzan la Sierra Gorda queretana forman parte de la cuenca del río Pánuco y corren por profundos cañones: al norte, el río Santa María que marca el límite entre los estados de San Luis Potosí y Querétaro; en la parte media, el río Extoraz que une su caudal al río Moctezuma, el cual corre por la parte meridional de la región y marca el límite entre los estados de Querétaro e Hidalgo. El Distrito Minero de San Joaquín se localiza hacia la parte más suroccidental de la Sierra Gorda queretana, entre los ríos Extoraz al norte y Moctezuma al sur poniente.

Suelos

Los factores de formación del suelo en la región de estudio son variables, por consiguiente, existe una amplia gama de condiciones edáficas para el desarrollo de la vegetación natural, las actividades agrícolas y pecuarias. De acuerdo a la cartografía de los suelos elaborada por INEGI (1975) a escala 1:50,000, los suelos que se han desarrollado son principalmente Luvisol (48%), Litosol (15.5%), Rendzina (14.5%), Regosol (11%), Cambisol (6.5%), Acrisol (2.5%), Vertisol (1%) y Fluvisol (0.5%).

Vegetación y uso de suelo

De acuerdo a lo reportado por Palacio et al. (2000) dentro de la región hay presencia de bosque de pino-encino (44%), agricultura de temporal (24%), matorral xerófilo (18%), bosque de táscate con especies de *Juniperus* y *Cupressus* (12%), pastizal inducido y cultivado (1.2%) y asentamientos humanos (0.5%).

IV.3. San Joaquín a nivel mundial

La alta producción de mercurio en la región durante la década de 1960 y 1970 del siglo pasado, dejó consecuencias ambientales de consideración debido a los desechos a cielo abierto y a la dispersión de estos, que se ven reflejados en el detrimento de la calidad en los diferentes compartimentos ambientales. La contaminación existente en San Joaquín no alcanza los más grande productores de mercurio del mundo: Almaden (España) e Idrija (Eslovenia), sin embargo es similar a otro distrito minero en el segundo nivel de importancia ubicado en Guizhou (China). Un patrón recurrente de la dispersión de mercurio en el paisaje es el la existencia de concentraciones altas en suelos, relacionado con zonas con mayor cantidad de desechos de minas, en donde el manejo y el deficiente procesamiento del cinabrio han sido una situación constante (Martínez-Trinidad, 2013). La dispersión de mercurio en el suelo es controlada por la distancia con las minas y las pendientes del terreno que favorecen la erosión, transportando el mercurio a las zonas más bajas.

IV.4. Dispersión del mercurio

Por otra parte, es frecuente ver a poca distancia de las entradas de las minas como un complemento económico, la existencia de cultivos, maíz principalmente, hacienda más susceptible las hojas y raíces a la acumulación de mercurio, lo cual tiene como resultado la bioacumulación y la introducción de dicho elemento a la cadena trófica. El mercurio asociado al agua de lluvia está ligado principalmente a las partículas atmosféricas que provienen principalmente de suelos enriquecidos con este elemento. La presencia en el aire de mercurio gaseoso permite deducir que existe una constante volatilización del mercurio contenido en el suelo, por consiguiente, los habitantes de la región tienen contacto a través de la inhalación.

De acuerdo a estudios realizados por Hernández-Silva et al., (2009) y Martínez-Trinidad, et al., (2013), el 46 % del área de estudio mostró concentraciones de mercurio superior a la NOM-147 (23 mg/kg), con contenidos menores a 1 mg/kg hasta concentraciones mayores a los 4000 mg/kg, lo que indica una dispersión poco homogénea (Figura 6).

La mayor contaminación de mercurio se encuentra en áreas aledañas a las minas debido a los altos contenidos de mercurio en terreros de mina. Algunos autores como Biester et al., (1999) y Navarro

et al., (2009) mencionan que los altos contenidos de mercurio aledaño a las minas se deben al proceso ineficiente e incompleto del cinabrio, a la posible re-absorción de mercurio y a la exposición directa de la chimenea durante varios años. Un patrón recurrente son los terreros de mina expuestos a la intemperie, lo que favorece el transporte del contaminante por acción del viento y la lluvia, observándose esto en los altos contenidos de mercurio en suelos y sedimentos. Almeida (2005) indica que la erosión hídrica favorece a la re-movilización del mercurio en la capa superficial del suelo transportándolo en los sedimentos y ocasionando su dispersión en la red de drenaje. Por su parte, Loredo et al., (1999) mencionan que el transporte de partículas finas por el aire durante la extracción del metal es un mecanismo de contaminación de las áreas cercanas a las minas. En tanto que, Hernández-Silva et al., (2009) señalan que la agricultura y la minería pre-hispánica pudieron estar asociadas en sus actividades cotidianas, influyendo en la inserción del mercurio a los suelos.

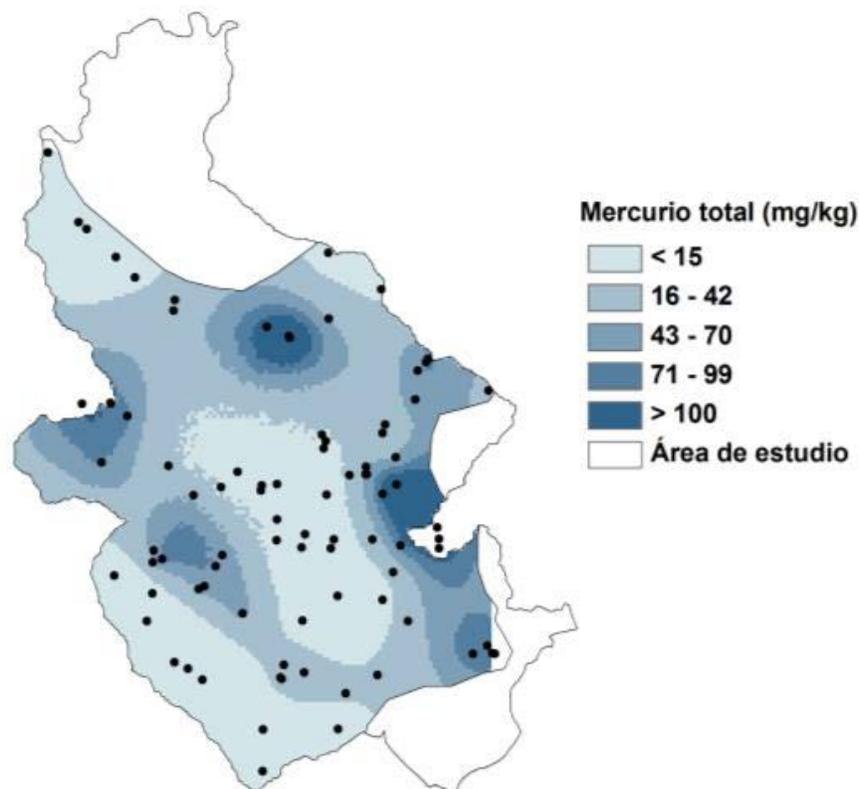


Figura 6 Interpolación de los contenidos de mercurio total tomado de Martínez-Trinidad, 2013.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

V.1. Muestreo

Se seleccionaron 11 sitios con base en el estudio realizado por Martínez-Trinidad et al., (2013), donde clasifican los diferentes usos de suelo de la región, de acuerdo a usos específicos como son, agrícola, forestal, suelos en sitios arqueológicos y desechos de mina que, en adelante, serán llamados terreros.

Los terreros de acuerdo a la NOM-157-SEMARNAT-2009 son residuos conformados por apilamiento de material mineral de baja ley; en este caso los sitios son terreros que han sido abandonados y han quedado expuestos a las condiciones del ambiente.

Cada sitio representa una muestra compuesta por cinco sub-muestras a distancias de 50 m cada una, y una profundidad estándar de 0-25 cm. Esta profundidad de muestreo suele ser representativa de la capa superficial debido a la variación que pueden tener los contaminantes por procesos químicos y biológicos (oxidación, evaporación, degradación biológica), además, existe una amplia serie de referencias que muestran a ésta como una profundidad promedio de contaminación antropogénica en un perfil de suelos (Biester et al., 2002; García-Sánchez et al., 2009).

La ubicación de los sitios se muestra en la Figura 7. La Tabla 2 presenta una síntesis de la descripción de las muestras. Algunas de las muestras de suelos agrícolas recolectadas se encontraban cercanas a las bocaminas; de acuerdo a Herrera y Mejía, (2009), en suelos del sitio arqueológico Ranas, se trabajó y manipuló el cinabrio en épocas prehispánicas. Unos más que otros, todos los terreros muestreados están ligados a actividades agrícolas, mezclándose con los suelos que los circundan. Por ejemplo, parte de los habitantes cercanos a La Maravilla cultivan maíz y cría animales de corral; en el área de influencia de El Otatal siembran maíz de temporal; parte de los terreros de Azogues sustentan árboles frutales como son aguacate y guayaba; Mesa del Platanito es un lugar donde se encuentra el desecho de la mina y el producto de la calcinación después de haber salido del horno en el beneficio

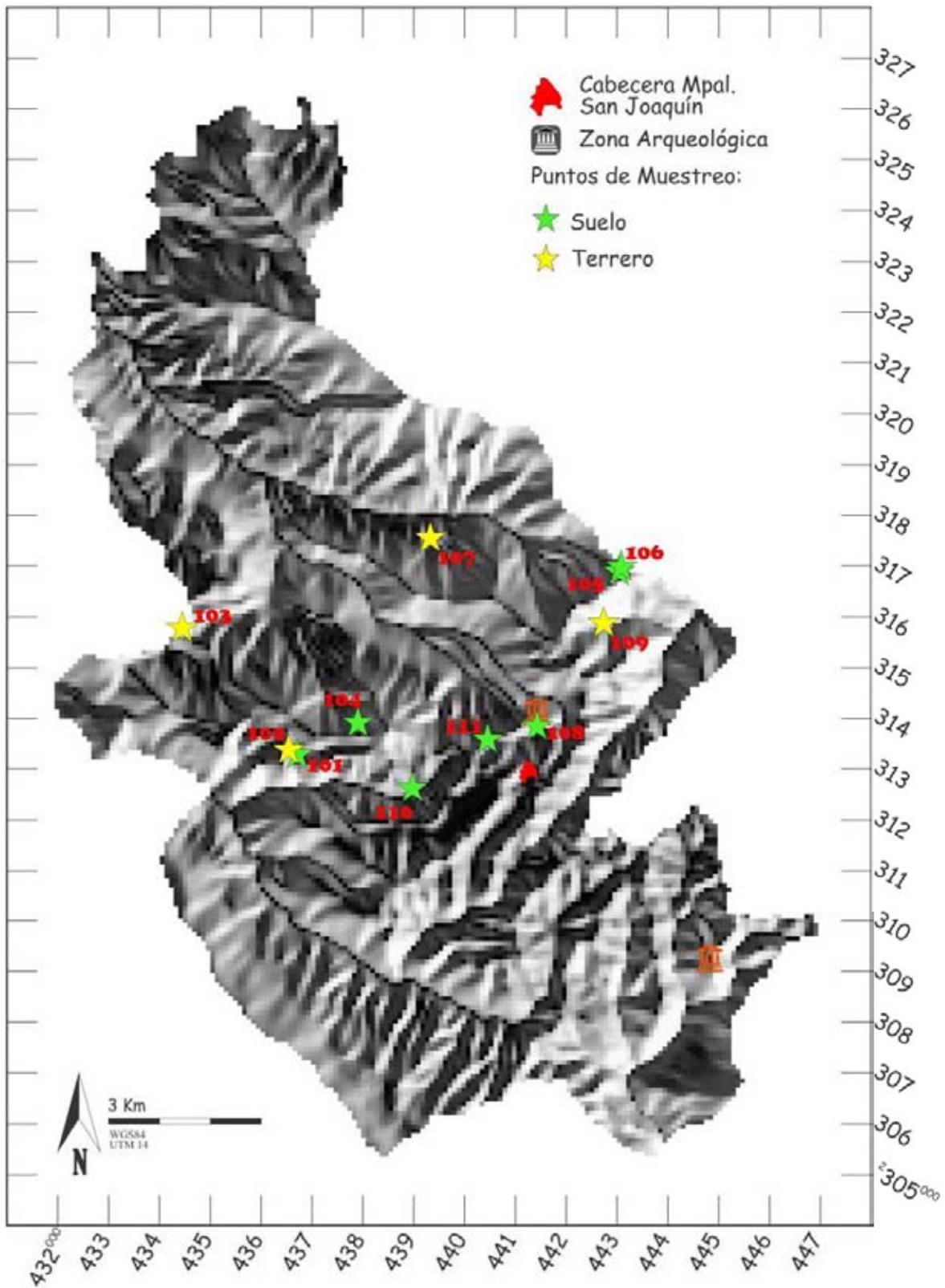


Figura 7. Sitios de muestreo; las estrellas verdes representan suelo y las estrellas amarillas son terreros de mina.

Tabla 2. Descripción de las muestras

Identificación	Localidad	Uso de suelo	Posición en el Paisaje
101	La Maravilla	Suelo agrícola	Mitad de ladera rectilínea
102	La Maravilla	Terrero	Mitad de ladera rectilínea
103	Santa Rita	Terrero	Mitad de ladera rectilínea
104	Santo Entierro	Suelo agrícola	Fondo de valle
105	Mesa del Platanito	Terrero	Fondo de valle
106	Mesa del Platanito	Suelo agrícola	Fondo de valle
107	Azogues	Terrero	Mitad de ladera rectilínea
108	Ranas	Suelo (sitio prehispánico)	Meseta
109	El Otatal	Terrero	Parte alta de valle
110	La Zahuda	Suelo forestal	Fondo de valle
111	Agua de Venado	Suelo agrícola	Mitad de ladera rectilínea

Las muestras se prepararon siguiendo lo establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000, debido al planteamiento previamente expuesto los terreros se manejaron de igual manera que los suelos. Se secaron con el propósito de facilitar el manejo de la muestra, mejorar la homogeneización y disminuir los cambios químicos indeseables. Esto se llevó a cabo extendiendo la muestra de suelo sobre una superficie de plástico, logrando una profundidad menor a 2.5 cm y se colocaron a la sombra a una temperatura no mayor a 35°C. Se retiraron los fragmentos de roca y el material orgánico visible; se utilizó un mortero de ágata para la molienda de los agregados y se tamizaron en malla 10 (2mm).

