

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

“ESPECIACIÓN QUÍMICA SECUENCIAL DE
MERCURIO EN SUELOS CONTAMINADOS
DEL ESTADO DE HIDALGO”

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO
PRESENTA
FERNANDO BELMONT BERNAL

MÉXICO D.F.

2008



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.

Jurado asignado:

Presidente: ELVIRA SANTOS SANTOS

Vocal: MARIA ANTONIETA DOSAL GOMEZ

Secretario: MARIA ISABEL GRACIA MORA

1er sup. GLORIA GARCIA MORA

2do sup. RICARDO FLORES HERNANDEZ

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Unidad de Gestión Ambiental, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química UNAM*

Dra. ELVIRA SANTOS SANTOS
GARCIA

M.en I. IRMA C. GAVILAN

FERNANDO BELMONT BERNAL

*Este trabajo fue realizado con el apoyo de la Dirección General de Asuntos del personal Académico mediante el proyecto PAPIIT **IN205807**

Es mejor despertar que estar dormido
y es mejor saber que preguntárselo.

BEMJAMÍN FRANKLIN

En memoria de Helio Flores Ramírez, el químico que quiero ser.
Para mi familia: Fernando Lupita y Esteban, el esfuerzo es compartido con ellos
por que no es fácil vivir conmigo.

Agradecimientos

Quiero agradecer primeramente a la Dra. Elvira Santos y a su familia por apoyarme durante mi carrera, en especial a mi mejor amigo Helio (cuate) por tantos años de amistad constante. Gracias a Lety y a Lino por un buen ejemplo.

A la intuición que la Facultad de Química de la UNAM representa.

Al Instituto Nacional de Ecología de la SEMARNAT por su apoyo técnico durante las visitas de campo y actividades de muestreo;

A la Delegación de la SEMARNAT en el Estado de Hidalgo por su apoyo técnico durante las visitas de campo y actividades de muestreo;

Al Programa de Mercurio del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) por su apoyo económico;

A mis Tíos: Bertín y Aurora, a mi prima Karina siempre te he admirado, este trabajo también es tuyo. Castor me encanta que seas de la familia.

A la Maestra Irma Gavilán por permitirme trabajar en su laboratorio y por lo mucho que aprendí en mi estadía con ella.

A la I.Q. Susana Cano por su amistad y apoyo en la realización de este trabajo.

A la I.Q. Sara Suárez por todo lo que aprendí con ella en este trabajo.

A todos los integrantes de la UGA.

Al doctor Atona, a Karlita y a toda la vet, por que de ellos aprendí que el esfuerzo tiene recompensas.

A todos los profesores que me dieron clase pues cada uno contribuyó a mi formación científica y académica.

A mis amigos: Helio, Mariano, Dany, Rodrigo, (Roris), Armando, Peter, Alice, Alfonso, Quique, Lorena Villa, Laura, Claudia, Chio, Fernanda Jiménez, Yanis, Pibe y Sophie. Verdaderos colegas y verdaderos amigos. A Rogiero y Aimeé, por brindarme su sincera amistad, pocos amigos como ustedes. A Imperio y Gerardo por el amor y la fe, Iván el amo del universo, Tino y Xuxo son el dúo dinámico. Leto sabe Rockear. Y a todos mis amigos que han estado conmigo durante mi estadía en la facultad de química.

POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU

Índice

Introducción.....	1
I. Historia de la minería en México.....	3
I.1 Explotación actual de plata.....	3
I:2 Procedimientos de extracción en la época colonial.....	3
II. Propiedades del mercurio, sus compuestos y normatividad.....	10
II.1 Propiedades físicas y químicas del mercurio	10
II.2 Mercurio como contaminante.....	11
II.3 Normatividad.....	12
III. Espectroscopia de Absorción Atómica.....	16
III.1 Espectroscopia de absorción atómica.....	16
III.2 Fundamento Teórico.....	18
IV. Revisión de los métodos de especiación.....	21
IV.1 Métodos de especiación química secuencial	21
IV.2 Definiciones.....	24
V. Desarrollo experimental	25
V.1 Metodología.....	25
V.2 Descripción del método experimental.....	30
VI. Resultados.....	34
VI.1 Cuantificación de mercurio total.....	34
VI.2 Resultados de la especiación química secuencial obtenidos por el método modificado.....	35
VI.3 Análisis de la especiación de las muestras de Hidalgo.....	37
VII Conclusiones.....	39
Bibliografía.....	40

INTRODUCCIÓN

Durante muchos años el proceso de extracción de metales preciosos como la plata y el oro en el estado de Hidalgo, involucraban una separación de las vetas minerales por métodos químicos altamente contaminantes que requería de metales como el mercurio y sales de cobre. Esta técnica fue conocida como el método de patio, utilizado por aproximadamente 254 años (de 1546 a 1800 d.C.) durante la época colonial hasta ya comenzado el siglo XIX en México. El utilizar tanto tiempo la extracción de oro y plata por amalgamación (nombre químicamente correcto del método), propone actualmente dos intereses para los residuos generados por esta industria (denominados jales), uno referente al reaprovechamiento económico de los mismos y el otro con respecto al riesgo a la salud pública, ya que el mercurio (contenido en) representaría una amenaza para poblaciones cercanas a estos residuos mineros.