V.2. Propiedades físicas y químicas

Los procedimientos de laboratorio son los establecidos por la NOM-021-RECNAT-2000, las metodologías que establece dicha norma no son las más actualizadas, sin embargo siguen siendo las más utilizadas y proveen información suficiente para alcanzar los objetivos del estudio.

Las determinaciones físicas y químicas fueron las siguientes: La textura se realizó por el método de Bouyoucos, el pH en agua (extracto de saturación) se estableció con un potenciómetro marca Beckman modelo $\Phi 390$, la conductividad eléctrica con un conductímetro marca Thermo Scientific modelo OrionStar A212, la materia orgánica por el método de Walkley y Black (1947) y el contenido de CaCO_3 utilizando el método 23c del manual de la USDA (1954) con ácido clorhídrico. Para una mayor precisión, los análisis se hicieron por triplicado y se calcularon las desviaciones estándar.

V.3. Análisis de Mercurio Total

Siguiendo el método EPA SW 846 – 7471B, se hizo una digestión ácida en horno de microondas, se pesaron 0.5 g de muestra en vasos de digestión y se añadieron 7 mL de HNO_3 concentrado y 3 mL de HCl, se calentó a 120 °C durante 15 minutos y se enfrió a temperatura ambiente, transfiriéndose a un matraz volumétrico de 25 mL.

La concentración total de mercurio se determinó en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica por Vapores Fríos (CVAAS) marca GBC, ubicado en el Laboratorio de Instrumentación Analítica del Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas del Instituto de Ingeniería (LIPATA), *Campus* UNAM-Juriquilla, llevándose a cabo la reducción con SnCl_2 . Como controles de calidad se utilizaron patrones estándar de referencia a 1000 mg/L, se utilizó una muestra de suelo de referencia con un contenido de mercurio de 9.88 mg/kg certificada por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST), se utilizaron blancos de reactivos y se hicieron los análisis por triplicado, se estableció un límite de detección 0.009 mg/L.

Como nivel de referencia se utilizó el valor de 23 mg/kg establecido en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que es la concentración de referencia total para suelos con uso agrícola, residencial o comercial.

V.4. Fraccionamiento químico secuencial

Se tomó el método de extracción de extracción secuencial descrito por Gavilán-García, et al. (2008); se hizo una adecuación de la metodología y se eliminó la etapa de la determinación del

Hg elemental, donde se hace un calentamiento a 180°C, bajo el supuesto de que se encuentra en la etapa final del Hg residual; cada extracción se realizó por duplicado.

Fracción de Hg soluble en agua (F1) a pH neutro, se pesaron 5g de muestra y se añadieron 12.5 mL de agua desionizada, se agitó durante 90 minutos. La mezcla se centrifugó durante 20 min a 5000 rpm, se decantó y se colocó en un matraz volumétrico de 25 mL, se repitió el proceso con 12.5 mL más de agua desionizada, se agitó y centrifugó; el sobrenadante se juntó en el matraz, se aforó con agua; se analizó el contenido de mercurio por CVAAS; el residuo sólido se separó para la siguiente etapa.

Fracción Intercambiable (F2) a pH neutro, al residuo del F1 se le agregaron 12.5 mL de solución de $MgCl_2$ (0.5 M) y se agitaron a temperatura ambiente durante 90 minutos. La mezcla se centrifugó durante 20 min a 5000 rpm, se decantó y se colocó en un matraz volumétrico de 25 mL, se repitió el proceso con 12.5 mL más de $MgCl_2$ (0.5 M), se agitó y centrifugó; el sobrenadante se juntó en el matraz, se aforó con agua; se analizó el contenido de mercurio por CVAAS; el residuo sólido se separó para la siguiente etapa.

Especies fuertemente ligadas (arcillas y minerales de Fe y Mn) (F3) a pH 1.2-2.5, al residuo de F2 se añadieron 12.5 mL de HCl (0.5 M) y se agitó a temperatura ambiente durante 90 minutos. La mezcla se centrifugó durante 20 min a 5000 rpm, se decantó y se colocó en un matraz volumétrico de 25 mL, se repitió el proceso con 12.5 mL más de HCl (0.5 M), se agitó y centrifugó; el sobrenadante se juntó en el matraz y se aforó con agua desionizada, el contenido de mercurio se analizó por CVAAS; el residuo sólido se separó para la siguiente etapa.

Mercurio orgánico (F4) (Unido a ácidos orgánicos) a pH 9 inicial y pH 5 final, al residuo de F3 se añadieron 12.5 mL de NaOH (0.2M) y se agitó a temperatura ambiente durante 120 minutos. Después se añadieron 12.5 mL de ácido acético glacial 4%(v/v) y se agitó a temperatura ambiente durante otros 120 minutos. La mezcla se centrifugó durante 20 min a 5000 rpm; se decantó y se transfirió a un matraz volumétrico de 25 mL, se aforó con agua desionizada. El contenido de mercurio se analizó por CVAAS; el residuo sólido se separó para la siguiente etapa.

Mercurio enlazado a sulfuros (F5) a pH entre 12 y 13, al residuo de F4 se añadieron 10 mL de solución saturada de Na_2S y se agitó a temperatura ambiente durante 120 minutos. La mezcla se centrifugó durante 20 min a 5000 rpm, se separó el sobrenadante y se transfirió a un matraz volumétrico de 50 mL, se repitió dos veces el proceso con 10 mL de Na_2S , hasta completar 30 mL. Se añadieron 20 mL de agua desionizada y se agitó durante 180 minutos, se centrifugó durante 20 minutos a 5000 rpm, se separó el sobrenadante y se mezcló con el que se obtuvo previamente. El residuo sólido se separó para la siguiente etapa. Debido a que los sulfuros producen interferencias con el SnCl_2 la concentración de Hg de esta fracción se puede obtener restando F1, F2, F3, F4 y F6 del Hg total.

Mercurio residual (F6) se pesó 0.5g del residuo de F5 en vasos de digestión y se añadieron 7 mL de HNO_3 concentrado y 3 mL de HCl, la muestra se calentó a 120 °C durante 15 minutos y se enfrió a temperatura ambiente. Se transfirió a un matraz volumétrico de 50 mL y se analizó el contenido de mercurio por CVAAS.

Bloom et al., (2003) mencionan que la extracción de metilmercurio es más eficiente si se utilizan solventes orgánicos (CCl_4 , CH_2Cl_2), debido a que la conversión a metilmercurio se lleva a cabo mayormente en ambientes reductivos (humedales y zonas de inundación) por la participación microbiana de bacterias anaerobias, principalmente las reductoras de sulfatos (DeLaune y Seo, 2011). Los recorridos de campo que se hicieron y lo reportado por Hernández-Silva et al., (2009) y Martínez-Trinidad et al., (2013) hacen pensar también que no existen condiciones reductoras ya que los valores del potencial redox variaron entre 135-278 mV.

V.5. Análisis Estadístico Descriptivo

Se llevó a cabo un análisis estadístico descriptivo de los datos obtenidos de pH, materia orgánica, textura, carbonato de calcio, mercurio total y el fraccionamiento químico; así mismo, se tomaron en cuenta parámetros como la desviación estándar y el coeficiente de variación con el objeto de analizar el comportamiento de la población, y se representaron en tablas. Los gráficos y análisis estadísticos se llevaron a cabo utilizando el software **IBM SPSS Statics 22**.

V.5.1. Análisis de las fracciones del suelo

En base el modelo de Rodrigues et al. (2012) se consideraron como la fracción disponible o móvil la suma de F1 y F2, la suma de las fracciones F3, F4, F5, F6 se consideraron como el mercurio inmóvil.

Para tener una percepción más clara de cómo se encuentran distribuidas las fracciones en las distintas muestras analizadas, las concentraciones medidas se transformaron en porcentajes en cada uno de los extractos, se construyeron gráficos de pastel y gráficos de barras y se hicieron las interpretaciones pertinentes, de acuerdo a trabajos donde se describen fracciones de suelo.

V.5.2. Análisis de Componentes Principales

El Análisis de Componentes Principales (ACP) es una técnica estadística de síntesis de la información, o reducción de la dimensión (número de variables). Es decir, ante un banco de datos con muchas variables, el objetivo es reducirlas a un número menor perdiendo la menor cantidad de información posible. Los nuevos componentes principales o factores serán una combinación lineal de las variables originales, y además serán independientes entre sí.

Un aspecto clave en ACP es la interpretación de los factores, ya que ésta no viene dada *a priori*, sino que será deducida tras observar la relación de los factores con las variables iniciales. Es necesario tomar en cuenta tanto el signo como la magnitud de las correlaciones. Esto no siempre es fácil ya que es de vital importancia el conocimiento que el experto tenga sobre la materia de investigación.

Utilizando cada una de las fracciones como una variable distinta, se construyó una matriz de correlaciones entre las mismas fracciones y, de esta manera, se determinaron nuevas variables (componentes principales) que explican la variabilidad y que agruparon las fracciones de acuerdo a sus semejanzas; se hicieron las proyecciones de las nuevas variables sobre cada una de las muestras y se agruparon con base en la semejanzas de dichas variables.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1. Propiedades físicas del suelo

Textura

La Tabla 3 muestra que las texturas de cada uno de los suelos muestreados son variadas. Obviamente, las muestras de terrero tienen bajo contenido de arcilla, en contraste con los suelos agrícolas que son más arcillosas, siendo la de mayor contenido de arcilla el suelo forestal de La Zahuda (110).

Tabla 3. Texturas del suelo, se presenta la desviación estándar (S) y los coeficientes de variación (CV) de las mediciones; las muestras de terrero se representan con un *

Identificación	%Arcilla	S	CV	%Limo	%Arena	Clase textural
101	25.00	1.00	4.00%	18.75	56.25	Migajón arcillo-arenoso
102*	6.50	0.50	7.69%	15.50	78.00	Arena migajosa
103*	46.40	0.40	0.86%	10.00	43.60	Arcilla Arenosa
104	36.00	1.00	2.78%	45.20	18.80	Migajón arcillo-limoso
105*	22.00	1.15	5.25%	8.40	69.60	Migajón arcillo-arenoso
106	32.00	1.00	3.13%	32.40	35.60	Migajón-arcilloso
107*	26.00	1.00	3.85%	16.40	57.60	Migajón arcillo-arenoso
108	28.00	1.15	4.12%	30.40	41.60	Migajón-arcilloso
109*	10.00	1.00	10.00%	26.00	64.00	Migajón-arenoso
110	54.00	2.65	4.90%	36.00	10.00	Arcilla
111	17.00	1.00	5.88%	24.00	59.00	Migajón-arenoso

VI.2. Propiedades químicas del suelo

pH

Los valores de pH medidos en la pasta de saturación se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores de pH

Identificación	pH	S	CV
101	7.63	0.05	0.62%
102*	6.32	0.03	0.42%
103*	7.59	0.03	0.40%
104	7.67	0.04	0.49%
105*	6.44	0.03	0.47%
106	6.57	0.03	0.40%
107*	6.92	0.02	0.30%
108	8.94	0.03	0.34%
109*	7.46	0.03	0.35%
110	7.85	0.06	0.72%
111	7.76	0.05	0.71%

Se puede observar que los valores van de 6.32 a 8.94 en los sitios muestreados. Se tiene una media de 7.38, valor que parece adecuado debido a la zona donde se tomaron las muestras, donde predominan principalmente las rocas calizas. Se puede notar un valor alcalino de 8.94 en el sitio arqueológico de Ranas (108) que podría deberse a los residuos de la actividad humana de otras épocas y el valor ligeramente ácido de 6.32 en el terrero La Maravilla (102) que podría ser debido al contenido de materia orgánica como se verá más adelante.

Conductividad Eléctrica

En la Tabla 5 se observan valores entre 2400 y 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$; de acuerdo a la NOM-021-SEMARNAT-2000, valores que se encuentran entre 2000 y 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el suelo, se consideran con influencia significativa a través de las sales solubles presentes en el suelo. Cabe destacar que los valores más altos se encuentran en las muestras de La Maravilla (102), Mesa del Platanito (105), Azogues (107) y El Otatal (109) y la muestra de suelo de Santo Entierro (104), en comparación con los valores menores que son muestras de suelo agrícola y, en especial el sitio de La Zahuda (110) que es una muestra de suelo forestal. Se sugiere que en este último lugar, existe un constante lavado de sales solubles debido a la lluvia (800-900mm); a diferencia de los sitios anteriormente mencionados con mediciones altas de conductividad eléctrica, donde hay un aporte importante de sales solubles; en estos sitios la actividad agrícola se vería afectada debido a una ligera salinidad.

Tabla 5. Mediciones de conductividad eléctrica

Identificación	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	S	CV
101	388.00	7.00	1.80%
102*	2180.00	14.52	0.67%
103*	155.40	6.89	4.44%
104	1722.00	14.42	0.84%
105*	1240.00	26.66	2.15%
106	500.42	15.07	3.01%
107*	2412.62	22.56	0.94%
108	501.30	20.05	4.00%
109*	1501.27	25.66	1.71%
110	63.99	2.70	4.22%
111	875.00	14.73	1.68%

Carbono Orgánico

Las mediciones de carbono orgánico (Tabla 6) están en el rango de 0.1 a 5.8 %; el contenido de carbono orgánico en los sitios agrícolas y forestales se encuentran en el rango de medio a alto. En los terreros Santa Rita (103) y El Otatal (109), la cantidad de materia orgánica es muy baja, debido a la baja actividad biológica en el sitio. El contenido más alto de 5.80 % en la muestra de La Maravilla (102), se puede interpretar como un terrero que ha tenido un uso agrícola reciente, ya que años atrás los pobladores del lugar tenían ganado.

Tabla 6. Mediciones de carbono orgánico, expresado en % de C orgánico de material de suelo seco

Identificación	% Carbono Orgánico	S	CV
101	1.95	0.040	2.03%
102*	5.81	0.092	1.58%
103*	0.30	0.007	2.24%
104	1.20	0.010	0.87%
105*	1.21	0.008	0.65%
106	1.49	0.008	0.55%
107*	2.98	0.016	0.55%
108	2.65	0.006	0.23%
109*	0.15	0.003	2.13%
110	2.59	0.013	0.52%
111	3.24	0.047	1.46%

Carbonato de Calcio

Se midió la reactividad del suelo al ácido clorhídrico, interpretado como unidades porcentuales de carbonato de calcio. Esto se hizo debido a que el material parental del suelo de esta región es principalmente de origen calizo. La Tabla 7 muestra los resultados obtenidos en el laboratorio.

Se observan contenidos desde 2% hasta cerca del 50%. Los valores más altos corresponden a los terreros como son La Maravilla (102), Santa Rita (103), Azogues (107) y EL Otatal (109), y se podría interpretar que debido a los procesos extractivos de mercurio una parte considerable del material del terrero sea carbonato de calcio. No existen parámetros para definir un nivel alto o bajo de CaCO_3 , sin embargo, se puede observar que los sitios agrícolas La Maravilla (101), Mesa del Platanito (106) y Agua de Venado (111) y el sitio forestal La Zahuda (110) tienen un contenido menor de CaCO_3 .

Se sabe que el pH tiene una influencia sobre la precipitación de carbonatos; conforme el pH aumenta, la precipitación, principalmente de CaCO_3 , se ve favorecida; en cambio, a medida que el pH es menor a 7, la conversión a CO_2 es la favorecida, llevándose a cabo la pérdida del material carbonatado. En los sitios 105 y 106 existe un pH menor a 7 y esto explicaría el bajo porcentaje de CaCO_3 encontrado (Tabla 7). En los sitios agrícolas 101 y 111 se tiene un pH mayor a 7, lo que hace que la conversión a CO_2 del material carbonatado sea baja. En estos sitios la concentración baja de CaCO_3 (Tabla 7) se podría explicar por la posición en el paisaje, ya que ambas muestras fueron tomadas en zonas de ladera (Tabla 2). El suelo de Santo Entierro (104) presenta una concentración ligeramente mayor de CaCO_3 al resto de las muestras de suelo, sugiriendo que la precipitación de éste podría ser favorecida por la poca pendiente y el pH de 7.67.

Tabla 7. Mediciones de Carbonato de Calcio

Identificación	% CaCO_3	S	CV
101	2.28	0.01	0.24%
102*	30.85	0.64	2.06%
103*	46.25	0.91	1.96%
104	20.67	0.37	1.78%
105*	1.96	0.10	5.08%
106	2.00	0.15	7.72%
107*	14.62	0.36	2.46%
108	5.36	0.25	4.61%
109*	31.45	0.01	0.03%
110	3.74	0.15	4.08%
111	4.03	0.13	3.28%

VI.3. Fraccionamiento secuencial

La Tabla 8 presenta una síntesis de las diferentes fracciones y los reactivos utilizados para su extracción.

Tabla 8. Fracciones del suelo

Número de Fracción	Reactivo	Fracción
F1	Agua	Soluble en agua
F2	Cloruro de magnesio	Intercambiable
F3	Ácido clorhídrico	Arcillas y óxidos de Fe y Mn
F4	Hidróxido de sodio y ácido acético	Ácidos orgánicos
F5	Sulfuro de sodio	Sulfuros
F6	Residual	Hg no extraído o muy estable

Los valores para cada fracción se muestran en la Tabla 9. Los valores totales coinciden en un ciento por ciento con la suma de todas las fracciones. Se supone que esto es debido a que, el contenido en la fracción número 5 es igual a la diferencia de la concentración total, menos la suma de las concentraciones de las fracciones restantes, ya que el reactivo utilizado en el equipo de absorción atómica, no es compatible con el reactivo utilizado en la extracción secuencial.

Tabla 9. Mediciones de las fracciones del suelo. Los valores en rojo indican que la medición instrumental estuvo por debajo del límite de detección; para efectos de cálculo, se utilizó el valor límite de detección. * Corresponden a muestras de terrero

	F1		F2		F3		F4		F5		F6		Total (mg/kg)
	(mg/kg)	%	(mg/kg)	%	(mg/kg)	%	(mg/kg)	%	(mg/kg)	%	(mg/kg)	%	
101	0.0060	0.015%	0.1049	0.262%	0.5473	1.366%	0.0310	0.077%	37.7733	94.248%	1.6162	4.033%	40.0788
102*	0.0404	0.007%	7.3318	1.326%	0.0045	0.001%	0.0045	0.001%	324.6201	58.711%	220.9069	39.954%	552.9083
103*	0.0045	0.005%	5.0626	5.111%	0.0045	0.005%	0.0045	0.005%	77.8479	78.587%	16.1358	16.289%	99.0596
104	0.0045	0.005%	0.9569	1.034%	0.0045	0.005%	0.0045	0.005%	86.4961	93.509%	5.0341	5.442%	92.5005
105*	0.0045	0.009%	0.2828	0.576%	0.0658	0.134%	0.0045	0.009%	38.9531	79.344%	9.7831	19.927%	49.0937
106	0.0045	0.093%	0.9280	19.169%	0.0556	1.148%	0.0045	0.093%	3.3974	70.178%	0.4511	9.318%	4.8411
107*	0.0047	0.000%	0.0601	0.002%	0.0045	0.000%	0.0045	0.000%	1080.8267	29.257%	2613.3820	70.741%	3694.2824
108	0.0045	0.004%	2.5517	2.146%	1.0456	0.879%	0.1047	0.088%	107.0182	90.010%	8.1707	6.872%	118.8954
109*	0.0400	0.008%	0.0360	0.007%	2.8131	0.531%	0.0115	0.002%	208.4659	39.376%	318.0545	60.076%	529.4211
110	0.0045	0.006%	0.0045	0.006%	0.0544	0.076%	0.0045	0.006%	63.1954	88.226%	8.3657	11.679%	71.6289
111	0.0045	0.117%	0.0045	0.117%	0.0123	0.319%	0.0045	0.117%	1.0318	26.768%	2.7972	72.568%	3.8546

Las concentraciones de mercurio total para los once sitios muestreados van desde 3 mg/kg hasta más de 3694 mg/kg; presentan el siguiente orden descendente:

107>102>109>108>103>104>110>105>101>106>111

Con excepción de los sitios 106 y 111, los sitios presentan valores por encima de 23 mg/kg, el cual es el límite máximo permitido por la NOM-147 para suelos de uso agrícola, residencial o comercial. (Figura 8).

El supuesto que se hizo al eliminar la etapa de la determinación del Hg elemental va en concordancia con los resultados de Gavilán-García, et al.,(2008) donde la suma de la fracción residual y elemental, representa la segunda fracción predominante, detrás de la fracción sulfurada, como se puede ver en la Figura 9

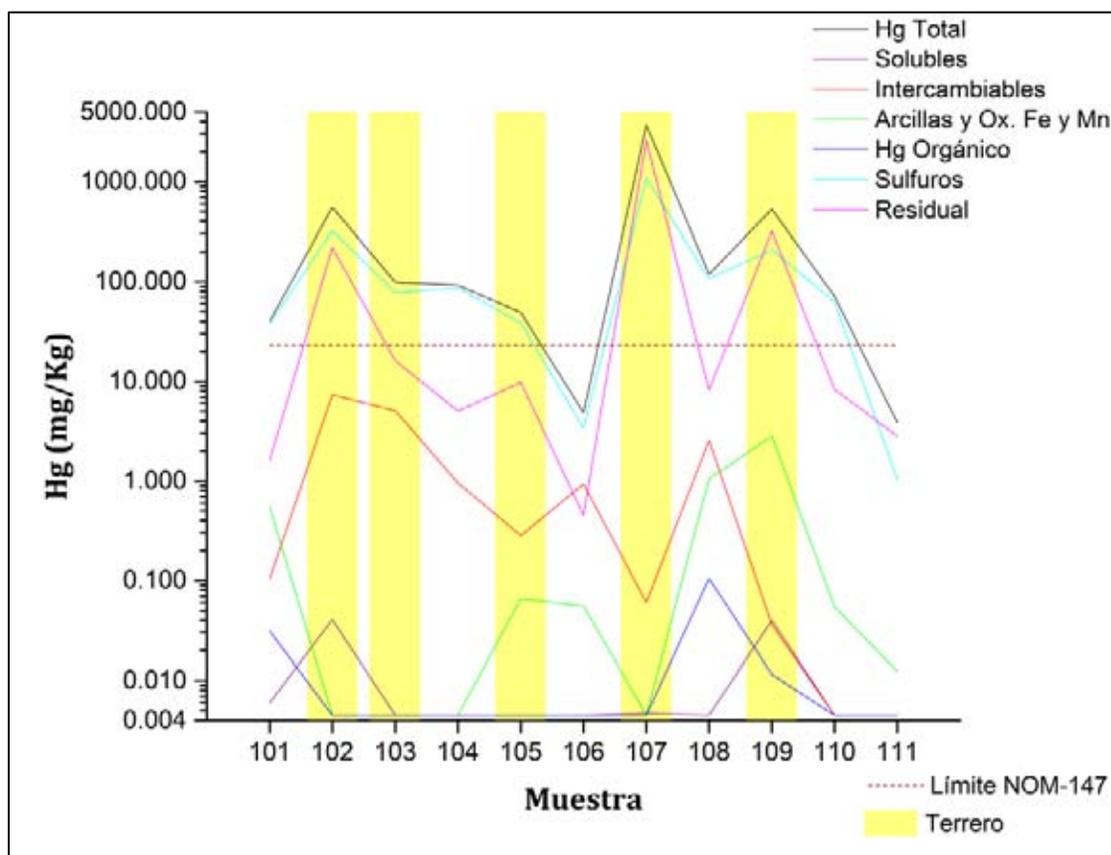


Figura 8. Distribución de las fracciones del suelo; el eje de las ordenadas muestra la concentración de Hg en escala logarítmica, el valor mínimo que se muestra es el límite de detección. La línea punteada representa el límite marcado por la NOM-147. Las barras amarillas son las muestras de terrero.

En la Figura 8 se destaca que las muestras de terrero tienen las concentraciones totales más elevadas en el mercurio total y la fracción sulfurada tiene un patrón similar a las concentraciones totales, con excepción de las muestras 107, 109 y 111 donde la fracción residual representa la proporción mayor respecto del resto. En el gráfico, las fracciones F1, F3 y F4 muestran descensos importantes en la concentración que pueden ser consideradas como insignificantes, debido a que para efectos de cálculo, se utilizó el valor de límite de detección del método, como puede observarse en la Tabla 9.

De acuerdo al modelo de Rodrigues, et al., (2012), la suma de las concentraciones de Hg en la fracción soluble e intercambiable se puede interpretar como la fracción disponible y de mayor movilidad capaz de ser absorbido por los seres vivos. La fracción disponible tiene el siguiente orden:

102>103>108>104>106>105>101>109>107>110>111

La muestra 106 de ser la penúltima en concentración total, se mueve a la parte media en las concentraciones de la fracción disponible, lo que podría significar que las condiciones de este sitio favorecen las reacciones para cambiar el mercurio inmóvil hacia fracciones disponibles. La Figura 9 muestra las proporciones porcentuales de las concentraciones de mercurio, se puede observar que las fracciones F1 y F2 (fracciones disponibles) tienen una proporción baja respecto al resto de las fracciones y solo el sitio 106, tiene una proporción mayor, aunque la concentración de Hg total en este sitio es menor.

Se sabe que el Hg de las fracciones soluble (F1) e intercambiable (F2) tiene implicaciones directas en los seres vivos. Los contenidos más bajos de la F1 se encontraron en los sitios 103, 104, 105, 106, 108, 110 donde la cantidad de mercurio se encuentra debajo del límite de detección y no supera los 0.0045 mg/kg; las máximas concentraciones de esta fracción se encontraron en los terreros de mina La Maravilla (102) y El Otatal (109), ambos valores de mercurio soluble se encuentran cerca de 0.04 mg/kg; y para la F2 el máximo contenido de Hg se encuentra en el terrero La Maravilla (102), que contiene 7.33 mg/kg; las concentraciones mencionadas se pueden apreciar en la Figura 8 donde también se

muestra el límite establecido por la NOM-127 que es de 23 mg/kg, para que un suelo pueda ser considerado para remediación. En el caso de las fracciones F1 y F2, las concentraciones de mercurio se encuentran muy por debajo del límite marcado; lo que ratifica lo postulado por Sauv e et al., (2000), donde mencionan que, las agencias ambientales en lugar de utilizar concentraciones totales de un contaminante deber an utilizar metodologías más complejas para evaluar la movilidad y potencial biodisponibilidad de dicho contaminante. Si se tomara como valor de referencia el establecido en la NOM-157, que es de 4 mg/Kg; para los sitios que son terreros, todos sobrepasan esta concentración hasta casi mil veces, y solo un sitio de todas las muestras quedar a debajo de dicho límite

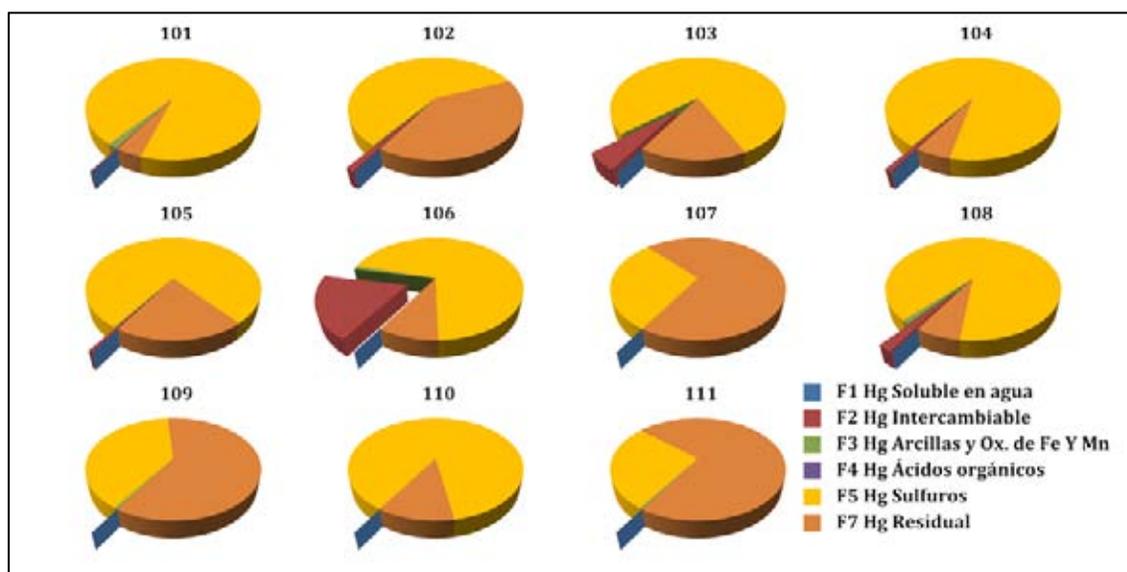


Figura 9. Gráficas de pastel que representan la distribución porcentual de cada fracción. Las rebanadas que se desprenden, son las fracciones que se consideran como disponibles, según el modelo de Rodrigues et al., (2012)

La F1 (fracción soluble) representa menos del 1% del contenido total de Hg para todos los sitios muestreados; incluso, en 9 de las 11 muestras se encontraron valores menores al límite de detección lo cual no representa un aporte significativo a la fracción disponible (Figura 9). Caso contrario sucede con la F2 (fracción intercambiable) que representa más del 90% del Hg en la fracción disponible (con excepción de los sitios 110 y 111 donde la concentración es menor al límite de detección) y menos del 20% de la concentración total.