Durante la última década la preocupación por estas amenazas ha aumentado a nivel internacional, motivo de esto es la consecuencia de estudios y medidas para su control. En el ámbito trilateral Estados Unidos de Norteamérica, Canadá y México, la Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte (CCA), elaboró un plan de acción para reducir la contaminación por mercurio en el norte del continente americano. En éste esfuerzo multinacional y multidisciplinario, el gobierno mexicano participó involucrando a dos instituciones: el Instituto Nacional de Ecología y la UNAM, esta última por medio de la Unidad de Gestión Ambiental de la Fac. de Química, para aplicar una metodología modificada de especiación química, la cual permite identificar especies químicas de elementos, en éste caso de mercurio.

Se han efectuado varias investigaciones sobre la contaminación por metales pesados en diferentes estados de la República, pero no fue sino hasta este proyecto (en el año 2006) que en el estado de Zacatecas, se realizó un estudio de especiación de mercurio con resultados satisfactorios, que permitiera determinar el nivel de riesgo en la zona poblada cercana a los puntos de estudio.

El objetivo de éste trabajo es aplicar la metodología de especiación química secuencial en el estudio de los suelos contaminados con jales en el estado de Hidalgo. Se considera que los resultados de este trabajo permitirán determinar los riesgos a la salud y al ambiente de la población en la zona, lo que apoyará a las autoridades correspondientes a tomar decisiones de remediación adecuada en caso de necesitarlas, así como para dar cumplimiento a los acuerdos internacionales suscritos por el gobierno mexicano en materia de contaminantes tóxicos y persistentes de atención prioritaria considerados dentro del marco de la CCA y de la Convención de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes.

El presente trabajo consta de ocho capítulos:

En el capítulo I se aborda la historia de la minería en México, en el capítulo II las propiedades del mercurio y sus compuestos, en el capítulo III la técnica de absorción atómica, en el capítulo IV una revisión de los métodos de

especiación, en el capítulo V el desarrollo experimental, en el capítulo VI resultados, en el capítulo VII conclusiones y en el capítulo VIII bibliografía.

CAPITULO I

HISTORIA DE LA MINERÍA EN MÉXICO

I.1 Explotación actual de plata ⁽³⁾

La plata ha sido uno de los principales metales preciosos explotados por la industria minera mexicana, la veta de la plata se encuentra principalmente en la forma de tres minerales: argentita (Ag_2S), rubí brillante de plata (Ag_3AsS_3) y pirargirita (Ag_3SbS_3). La plata también se extrae en forma secundaria de minerales residuales de cobre, cobre-níquel, oro y plomo.

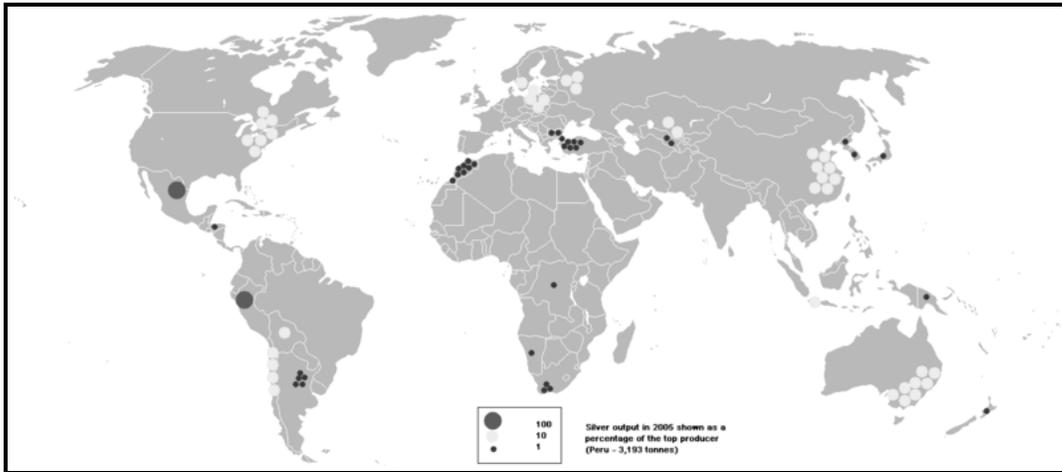


Figura I.1 Principales productores de plata en el mundo: México y Perú

I.2 Procedimientos de extracción en la época colonial⁽¹⁻⁶⁾

Para la explotación de las vetas mineras, en la época colonial se empleaban diferentes métodos de extracción que involucraban, trabajo manual y uso de maquinaria primitiva movida por molinos de fuerza hidráulica. En ese tiempo se introdujo la implementación de la metalurgia que permitió una mayor explotación de las vetas, aunque la eficiencia de la extracción no aumentaría significativamente sino hasta el siglo XX con la extracción por cianuración.