Lo que indicaría que la movilidad del Hg está dada por la cantidad de Hg intercambiable (F2), cuya concentración máxima, corresponde al terrero La Maravilla (102) con 7.33 mg/kg, lo que se podría interpretar como una movilidad baja en los sitios muestreados.

Tomando en cuenta que la zona tiene una cantidad de lluvia anual de 800 mm, se puede considerar que el mercurio soluble de la zona está en constante movimiento y, por lo tanto no existe en mayor proporción. Dicha fracción soluble se puede interpretar como sales de mercurio divalente (Hg^{2+}), fácilmente solubles en agua. La fracción intercambiable, se interpreta como iones de mercurio unidos a minerales de arcilla y/o sustancias húmicas, dependiendo del grado de humificación, y que no puede ser solubilizado por el agua de lluvia, pero si puede ser solubilizado por los exudados de la raíces y puede ser tomado en la solución de suelo por las plantas.

En el presente trabajo se observa que en todas las muestras analizadas predominan las fracciones inmóviles del mercurio, esto va en concordancia con lo enunciado por Lacerda y Salomons (1998), donde se establece que el mercurio tiene baja movilidad y cuya propiedad lo convierte en un trazador importante en el monitoreo de dicho metal, para así, conocer su comportamiento en una escala de tiempo.

Los resultados obtenidos muestran que las fracciones F5 y F6 se poseen más del 75% del Hg en el suelo. Este valor va en concordancia con estudios realizados en Almadén, España (Sánchez et al., 2005), que sugieren que el mercurio se encuentra en gran parte asociado a sulfuros (probablemente como cinabrio negro) o a una fase residual refractaria. Dichas fracciones se presentan en concentraciones que van desde 77 hasta 1100 mg/kg en las muestras que son de residuos de mina (102, 103, 105, 107 y 109) con lo cual se puede interpretar que, más del 50% del mercurio presente en dichos residuos, se encuentra como una especie de baja disponibilidad. Sánchez et al., (2005) sugieren que el mercurio unido a oxi-hidróxidos cristalinos de Fe y Mn, así como, a algunos aluminosilicatos y minerales accesorios, puede ser extraído con ácidos concentrados; también mencionan una fracción soluble en HCl 6N, lo cual es semejante al método extractivo aplicado en el

presente trabajo y puede ser interpretado dentro de la fracción residual (F6) [Ver CapítuloV].

La fracción sulfurosa (F5) se extrajo con una solución de Na_2S a un pH arriba de 10. Tomando en cuenta que la solubilidad en agua del HgS es extremadamente baja ($\sim 10\text{ng/L}$), Ravichandran et al., (1999) demostraron que la solubilidad de una fase sólida de metacianuro (HgS) se incrementa desde menos de 1% hasta 90% cuando se aumenta el pH y la concentración de sulfuros de una solución acuosa, lo que hace que dicho mineral sea fácilmente extraído a dichas condiciones, siendo un método selectivo.

Sánchez et al., (2005) mencionan que el mercurio unido a oxi-hidróxidos amorfos de Al, Fe y Mn, se puede liberar con agentes de baja acción oxidativa, siendo éste el caso del HCl 0.1M utilizado para hacer la extracción de la fracción 3.

En lo que respecta a la biodisponibilidad, la ingesta oral de partículas de suelo puede jugar un papel importante, si el polvo de sitios contaminados entra al tracto digestivo o se ingiere de manera directa, sobre todo por niños jugando. El Hg puede ser absorbido después de la ingesta; sin embargo, normalmente muestra una disolución limitada. Esta disolución puede ser equiparable a la extracción realizada en la F3 con HCl (Tabla 8) para simular la movilización por ácidos gástricos (Shöndorf et al., 1999), con la limitante que no está considerando componentes orgánicos como son enzimas y lípidos, en dicha fracción encontramos una concentración máxima de 2.81 mg/kg en la muestra de terrero El Otatal (109), observándose el siguiente comportamiento:

109>108>101>105>106>110>111>102,103,104,107

Como se aprecia en la Figura 8 se puede observar un comportamiento de la fracción disponible errático, teniendo altas concentraciones en algunos terreros y otros se encuentran por debajo del límite de detección, como se explicará más adelante este comportamiento podría ser influenciado por el contenido de arcilla.

La fracción de mercurio unido a ácidos orgánicos (F4) (Tabla 9) refleja menos del 0.1% para todas las muestras, siendo imperceptible en las Figura 8 y Figura 9. La formación de Hg orgánico se encuentra estrechamente relacionada con las interacciones de elementos esenciales y tóxicos con biomoléculas. Es más común la interacción de metales esenciales con bases de Lewis como: OH^- , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $-\text{COO}^-$, y $=\text{C}=\text{O}$, y de menor naturaleza la interacción de los elementos esenciales con: CN^- , S^- , SH^- y NH_2^- (Lacerda y Salomons, 1998). Basta con revisar la composición básica de las moléculas en estructuras biológicas para ver que requieren principalmente carbono y oxígeno. Por otra parte, estos elementos esenciales interactúan con menor frecuencia con compuestos sulfurados y nitrogenados; estas interacciones son de mayor factibilidad con metales pesados (siendo el caso del presente estudio con Hg), por dicha razón los resultados encontrados en todas las muestras se puede considerar como concentraciones normales para la fracción F4.

Lo enunciado anteriormente explica el rol protector del selenio debido a que el Hg tiene una gran afinidad a grupos SeH^- . Estos complejos con selenio podrían encontrarse tanto en la fracción F5 como en la F6, debido a que las propiedades químicas de dicho elemento se asemejan al azufre para formar compuestos en estados de oxidación 2+ (Lacerda y Salomons, 1998).

VI.3.1. Fracciones y relación con las propiedades del suelo

El estudio de las propiedades del suelo y su posible relación con la forma en que se fracciona el mercurio puede ser un auxiliar en un estudio más profundo para conocer el comportamiento del mercurio en el suelo, y así, poder obtener modelos para poder predecir la disponibilidad del mercurio sin la necesidad de hacer estudios complejos. Los resultados que se presentan a continuación son interpretaciones basadas en comparaciones entre los resultados obtenidos (fraccionamiento y características) en las muestras tomadas en los sitios descritos y resultados obtenidos en muestras distintas en sitios distintos, no representan el comportamiento de la región y son inferencias que en un futuro pueden ser tomadas en cuenta para una descripción más a detalle de la zona.

El análisis de la conductividad eléctrica tuvo como fin en este trabajo, la medición de las sales solubles en el suelo. En la Figura 10 se puede apreciar que en las muestras de terrero La Maravilla y El Otatal (102 y 109 respectivamente) hay incrementos importantes en la concentración de mercurio que van acompañados de un valor alto en la conductividad eléctrica. Se esperaría que las concentraciones de la F1 fueran correspondientes a las lecturas de conductividad eléctrica; sin embargo, también se puede apreciar en la misma figura que no es así, lo que indicaría que la dinámica de la transformación del Hg hacia especies solubles en los terreros antes mencionados, está influenciada por factores distintos y la medición de la conductividad eléctrica es simplemente un indicativo de dichos factores.

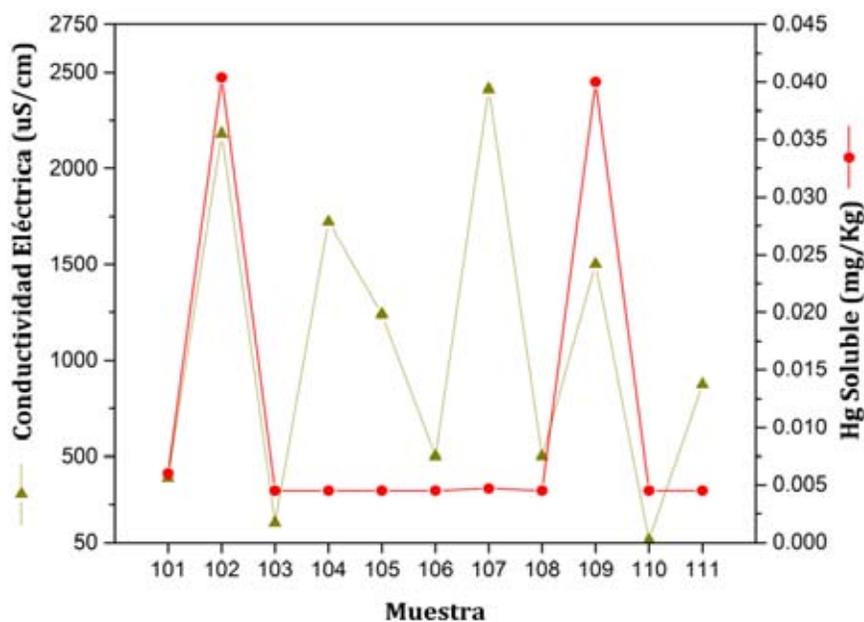


Figura 10. Gráfico comparativo de la CE ($\mu\text{S/cm}$) y la concentración de la F1

Jing et al., (2007) realizaron un experimento donde demostraron que la desorción de los iones Hg^{2+} en el suelo tienen un patrón de "U"; es decir, que la desorción se incrementa en el rango de pH de 3 a 5; luego desciende para mantenerse en su punto más bajo en el rango de 5 a 7 y se vuelve a incrementar en un rango de 7 a 9. Las muestras presentan un comportamiento atípico respecto a lo que se ha mencionado. Para la muestra 108 se esperaría que la cantidad de mercurio disponible aumentará, debido a que presenta un pH

de 8.9 (Tabla 4). En la Figura 11 el sitio de Ranas (108) presenta una relación de mercurio inmóvil muy cercana a 1 respecto del total; Skyllberg (2012) menciona que para precipitar el β -HgS en el suelo se requiere un contenido de carbono orgánico de 2% (Figura 12) y pH arriba de 8, lo cual se asemeja a las condiciones de la muestra 108 y explicaría la baja movilidad en este sitio. En el caso del sitio 106 sucede lo contrario ya que a un pH debajo de 6.5 el mercurio presenta mayor movilidad, por lo que las afirmaciones hechas por Jing et al.(2007) en este caso tampoco se cumplen, sin embargo, Skyllberg (2012) establece que cuando existe un pH que oscila alrededor de 6, en suelos con buena aireación y con altos contenidos de sulfuros, predominan los complejos de Hg-S, siendo la solubilidad del β -HgS independiente del pH; y, se ve favorecida por la presencia de especies como HgSH^- y HgS_2^{2-} .

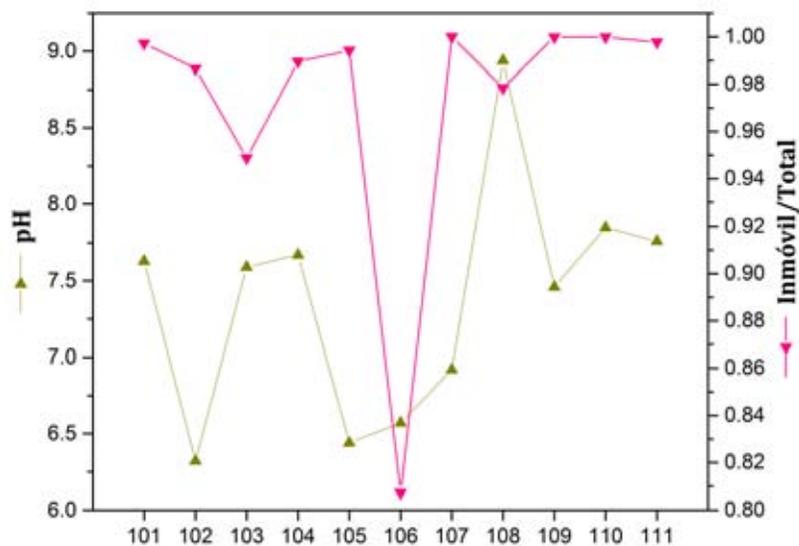


Figura 11. Gráfico comparativo del pH y el cociente de la concentración de Hg Inmóvil y el total

Según Jing et al., (2007) la zona de pH entre 7 y 9 se incrementa la desorción de Hg y se esperaría que la proporción de mercurio inmóvil se alejará del 1. En la Figura 11 se observa que la proporción de mercurio inmóvil en la muestra de terrero de Santa Rita (103), que contiene un 5% de Hg disponible y, representada en un 99% por la fracción intercambiable (F2), desciende en comparación del resto de las muestras que se encuentran en dicho de rango, lo que sugiere que el pH favorece la desorción de los iones

de Hg y, en conjunto con el alto contenido de arcilla (65%) (Figura 12), forman la fracción intercambiable, ya que es posible que dicha arcilla tenga sitios de intercambio ocupados por Hg, capaces de ser desplazados por el $MgCl_2$.

Se conoce que el $HgCl_2$ se forma en pH ácido (Lacerda y Salomons, 1998), y en solución se disocia y libera el Hg^{2+} ; este ión puede ser adsorbido en los complejos orgánicos para formar parte de la F2. Este comportamiento se puede reconocer en la muestra de terrero de La Maravilla (102) que presenta los valores más altos de carbono orgánico (Figura 12) y $pH < 6.5$ (Figura 11), cumpliéndose las condiciones mencionadas.

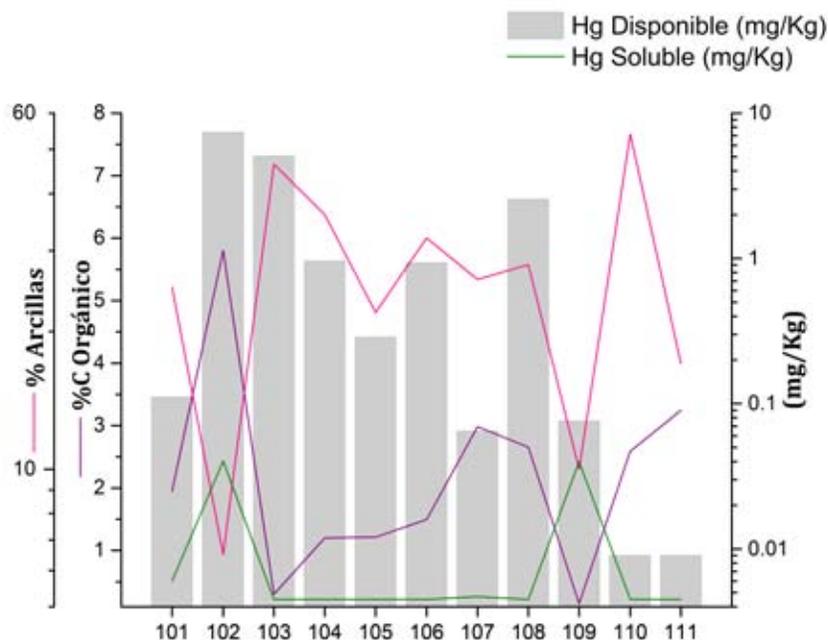


Figura 12. Comparativo del contenido de arcilla y materia orgánica contra las concentraciones de Hg móvil. La F1 se puede ver en línea verde, la F2 es la diferencia entre la F1 y la barra gris.

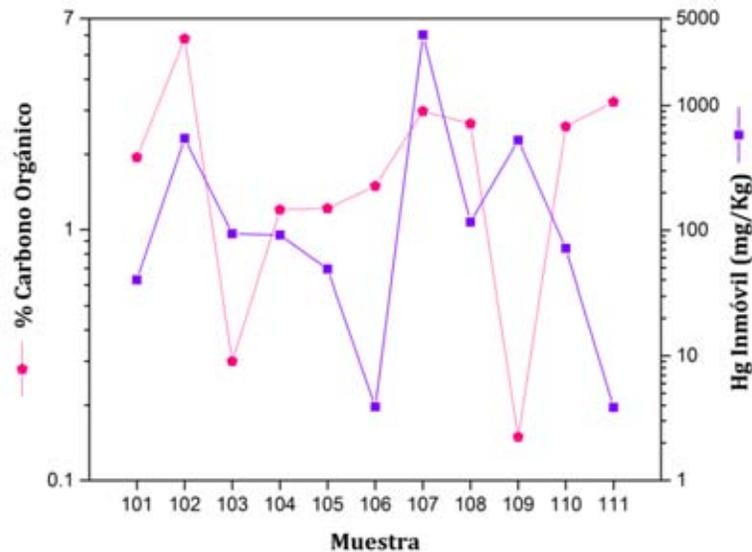


Figura 13. Comparativo del contenido de carbono orgánico y la concentración de Hg inmóvil.

Estos resultados sugieren un enriquecimiento de Hg durante el proceso de humificación (Figura 13). Debido a que el mercurio se encuentra estrechamente ligado a los humatos, el proceso facilita la acumulación de Hg en el humus incluyendo los mecanismos de conversión biótica y abiótica de Hg inorgánico a complejos orgánicos de menor movilidad (Lacerda y Salomons, 1998). El incremento en el contenido de mercurio por la pérdida de algunos otros componentes orgánicos e inorgánicos puede observarse en las muestras con alto contenido de carbono orgánico (102 y 107), ya que es posible que ambos casos presenten un proceso de humificación mayor debido a la adición de materia orgánica.

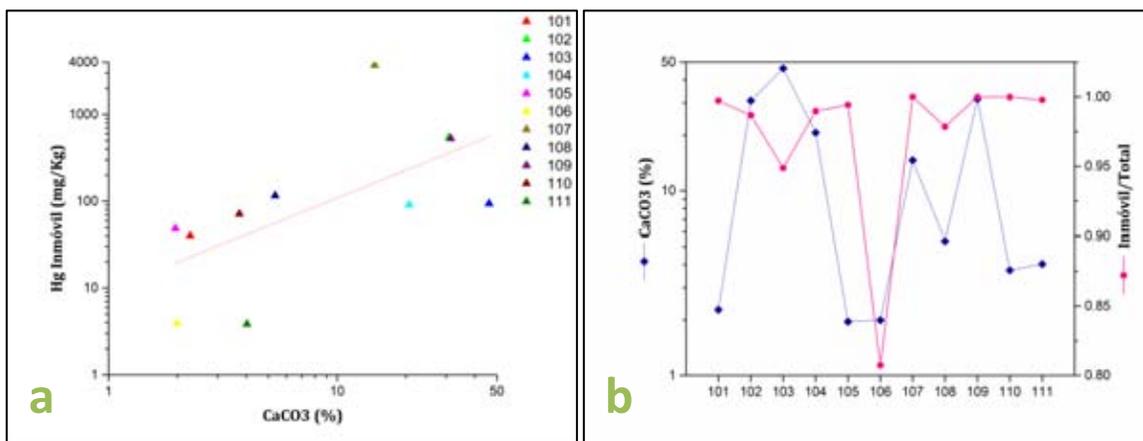


Figura 14. CaCO₃ y Hg inmóvil. a) Dispersión de la concentración de Hg inmóvil contra el contenido de CaCO₃, b) Comparativo del contenido de CaCO₃ y la relación Hg inmóvil/total

La determinación del CaCO_3 , se hizo principalmente para determinar la influencia del entorno geológico sobre las distintas fracciones. Debido a la proveniencia calcárea del material en el suelo se encontraron algunos sitios con contenidos altos de carbonato. En la Figura 14a se observa que se presenta una correlación baja ($R\ 0.631$). Lacerda y Salomons (1998) mencionan que en suelos básicos, el mercurio podría precipitar como carbonatos e hidróxidos para formar fases sólidas estables, lo que se podría interpretar que en la determinación se hizo reaccionar el ion CO_3^{2-} , como se destaca en la Figura 14b, donde se aprecia una tendencia a inmovilizar el mercurio conforme aumenta la concentración de CaCO_3 , teniendo la muestra de suelo de Mesa del Platanito (106) con mayor relación mercurio inmóvil/mercurio total y mayor concentración de carbonato.

VI.4. Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales se encuentra en el Anexo I. Se tomaron 3 componentes que explican el 82.78% de la variabilidad (PCA1: 34.06%, PCA2: 27.36%, PCA3: 21.35%). Este análisis tomó las concentraciones en las distintas fracciones extraídas y las correlaciones entre sí arrojando posibles relaciones o asociaciones. El análisis no puede ser concluyente debido a que la muestra es pequeña; sin embargo, puede ser indicativo en el estudio de la interacción del fraccionamiento del mercurio en los diferentes usos del suelo y su relación con las propiedades del suelo.

La Figura 15 muestra los valores de los eigenvectores de los componentes 1, 2 y 3, que representan la correlación de las variables originales con los nuevos componentes calculados. Se puede ver el que componente 1, que recoge la mayor cantidad de la varianza, tiene una correlación positiva con las fracciones 5 y 6 lo que podría indicar que ambas fracciones tienen un comportamiento similar. El resto de las fracciones en el componente 1 están muy cerca del 0 lo que indica poca correlación con este componente. En los componentes 2 y 3 se puede ver que las fracciones 5 y 6 se encuentran muy cerca del 0, lo que indica que la mayor parte de la variabilidad (que se encuentra en el componente 1) en el conjunto de datos proviene de estas dos fracciones. El componente 2 muestra semejanzas entre F1, F2 y F3, aunque la mayor similitud la da entre F1 y F3. El

componente 3 marca dos agrupaciones, F1 y F2 se agrupan debajo del cero, y F3 y F4 se agrupan arriba del cero, lo que indicaría que las relaciones entre estas 4 variables son indirectas; una posible interpretación química a este comportamiento es que si aumentara la concentración de mercurio disponible disminuiría en las otras dos fracciones (F3 y F4) lo que indicaría que el mercurio en estas muestras, se mueve entre estas 4 fracciones.

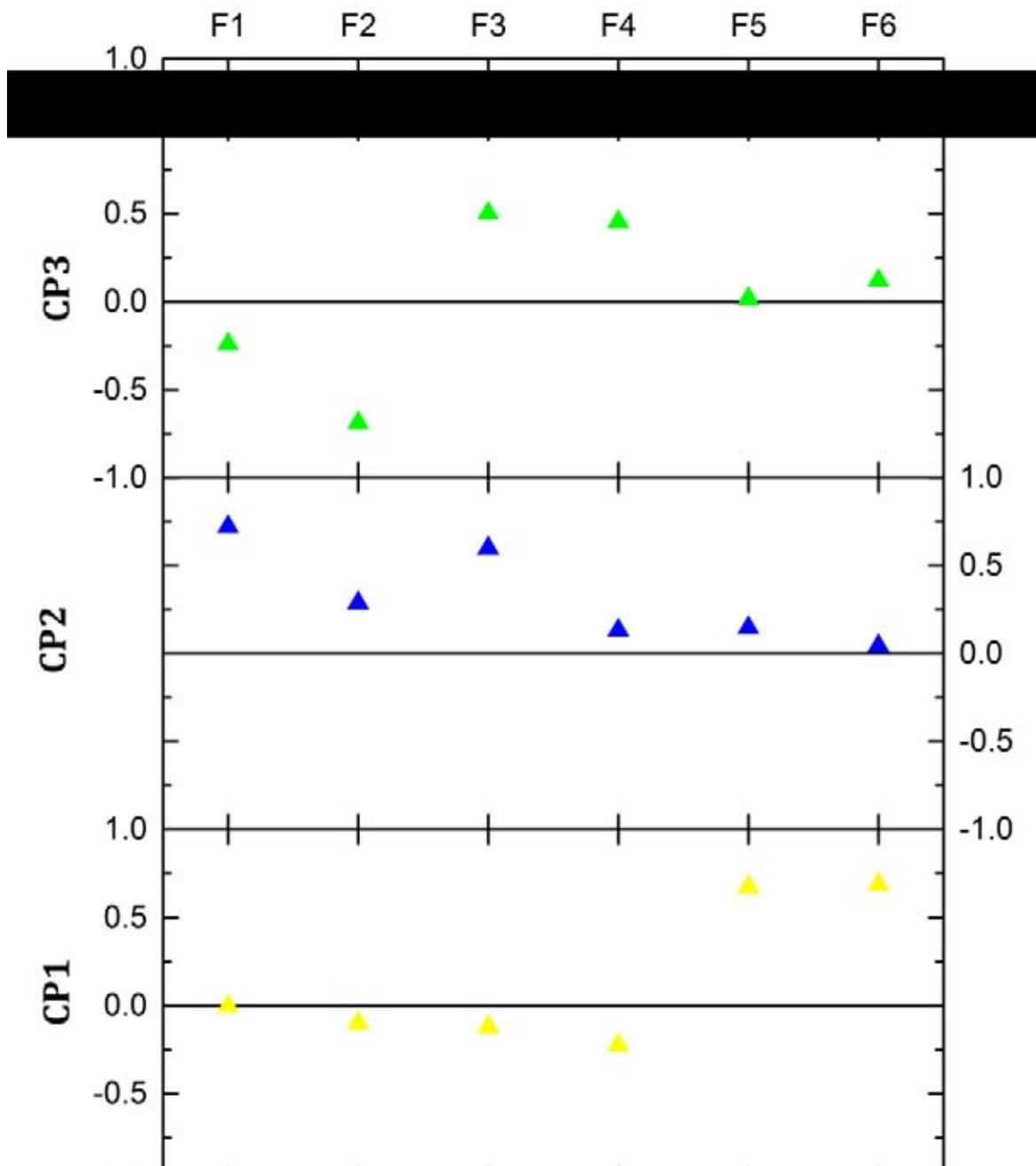


Figura 15 Gráfico donde se representan los eigenvectores en los componentes principales 1,2 y 3

Tomando los valores de los eigenvectores se calcularon las proyecciones de las mediciones de las variables originales sobre los componentes, dichas proyecciones se encuentran en la Figura 16. En estas proyecciones se puede ver cómo las muestras tomadas siguen ciertos comportamientos con base en las semejanzas mostradas en la

Figura 15, y estas similitudes podrían ser explicadas por ciertas variables externas al análisis realizado, a continuación se muestran algunos puntos que destacan dentro de estas proyecciones y algunas posibles variables externas que podrían estar influyendo dicho comportamiento.

En la Figura 16a se aprecia que la proyección del componente 1 en el sitio 107 (terrero de Azogues) se separa del resto de las muestras. Como se ve en la Tabla 9 únicamente la muestra 107 aporta más del 99% del total del Hg en sus fracciones 5 y 6, lo que va de acuerdo a lo expresado anteriormente. Esta muestra fue tomada en un ecosistema diferente (clima, biota, altitud, suelo, relieve) al resto de los sitios, lo que podría explicar esta diferencia en el componente 1.

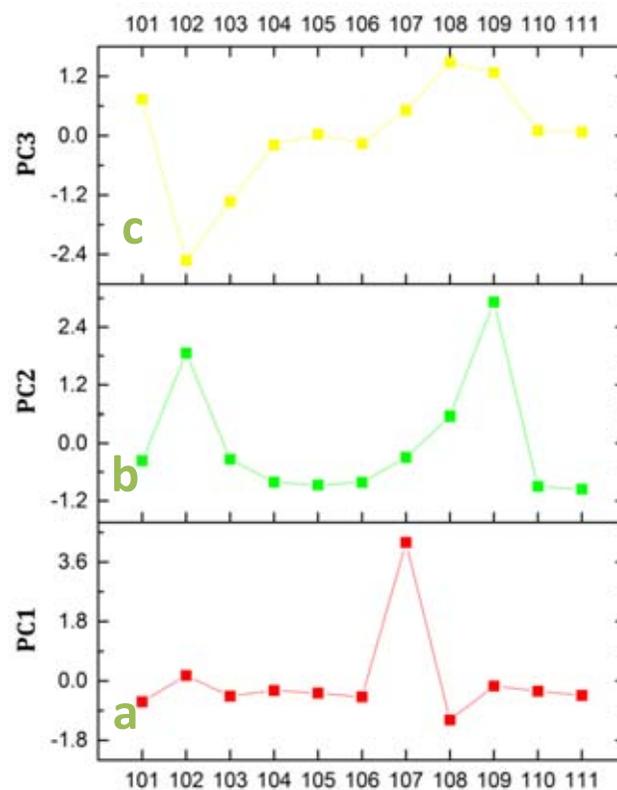


Figura 16. Valor de los componentes principales para cada una de las muestras.

En el segundo componente las muestras 102 y 109 (terreros La Maravilla y El Otatal) y 108 (Ranas) se agrupan, lo que sugiere que estas muestras tienen un fraccionamiento similar. Los terreros poseen semejanzas en las mediciones de la conductividad eléctrica y el

contenido de carbono orgánico, sin embargo el sitio arqueológico no presenta ninguna semejanza con las otras dos muestras (102 y 109).

En la Figura 15c se observa que las muestras 102 y 103 se alejan hacia valores negativos, y las muestras 108 y 109, se alejan hacia valores positivos. Las muestras 102 y 103 tienen las mayores concentraciones de Hg disponible y, 108 y 109 tienen concentraciones mayores de mercurio en F3 y F4, y, de acuerdo a lo planteado anteriormente este componente 3 tiene mayor correlación (tanto positivo como negativo) con estas cuatro fracciones.

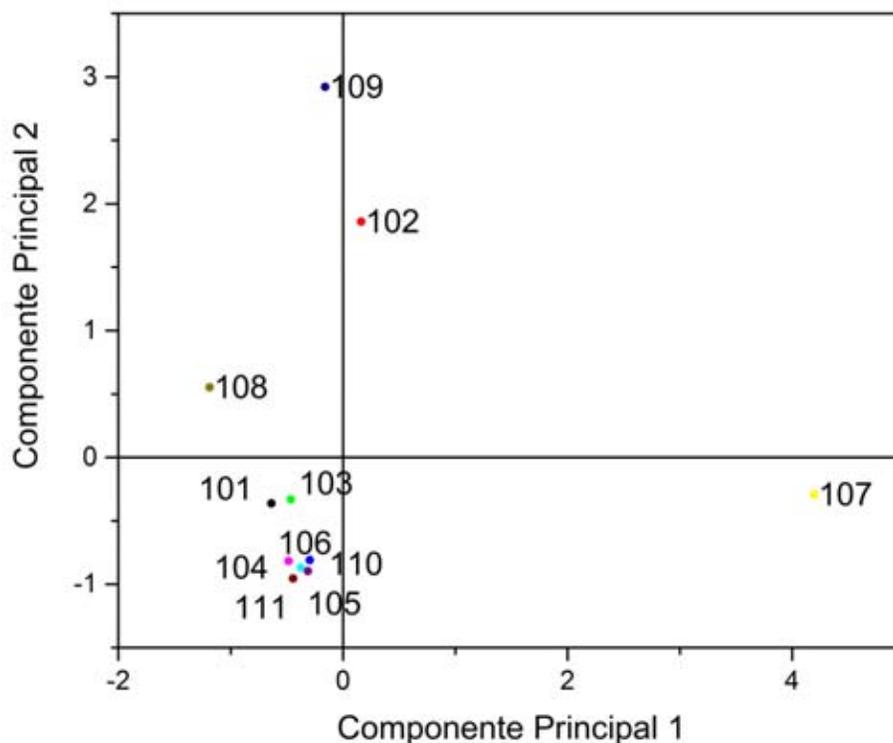


Figura 17. Dispersión de los componentes 1 y 2, se pueden notar agrupaciones.

Haciendo un gráfico de dispersión (Figura 17) de las proyecciones de los componentes 1 y 2 se puede ver que el sitio arqueológico de Ranas (108) se desprende y queda aislado. El suelo tiene una concentración de Hg alta (119 mg/kg); la fracción disponible es del 2% y las fracciones 5 y 6 constituyen el 97% (Tabla 9). Su comportamiento ligeramente distinto al resto de las muestras se podría relacionar con actividades prehispánicas. De acuerdo a especialistas (Mejía-Pérez-Campos, 2009) el sitio arqueológico era el lugar donde se

manejaba el cinabrio como colorante, y que después de haber sido abandonado ha permanecido sin cambios durante aproximadamente 500 años. Probablemente la conjunción de estos factores ha hecho que el sitio 108 quede aislado del resto de las muestras y, como consecuencia, tenga un fraccionamiento distinto al resto de los sitios.

También en la Figura 17 se puede apreciar el agrupamiento de, los suelos de La Maravilla, Santo Entierro, Mesa del Platanito, La Zahuda y Agua de Venado (101, 104, 106, 110 y 111 respectivamente), así como los terreros de Santa Rita (103 y 105), en valores negativos del componente 1 y el componente 2; que indicaría que son similares en su fraccionamiento, ya sea por sus contenidos de mercurio disponible, o por las bajas concentraciones de mercurio.

VII. CONCLUSIONES

- El fraccionamiento secuencial es un reflejo de la reactividad de los distintos componentes del suelo, dicha reactividad está influenciada por las propiedades físicas y químicas de cada muestra. Las extracciones selectivas no pueden identificar especies específicas; sin embargo, proveen información sobre el comportamiento biogeoquímico de algunos compuestos de Hg bajo ciertas condiciones que se presentan en el suelo.
- La fracción 1 y 2 representan el Hg móvil, el resto de las fracciones expresan el mercurio inmóvil.
- La F1 (fracción soluble) representa menos del 1% de la concentración total de Hg para todos los sitios muestreados; incluso, en 9 de las 11 muestras se encontraron concentraciones menores al límite de detección, lo cual no representa un aporte significativo a la fracción disponible.
- La F2 (fracción intercambiable) representa más del 90% de la concentración de Hg en la fracción disponible (con excepción de los sitios 110 y 111 donde la concentración es menor al límite de detección) y menos del 20% de la concentración total. Lo que sugiere, que la movilidad del Hg está dada por la cantidad de Hg intercambiable, la cual tiene como concentración máxima la muestra de terrero La Maravilla (102) (7.22 mg/kg) y se podría interpretar como una baja movilidad comparada con las concentraciones totales de Hg.
- Las fracciones 3, 4, 5 y 6 contienen más del 80% del Hg total lo que indica una baja disponibilidad para los seres vivos. Se destaca que la fracción 5 (sulfuros) se encuentra con mayor abundancia en los suelos analizados y se puede asumir como normal debido a que el origen principal del mercurio es el HgS.
- De acuerdo a las gráficas que se presentaron se encontró que, en algunos casos las características de los suelos y terreros tienen una relación con las fracciones; como el caso del CaCO_3 que se relaciona con el Hg inmóvil y la arcilla y la materia orgánica con el Hg móvil.

- Se requiere más información para explicar la movilidad del mercurio con las propiedades del suelo medidas, ya que no se encontró suficiente evidencia estadística para relacionar las fracciones del suelo con sus características, sin embargo algunos patrones, como el contenido de carbono orgánico y el CaCO_3 relacionados con el mercurio inmóvil, pueden servir en un futuro.
- El análisis de componentes principales reunió los sitios en 4 grupos con ciertas similitudes, se asociaron los suelos agrícolas en un grupo, el sitio arqueológico Ranas en otro grupo, los terreros La Maravilla y El Otatal en otro y, finalmente el terrero de Azogues. Esta agrupación se da con base en la información de las concentraciones de mercurio en las fracciones cuantificadas.
- La medición de las propiedades del suelo y el análisis de componentes principales distinguieron diferencias entre las muestras de terrero y suelo de acuerdo a las mediciones del contenido de arcilla y el contenido de carbonato de calcio.
- EL análisis de componentes principales distinguió diferencias en las fracciones sulfurada y residual, encontrando que, en los terreros son concentraciones similares y en los suelos predominan las fracciones de sulfuros.

Recomendaciones

La metodología de extracción secuencial es un método práctico para conocer la distribución del mercurio en el suelo, ya que puede ser aplicada en laboratorios sin mucho equipamiento pero que provee mucha información. Dicha información podría ampliarse utilizando métodos instrumentales para corroborar la presencia de ciertas especies en las distintas fracciones, así como incorporando estudios mineralógicos para conocer el estado de mineralización en que se encuentra el mercurio y los distintos ligandos que pudieran estar presentes.

En la metodología de campo se sugiere ampliar el muestreo y analizar toda la cuenca, lo cual permitiría conocer la distribución de la fracción disponible en la región así como la movilidad del mercurio en toda la zona.

Cuantificar las relaciones cinéticas con muestreos en diferentes épocas del año ayudaría a formular mecanismos de transformación del mercurio en el suelo y así mismo podría tener implicaciones directas en el manejo de sitios contaminados y en residuos de mina.

VIII. Bibliografía

Almås, A. R., Lombnaes, P., Sogn, T. A. & Mulder, J., 2006. Speciation of Cd and Zn in contaminated soils assessed by DGT-DIFS, and WHAM/Model VI in relation to uptake by spinach and ryegrass. *Chemosphere*, 62:1647-1655.

Almeida, M.D.; Lacerda, L.D., Bastos, W.R., Herrmann, J.C., 2005. Mercury loss from soils following conversion from forest to pasture in Rondonia, Western Amazon, Brazil. *Environmental Pollution* 137:179-186.

Amirbahman, A., Reid, A.L., Haines, T.A., Kahl, J.S., Arnold, C., 2002. Association of methylmercury with dissolved humic acids. *Environmental Science and Technology*, 36(4):690-695.

Ascar, L., Ahumada, I. & Richter, P., 2008. Influence of redox potential (Eh) on the availability of arsenic in soils and soils amended with biosolid. *Chemosphere*, 72:1548-1552.

Babiarz, C. L., J.P., Hurley, S. R., Hoffman, W. A., Andren, M.M., Shafer, D.E., Armstrong, 2001. Partitioning of Total Mercury and Methylmercury to the Colloidal Phase in Freshwaters. *Environmental Science Technology*, 35(24):4773-4782.

Bash, J. O., Bresnahan, P. & Miller, D. R., 2007. Dynamic surface interchange of mercury: a review and compartmentalized modeling framework. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 46:1606-1618.

Biester, H., Gozar, M., Müller, G., 1999. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration* 65:195–204.

Biester, H., Müller, G., Schöler, H.F., 2002. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *The Science of the Total Environment* 284:191–234.

Bloom, N. S., Preus, E., Katon, J. & Hiltner, M., 2003. Selective extraction to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*, 479:233-248.

Brown Jr., G. E., Foster, A. L. & Ostergren, J. D., 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96:3388-3395.

Bradl, H.B., 2005. Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation. Elsevier Academic Press, Amsterdam. 269 pp.

Cala, V. & Kunimine, Y., 2003. Distribución de plomo en suelos contaminados en el entorno de una planta de de reciclaje de baterías ácidas. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 19(3):109-115.

CRM, 1992. *Geological-mining monograph of the state of Queretaro*, México, D.F.: Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, Subsecretaría de Minas e Industria Básica, p. 108.

Domènech, X. & Peral, J., 2006. *Química ambiental de sistemas terrestres*. Madrid: Reverte.

Desauziers, V., Castre, N., and Le Cloirec, P., 1997. Sorption of methylmercury by clays and mineral oxides. *Environmental Technology*, 18:1009-1018.

EHC 101, 1990. *Methylmercury*.

[En línea]

Disponible en: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc101.htm>

[Último acceso: 4 Febrero 2014].

Environment Canada, 2013. *Environment Canada-Pollution and Waste-Biogeochemistry*.

[En línea]

Disponible en: <http://www.ec.gc.ca/mercure-mercury/>

[Último acceso: 20 Enero 2013].

EPA SW 846, 2007. *Method 7471B: Mercury in Solid or Semisolid Waste (Manual Cold-Vapor Technique)*. EUA: Environmental Protection Agency, p. 11.

EPA, 1997. *Mercury Study Report to Congress; Volume V: Health Effects of Mercury and Mercury Compounds*, USA: Environmental Protection Agency, p. 340.

Español-Cano, S., 2001. *Toxicología del mercurio. Actuaciones preventivas en sanidad laboral y ambiental*, Lima: Jornada Internacional sobre el impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica.

Galvao, L. & Corey, G., 1987. *Mercurio, Serie Vigilancia 7*, México D.F.: Organización Mundial de la Salud.

Gaona-Martínez, X., 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 Doctorado], Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona.

García, E., 1998. *Climas Escala 1:100000*. México, D.F.: Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad.

García-Sánchez, A., Murciegob, A., Álvarez-Ayuso, E., Santa Regina, I., Rodríguez-González, M. A., 2009. Mercury in soils and plants in an abandoned cinnabar mining area (SW Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 168:1319-1324.

Gavilán-García, I., Santos-Santos, E., Tovar-Gálvez, L.R., Gavilán-García, A., Suárez, S., Olmos, J., 2008. Mercury speciation in contaminated soils from old mining activities in Mexico using a chemical selective extraction. *Journal of Mexican Chemical Society*, 52(4):263-271.

Gomez-Ariza, J., Giráldez, I., Sánchez-Rodas, D. & Morales, E., 2000. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Analytica Chimica Acta*, 414:151-164.

Guedron, S., Grangeon, S., Lanson, B. & Grimaldi, M., 2009. Mercury speciation in a tropical soil association; Consequence of gold mining on Hg distribution in French Guiana. *Geoderma*, 153:331-346.

Gustin, M.S., Coolbaugh, M.F., Engle, M.A., Fitzgerald, B.C., Keislar, R.E., Lindberg, S.E., Nacht, D.M., Quashnick, J., Rytuba, J.J., Sladek, C., Zhang, H., Zehner, R.E., 2003. Atmospheric mercury emission from mine wastes and surrounding geologically enriched terrains. *Environmental Geology*, 43:339-351.

Hernández-Silva G., 2009. *Mercurio: impacto en el hombre y la naturaleza, al sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México*. Centro de Geociencias, campus UNAM-Juriquilla, Querétaro. México. pp. 126.

INEGI, 1975. *Carta edafológica San Joaquín (F14-C58) a escala 1:50,000*. México, D.F.: Instituto Nacional de Estadística y Geografía.

INIFAP-CONABIO, 1995. *Edafología Escala 1:250000*. México, D.F.

IUSS, 2007. Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos No. 103. *Base Referencial Mundial del Recurso Suelo*, p. 117.

Jing, Y., He, Z. & Yang, X., 2007. Effects of pH, organic acids and competitive cations on mercury desorption in soils. *Chemosphere*, 69:1662-1669.

Johnson, D.W., Benescha, J.A., Gustina, M.S., Schorranb, D.S., Lindberg, S.E., Coleman, J.S., 2003. Experimental evidence against diffusion control of Hg evasion from soils. *The Science of the Total Environment*, 304:175-184.

Keller, C. & Védy, J. C., 1994. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *Journal of Environmental Quality*, 23:987-999.

Krabbenhoft, D., Branfireun, B. & Heyes, A., 2005. Biogeochemical cycles affecting the speciation, fate and transport of mercury in the environment. En: M. Parsons & J. Percival, edits. *Mercury: sources, measurements, cycles and effects*. Halifax: Mineralogical Association of Canada, pp. 139-156.

Krauss, M., Wolfgang, W., Kobza, J. & Zech, W., 2002. Predicting heavy metal transfer from soil to plant: potential use of Freundlich-type functions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 165:3-8.

Kump, L. R., Kastings, J. F. & Crane, R. G., 2009. *The Earth System*. New Jersey: Prentice-Hall.

Lacerda, L. D. & Salomons, W., 1998. *Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb?*. Primera ed. Berlín: Springer, pp.146.

Langenscheidt, A., 2006. La minería en la Sierra Gorda de Querétaro. *Arqueología Mexicana*, 13(77):46-53.

Lee, S-Z; Chang, L., Chen, C-M, Tsai, Y.I., Liu, M-C., 2001. Predicting soil-water partition coefficients for Hg(II) from soil properties. *Water Science and Technology*, 43(2):187-196.

Lin, C. J. & Pehkonen, S. O., 1999. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmospheric Environment*, 33:2067-2079.

Lindberg, S.; Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., Seigneur, C., 2005. A Synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition. *Ambio*, 36(1):pp. 19-32.

Loredo, J.; Ordóñez, A.; Gallego, J.R.; Baldo, C.; García-Iglesias, J., 1999. Geochemical characterization of mercury mining spoil heaps in the area of Mieres (Asturias, northern Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 67: 377-390.

Martínez-Reyes, J., Mitre-Salazar, L., Hernández-Silva, G. & Hinojo-Alonso, N., 2009. La mineralización de mercurio (Hg) en la Sierra Gorda, región de San Joaquín, Qro., México. Marco Geológico. En: G. Hernández-Silva, ed. *En: Mercurio: impacto en el hombre y la*

naturaleza, al sur de la Sierra Gorda de Qro. México. Querétaro: Centro de Geociencias, UNAM-Juriquilla, pp. 5-15.

Martínez-Trinidad, S., 2013. *Comportamiento del mercurio total en los sistemas terrestres del distrito minero de San Joaquín, Qro. Aplicación de modelos geoestadísticos y de regresión con árboles de decisión*. [Tesis de Doctorado], Juriquilla, Qro.: Universidad Nacional Autónoma de México.

Martínez, Y. & Rivero, C., 2005. Evaluación de diferentes métodos para determinar las fracciones de metales pesados presentes en el suelo. *Revista de Ingeniería UC*, 12(3):14-20.

Mejía, Pérez-Campos, E., 2005. La arqueología de la Sierra Gorda de Querétaro: una revisión. *Estudios antropológicos de los pueblos otomíes y chichimecas de Querétaro*. Ed. Centro INAH Querétaro, p.146-160

Merck, 2001. *The Merck Index*. 13a ed. New York: John Wiley & Sons.

Molina, J. A., Oyarzun, R., Esbrí, J. M. & Higuera, P., 2006. Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district, Spain: one of the most contaminated sites on Earth. *Environmental Geochemistry and Health*, 28(5):487-498.

Navarro, A.; Cardellach, E., Corbella, M., 2009. Mercury mobility in mine waste from Hg-mining areas in Almería, Andalusia (SE Spain). *Journal of Geochemical Exploration* 101:236-246

Navarro-García, R., 2009. *Estudio de los suelos contaminados con mercurio del estado de Querétaro, sus especies y ensayos de biodisponibilidad*. [Tesis de Licenciatura], México, D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México.

NOM,-021, 2000. Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, *Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis*. México: Diario Oficial de la Federación, pp. 85.

NOM-147, 2004. *NORMA Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio*. México: Diario Oficial de la Federación, pp. 69.

NOM-157, 2009. *NORMA Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT -2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros..* México: Diario Oficial de la Federación, pp. 27.

Olmos-Espejel, J., 2006. *Estudio de los métodos de especiación química secuencial de mercurio en jales de minería*. [Tesis de Licenciatura], México, D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México.

Pacyna, J. & Pacyna, E., 2005. Anthropogenic sources and global inventory of mercury emissions. En: M. Parsons & J. Percival, edits. *Mercury: Sources, Measurements, Cycles, and Effects*. Halifax: Mineralogical Association of Canada.

Palacio, J.L., Bocco, G., Velásquez, A., Mas, J.F., Takaki, F., Victoria, A., Luna, L., Gómez, G., López, J., Palma, M., Trejo, I., Peralta, A., Prado, J., Rodríguez, A., Mayorga, R., González, F., 2000. La condición actual de los recursos forestales en México: resultados del inventario forestal nacional 2000. *Boletín del Instituto de Geografía*, 43:183-203.

Parsons, M. B. & Percival, J. B., 2005. A Brief History of Mercury and its Environmental Impact. En: M. B. Parsons & J. B. Percival, edits. *Mercury: Sources, Measurements, Cycles, and Effects*. Halifax: Mineralogical Association of Canada.

Patra, M. & Sharma, A., 2000. Mercury Toxicity in Plants. *The Botanical Review*, 66(3):379-422.

Pirrone, N., Cinnerella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Murkherjee, A.B., Stracher, G.B., Streets, D.G., Telmer, K., 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from the antropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10:5951-5964.

Pirrone, N. & Mahaffey, K., 2005. *Dynamics of mercury pollution on regional and global scales: Atmospheric processes and human exposures around the world*. New York: Springer.

PNUMA, 2005. *Evaluación Mundial Sobre el Mercurio*, Ginebra: Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, pp. 389.

Ramos-Arroyo, Y.R., Siebe-Grabach, C.D., 2006. Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el distrito de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23: 54-74.

Rea, A. W., Lindberg, S. E., Scherbatskoy, T. & Keeler, G. J., 2002. Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixed-hardwood forests. *Water, Air, and Soil Pollution*, 133:49-67.

Remy, S., Prudent, P. & Probst, J., 2006. Mercury speciation in soils of the industrialized Thur River catchment (Alsace, France). *Applied Geochemistry*, 21:1855-1867.

Rieuwerts, J., Ashmore, M., Farago, M. & Thornton, I., 2006. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Science of Total Environment*, 366:864-875.

Rodrigues, S.M., Henriques, B., Ferrera da Silva, E., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Römken, P.F.A.M., 2010. Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I- The role of key soil properties in the variation of contaminants reactivity. *Chemosphere*, 81:1549-1559.

Rodrigues, S., Pereira, E., Duarte, A. & Römken, P., 2012. Derivation of soil plant transfer functions for metals and metalloids: impact of contaminant's availability. *Plant and Soil*, 1:329-341.

Rodríguez-Galeotti, E., 2006. La minería del mercurio. *Boletín de Mineralogía*, 17:29-36.

Sánchez, D.M., Quejido, A.J., Fernández, M., Hernández, C., Schmid, T., Millán, R., González, M., Aldea, M., Martín, R., Morante, R., 2005. Mercury and trace element fractionation in Almaden soils by application of different sequential extraction procedures. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381:1507-1513.

Sauvé, S., Hendershot, W. & Allen, H. E., 2000. Solid-Solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science & Technology*, 34(7):1125-1131.

Schöndorf, T., Egli, M. & Biester, 1999. Distribution, bioavailability and speciation of mercury in contaminated soil and groundwater of a former wood impregnation plant. En: R. Ebinghaus, y otros eds. *Mercury contaminated sites*. Berlín: Springer, pp. 181-206.

Schroeder, W. & Munthe, J., 1998. Atmospheric Mercury - an overview. *Atmospheric Environment*, 32(5):809-822.

SGM, 2011. *Panorama minero del estado de Querétaro*, México, D.F.: Servicio Geológico Mexicano y la Coordinación General de Minería, pp. 51.

Skylberg, U., 2012. Chemical Speciation of Mercury in Soil and Sediment. En: G. Liu, Y. Cai & N. O'Driscoll, eds. *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*. New Jersey: Wiley, pp. 219-258.

Skylberg, U., Xia, K., Bloom, P.R., Nater, E.A., Bleam, W.F., 2000. Binding of Mercury (II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects. *Journal of Environmental Quality*, 29(3):855-865.

Stratton, W., Linberg, S. & Perry, P., 2001. Atmospheric mercury speciation; Laboratory and field evaluation of a mist chamber method for measuring reactive gaseous mercury. *Environmental Science Technology*, 35(1):170-171.

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

Tokalioglu, S., Kartal, S. & Gültekin, A., 2006. Investigation of heavy-metal uptake by vegetables growing in contaminated soils using the modified BCR sequential extraction method. *International Journal of Environmental Analytic Chemistry*, 86(6):417-430.

USDA, 1954. Methods for Soil Characterization. En: L. Richards, ed. *Agricultural Handbook No. 60, Saline and Alkali Soils*. Washington D.C.: United States Department of Agriculture, pp. 83-126.

Wallschläger, D., Desai, M.V.M., Spengler, M., Windmüller, C.C., Wilken, R.D., 1998. Mercury speciation in foodplain soils and sediments along a contaminated river transect. *Journal of Environmental Quality*, 27:1044-1054.

Wright, D. A. & Welbourn, P., 2002. *Environmental toxicology*. Primera ed. Cambridge: Cambridge University Press, pp. 630.

Yarto-Ramírez, M., Gavilán-García, A. & Castro-Díaz, J., 2004. La contaminación por mercurio en México. *Gaceta Ecológica*, 72:21-34.

Yin, Y., Allen, H. & Huang, C., 1997. Interactions of Hg(II) with soil-derived humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 341:73-82.

Yin, Y., Allen, H., Huang, C. & Sanders, P., 1997. Adsorption/Desorption isotherms of Hg(II) by soil. *Soil Science*, 162(1):35-45.

Anexo I. Análisis de Componentes Principales

Análisis factorial

Estadísticos descriptivos

	Media	Desviación estándar	N de análisis
F1	.00884718	.015539476	11
F2	1.57393555	2.460038309	11
F3	.41824127	.859816355	11
F4	.01425582	.031367455	11
F5	184.51809809	312.167066925	11
F6	291.33610909	777.599422333	11

Matriz de correlaciones^a

		F1	F2	F3	F4	F5	F6
Correlación	F1	1.000	.414	.565	-.122	.152	.009
	F2	.414	1.000	-.204	.060	.003	-.165
	F3	.565	-.204	1.000	.347	-.045	-.065
	F4	-.122	.060	.347	1.000	-.120	-.152
	F5	.152	.003	-.045	-.120	1.000	.978
	F6	.009	-.165	-.065	-.152	.978	1.000
Sig. (unilateral)	F1		.103	.035	.361	.328	.490
	F2	.103		.274	.431	.496	.314
	F3	.035	.274		.148	.447	.425
	F4	.361	.431	.148		.362	.328
	F5	.328	.496	.447	.362		.000
	F6	.490	.314	.425	.328	.000	

a. Determinante = .001

Prueba de KMO y Bartlett

Medida Kaiser-Meyer-Olkin de adecuación de muestreo		.219
Prueba de esfericidad de Bartlett	Aprox. Chi-cuadrado	51.005
	gl	15
	Sig.	.000

Comunalidades

	Inicial	Extracción
F1	1.000	.913
F2	1.000	.764
F3	1.000	.932
F4	1.000	.423
F5	1.000	.967
F6	1.000	.986

Método de extracción: análisis de componentes principales.

Varianza total explicada

Componente	Autovalores iniciales			Sumas de extracción de cargas al cuadrado		
	Total	% de varianza	% acumulado	Total	% de varianza	% acumulado
1	2.046	34.099	34.099	2.046	34.099	34.099
2	1.649	27.489	61.588	1.649	27.489	61.588
3	1.289	21.485	83.073	1.289	21.485	83.073
4	.933	15.555	98.628			
5	.080	1.330	99.958			
6	.003	.042	100.000			

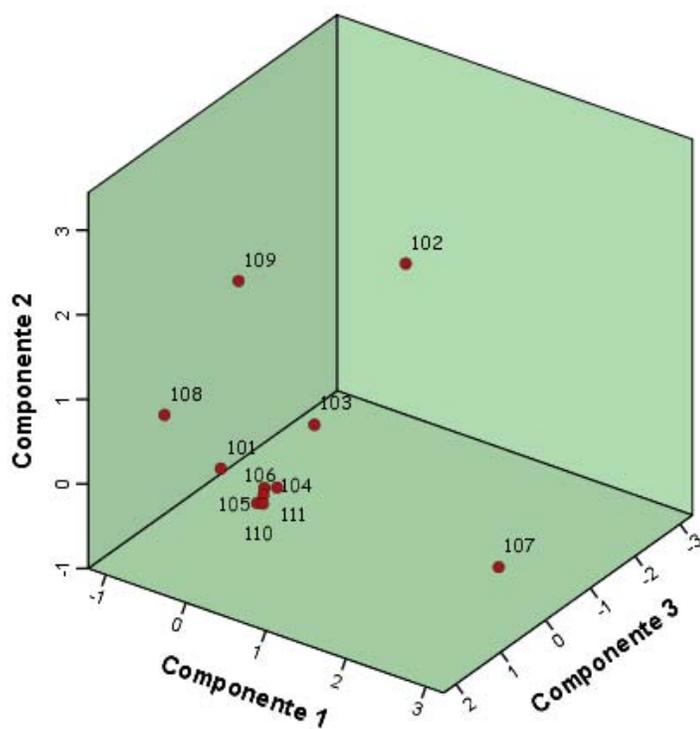
Método de extracción: análisis de componentes principales.

Matriz de componente^a

	Componente		
	1	2	3
F1	.056	.901	-.314
F2	-.117	.340	-.797
F3	-.156	.795	.524
F4	-.319	.249	.509
F5	.969	.164	.026
F6	.982	.035	.146

Método de extracción: análisis de componentes principales.

a. 3 componentes extraídos.



Anexo II. Análisis de Hg por CVAAS

101			a				b				Media
			Conc. (mg/L)	V mL	Peso w		Conc. mg/Kg	Conc. (mg/L)	V mL	Peso	Conc. mg/Kg
Solubles	F1	0.0014	25	5.0109		0.0075	0.0009	25	5.0099	0.0045	0.0060
Intercambiables	F2	0.0009	25	5.0109		0.0045	0.0412	25	5.0099	0.2054	0.1049
Fuertemente enlazadas (Fe, Mn, MO)	F3	0.1122	25	5.0109		0.5602	0.1071	25	5.0099	0.5345	0.5473
Hg-Orgánico	F4	0.0048	25	5.0109		0.0241	0.0076	25	5.0099	0.0379	0.0310
Sulfurados	F5										37.7733
Residual	R1	0.0329	25	0.5094	1.6162	1.6162	0.0329	25	0.5094	1.6162	1.6162
	R2	0.0329	25	0.5094	1.6162	1.6162	0.0329	25	0.5094	1.6162	1.6162
Total	T1	0.8495	25	0.5000	42.4792	42.4792	0.7629	25	0.5062	37.6783	37.6783
	T2	0.8495	25	0.5000	42.4792	42.4792	0.7629	25	0.5062	37.6783	37.6783

102			a				b				Media
			Conc. (mg/L)	V mL	Peso w		Conc. mg/Kg	Conc. (mg/L)	V mL	Peso	Conc. mg/Kg
Solubles	F1	0.0061	25	5.0098		0.0305	0.0101	25	5.004	0.0503	0.0404
Intercambiables	F2	1.8814	25	5.0098		9.3887	1.0558	25	5.004	5.2748	7.3318
Fuertemente enlazadas (Fe, Mn, MO)	F3	0.0009	25	5.0098		0.0045	0.0009	25	5.004	0.0045	0.0045
Hg-Orgánico	F4	0.0009	25	5.0098		0.0045	0.0009	25	5.004	0.0045	0.0045
Sulfurados	F5										324.6201
Residual	R1	4.6880	25	0.4987	235.0097	235.0097	4.5580	25	0.551	206.8041	206.8041
	R2	4.6880	25	0.4987	235.0097	235.0097	4.5580	25	0.551	206.8041	206.8041
Total	T1	11.1909	25	0.506	552.9083	552.9083	11.1909	25	0.506	552.9083	552.9083
	T2	11.1909	25	0.506	552.9083	552.9083	11.1909	25	0.506	552.9083	552.9083

103		a					b					Media
		Conc. (mg/L)	V mL	Peso w		Conc. mg/Kg	Conc. (mg/L)	V mL	Peso		Conc. mg/Kg	(mg/Kg)
Solubles	F1	0.0009	25	5.005		0.0045	0.0009	25	5.049		0.0044	0.0045
Intercambiables	F2	1.1831	25	5.005		5.9097	0.8513	25	5.049		4.2154	5.0626
Fuertemente enlazadas (Fe, Mn, MO)	F3	0.0009	25	5.005		0.0045	0.0009	25	5.049		0.0045	0.0045
Hg-Orgánico	F4	0.0009	25	5.005		0.0045	0.0009	25	5.049		0.0044	0.0045
Sulfurados	F5											77.8479
Residual	R1	0.3262	25	0.5054	16.1358	16.1358	0.3262	25	0.5054	16.1358	16.1358	16.1358
	R2	0.3262	25	0.5054	16.1358		0.3262	25	0.5054	16.1358		
Total	T1	2.7226	25	0.6871	99.0596	99.0596	2.7226	25	0.6871	99.0596	99.0596	99.0596
	T2	2.7226	25	0.6871	99.0596		2.7226	25	0.6871	99.0596		

104		a					b					Media
		Conc. (mg/L)	V mL	Peso w		Conc. mg/Kg	Conc. (mg/L)	V mL	Peso		Conc. mg/Kg	(mg/Kg)
Solubles	F1	0.0009	25	5.0076		0.0045	0.0009	25	5.0004		0.0045	0.0045
Intercambiables	F2	0.3151	25	5.0076		1.5730	0.0682	25	5.0004		0.3408	0.9569
Fuertemente enlazadas (Fe, Mn, MO)	F3	0.0009	25	5.0076		0.0045	0.0009	25	5.0004		0.0045	0.0045
Hg-Orgánico	F4	0.0009	25	5.0076		0.0045	0.0009	25	5.0004		0.0045	0.0045
Sulfurados	F5											86.4961
Residual	R1	0.1079	25	0.5358	5.0341	5.0341	0.1079	25	0.5358	5.0341	5.0341	5.0341
	R2	0.1079	25	0.5358	5.0341		0.1079	25	0.5358	5.0341		
Total	T1	1.9303	25	0.5217	92.5005	92.5005	1.9303	25	0.5217	92.5005	92.5005	92.5005
	T2	1.9303	25	0.5217	92.5005		1.9303	25	0.5217	92.5005		

105		a				b				Media	
		Conc. (mg/L)	V mL	Peso w	Conc. mg/Kg	Conc. (mg/L)	V mL	Peso	Conc. mg/Kg	(mg/Kg)	
Solubles	F1	0.0009	25	5.002	0.0045	0.0009	25	5.0024	0.0045	0.0045	
Intercambiables	F2	0.0450	25	5.002	0.2250	0.0682	25	5.0024	0.3406	0.2828	
Fuertemente enlazadas (Fe, Mn, MO)	F3	0.0132	25	5.002	0.0660	0.0131	25	5.0024	0.0656	0.0658	
Hg-Orgánico	F4	0.0009	25	5.002	0.0045	0.0009	25	5.0024	0.0045	0.0045	
Sulfurados	F5									38.9531	
Residual	R1	0.2013	25	0.5145	9.7831	9.7831	0.2013	25	0.5145	9.7831	9.7831
	R2	0.2013	25	0.5145	9.7831	9.7831	0.2013	25	0.5145	9.7831	9.7831
Total	T1	0.9956	25	0.507	49.0937	49.0937	0.9956	25	0.507	49.0937	49.0937
	T2	0.9956	25	0.507	49.0937	49.0937	0.9956	25	0.507	49.0937	49.0937

106		a				b				Media	
		Conc. (mg/L)	V mL	Peso w	Conc. mg/Kg	Conc. (mg/L)	V mL	Peso	Conc. mg/Kg	(mg/Kg)	
Solubles	F1	0.0009	25	5.0062	0.0045	0.0009	25	5.0058	0.0045	0.0045	
Intercambiables	F2	0.2533	25	5.0062	1.2651	0.1183	25	5.0058	0.5909	0.9280	
Fuertemente enlazadas (Fe, Mn, MO)	F3	0.0112	25	5.0062	0.0560	0.0111	25	5.0058	0.0552	0.0556	
Hg-Orgánico	F4	0.0009	25	5.0062	0.0045	0.0009	25	5.0058	0.0045	0.0045	
Sulfurados	F5									3.3974	
Residual	R1	0.0092	25	0.5094	0.4511	0.4511	0.0092	25	0.5094	0.4511	0.4511
	R2	0.0092	25	0.5094	0.4511	0.4511	0.0092	25	0.5094	0.4511	0.4511
Total	T1	0.0974	25	0.5	4.8709	4.8709	0.0974	25	0.5062	4.8112	4.8112
	T2	0.0974	25	0.5	4.8709	4.8709	0.0974	25	0.5062	4.8112	4.8112

107		a					b				Media	
		Conc. (mg/L)	V mL	Peso w		Conc. mg/Kg	Conc. (mg/L)	V mL	Peso		Conc. mg/Kg	(mg/Kg)
Solubles	F1	0.0010	25	5.004		0.0049	0.0009	25	5.0054		0.0045	0.0047
Intercambiables	F2	0.0009	25	5.004		0.0045	0.0232	25	5.0054		0.1158	0.0601
Fuertemente enlazadas (Fe, Mn, MO)	F3	0.0009	25	5.004		0.0045	0.0009	25	5.0054		0.0045	0.0045
Hg-Orgánico	F4	0.0009	25	5.004		0.0045	0.0009	25	5.0054		0.0045	0.0045
Sulfurados	F5											1080.8267
Residual	R1	53.2503	25	0.5094	2613.3820	2613.3820	53.2503	25	0.5094	2613.3820	2613.3820	2613.3820
	R2	53.2503	25	0.5094	2613.3820		53.2503	25	0.5094	2613.3820		
Total	T1	74.3409	25	0.5	3717.0459	3717.0459	74.3409	25	0.5062	3671.5190	3671.5190	3694.2824
	T2	74.3409	25	0.5	3717.0459		74.3409	25	0.5062	3671.5190		

108		a					b				Media	
		Conc. (mg/L)	V mL	Peso w		Conc. mg/Kg	Conc. (mg/L)	V mL	Peso		Conc. mg/Kg	(mg/Kg)
Solubles	F1	0.0009	25	5.0058		0.0045	0.0009	25	5.0194		0.0045	0.0045
Intercambiables	F2	0.3575	25	5.0058		1.7855	0.6662	25	5.0194		3.3179	2.5517
Fuertemente enlazadas (Fe, Mn, MO)	F3	0.2252	25	5.0058		1.1245	0.1941	25	5.0194		0.9667	1.0456
Hg-Orgánico	F4	0.0144	25	5.0058		0.0718	0.0276	25	5.0194		0.1377	0.1047
Sulfurados	F5											107.0182
Residual	R1	0.1665	25	0.5094	8.1707	8.1707	0.1665	25	0.5094	8.1707	8.1707	8.1707
	R2	0.1665	25	0.5094	8.1707		0.1665	25	0.5094	8.1707		
Total	T1	2.3926	25	0.5	119.6280	119.6280	2.3926	25	0.5062	118.1628	118.1628	118.8954
	T2	2.3926	25	0.5	119.6280		2.3926	25	0.5062	118.1628		

109		a					b				Media
		Conc. (mg/L)	V mL	Peso w		Conc. mg/Kg	Conc. (mg/L)	V mL	Peso	Conc. mg/Kg	(mg/Kg)
Solubles	F1	0.0134	25	5.0066		0.0667	0.0026	25	5	0.0132	0.0400
Intercambiables	F2	0.0030	25	5.0066		0.0148	0.0114	25	5	0.0572	0.0360
Fuertemente enlazadas (Fe, Mn, MO)	F3	0.5451	25	5.0066		2.7217	0.5809	25	5	2.9045	2.8131
Hg-Orgánico	F4	0.0019	25	5.0066		0.0096	0.0027	25	5	0.0135	0.0115
Sulfurados	F5										208.4659
Residual	R1	6.4807	25	0.5094	318.0545	318.0545	6.4807	25	0.5094	318.0545	318.0545
	R2	6.4807	25	0.5094	318.0545		6.4807	25	0.5094	318.0545	
Total	T1	10.6537	25	0.5	532.6833	532.6833	10.6537	25	0.5062	526.1589	526.1589
	T2	10.6537	25	0.5	532.6833		10.6537	25	0.5062	526.1589	529.4211

110		a					b				Media
		Conc. (mg/L)	V mL	Peso w		Conc. mg/Kg	Conc. (mg/L)	V mL	Peso	Conc. mg/Kg	(mg/Kg)
Solubles	F1	0.0009	25	5.0204		0.0045	0.0009	25	5.0237	0.0045	0.0045
Intercambiables	F2	0.0009	25	5.0204		0.0045	0.0009	25	5.0237	0.0045	0.0045
Fuertemente enlazadas (Fe, Mn, MO)	F3	0.0153	25	5.0204		0.0763	0.0065	25	5.0237	0.0326	0.0544
Hg-Orgánico	F4	0.0009	25	5.0204		0.0045	0.0009	25	5.0237	0.0045	0.0045
Sulfurados	F5										63.1954
Residual	R1	0.1705	25	0.5094	8.3657	8.3657	0.1705	25	0.5094	8.3657	8.3657
	R2	0.1705	25	0.5094	8.3657		0.1705	25	0.5094	8.3657	
Total	T1	1.4414	25	0.5	72.0702	72.0702	1.4414	25	0.5062	71.1875	71.1875
	T2	1.4414	25	0.5	72.0702		1.4414	25	0.5062	71.1875	71.6289

111	a						b				Media (mg/Kg)
	Conc. (mg/L)	V mL	Peso w	Conc. mg/Kg	Conc. (mg/L)	V mL	Peso mg/Kg	Conc. (mg/L)	V mL	Conc. mg/Kg	
Solubles	0.0009	25	5.0173	0.0045	0.0009	25	5.0167	0.0045	0.0045	0.0045	0.0045
Intercambiables	0.0009	25	5.0173	0.0045	0.0009	25	5.0167	0.0045	0.0045	0.0045	0.0045
Fuertemente enlazadas (Fe, Mn, MO)	0.0029	25	5.0173	0.0143	0.0021	25	5.0167	0.0103	0.0123	0.0103	0.0123
Hg-Orgánico	0.0009	25	5.0173	0.0045	0.0009	25	5.0167	0.0045	0.0045	0.0045	0.0045
Sulfurados											1.0318
Residual	0.0612	25	0.5473	2.7972	0.0612	25	0.5473	2.7972	2.7972	2.7972	2.7972
	0.0612	25	0.5473	2.7972	0.0612	25	0.5473	2.7972	2.7972	2.7972	2.7972
T1	0.0783	25	0.5078	3.8546	0.0783	25	0.5078	3.8546	3.8546	3.8546	3.8546
T2	0.0783	25	0.5078	3.8546	0.0783	25	0.5078	3.8546	3.8546	3.8546	3.8546