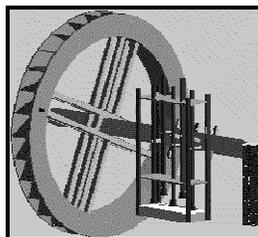


Figura I.2 Molino de fuerza hidráulica

En la refinación de los minerales (separar la plata de las impurezas) se empleaban fundamentalmente dos métodos de purificación:

- a) Método de fundición
- b) Método de amalgamación (que se realizó en distintas modalidades)
- c) Método de caso y cocimiento
- d) Método del barón Ignaz von Börn o de *Beneficio de Börn*

a) Método de fundición

Este método fue utilizado en el siglo XVI por los principales reales mineros argentíferos de la América española para separar la plata de la ganga, fue empleada por los indígenas del altiplano, fundían la veta del mineral triturado agregando óxido de plomo. Empleaban hornos de fundición (guairas), de barro o piedra, a los que se colocaba en la cima de una montaña, al aire libre. Estaban provistos de agujeros por los que el cortante viento nocturno penetraba, atizando el fuego.

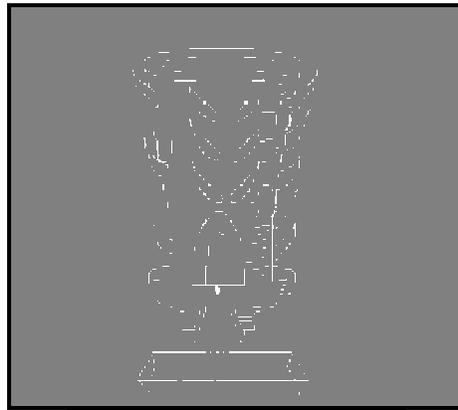


Figura I.3 Dibujo del horno de fundición

La plata pura se separaba por el flotación, basado en un principio físico. El metal obtenido en estos hornos de tiro pasaba a otras fundiciones hasta obtener plata de una mayor refinación y calidad. El proceso duraba aproximadamente 24 horas, por lo que se obtenía el metal con gran rapidez.

Dentro de las ventajas e inconvenientes del método de fundición podemos mencionar lo siguiente:

• Ventajas del Método de Fundición:

- Requería una infraestructura muy reducida.
- Requería de un capital inicial casi nulo.
- Permitía eludir con facilidad las obligaciones fiscales (tributo del Quinto Real).

• Inconvenientes del Método de Fundición:

- Alto consumo de combustible vegetal para calentar los rudimentarios hornos.
- Un real minero que utilizara este procedimiento deforestaba rápidamente el entorno.
- Una vez deforestado el lugar tenía que traer la leña para los hornos a veces desde grandes distancias.
- Ineficiente ya que el rendimiento de plata era reducido.

b) Método de amalgamación o de “Beneficio de Patio”

Es de destacar que si bien los yacimientos americanos eran muy ricos, tenían una baja calidad, es decir que de cada metro cúbico de tierra extraída se obtenía una escasa cantidad de plata pura. Con la técnica de producción del rudimentario proceso de fundición jamás se habría extraído la plata que se llegó a obtener de los yacimientos americanos, por lo que se generó la necesidad de un método de extracción más eficiente. A mediados del siglo XVI y en respuesta a esta nueva necesidad, apareció un novedoso sistema que revolucionaría la minería de la plata a nivel mundial, y por ende, en América, el cual fue denominado “amalgamación”. Los desechos eran depositados en grandes pilas o montones, para permanecer sin tratamiento o como material de relleno.

El sevillano Bartolomé de Medina (1497-1585), descubrió el proceso de amalgamación, que permitió extraer una mayor proporción de plata del mineral, y resulto rentable para la explotación de antiguos pozos o vetas antes considerados improductivos. El método fue introducido en Pachuca, Hidalgo a mediados del siglo XVI (alrededor de 1550).

El proceso se basaba en la capacidad del mercurio (azogue) de amalgamarse con otros metales como la plata y el oro y constituyó una verdadera revolución en la industria minera hispanoamericana de estos metales. La base de este procedimiento está en la química del mercurio, que era mezclado con mineral de plata molida y depositado por unos dos meses en grandes patios. Esta mezcla o se lavaba y fundía permitiendo obtener una plata mas pura; parte del mercurio se recuperaba para ser utilizado nuevamente.

El método de amalgamación para la obtención de la plata se desarrollaba según las siguientes fases:

ETAPA	DESCRIPCIÓN
Molido	Mediante el empleo de molinos hidráulicos, se pulverizaba el mineral de plata extraído de la mina.
Incorporo	La mena mineral molida (harina) se llevaba a un gran espacio abierto pavimentado (patio o incorporadero) donde

	<p>se le añadía agua, sal común, sales de cobre y azogue (mercurio), hasta conseguir una pasta uniforme (torta), hecho que se aceleraba andando encima de ella al mismo tiempo que se removía con palas (repaso).</p> <p>Cuando el especialista (azoguero) consideraba que el mercurio había incorporado la mayor cantidad de plata, se procedía al lavado de la torta. El proceso denominado incorporo se alargaba hasta tres meses según las condiciones del mineral y el clima)</p>
Lavado	El lavado de la torta se realizaba en grandes recipientes con palas giratorias para separar la lama (tierra e impurezas) de la pella (masa de azogue y plata), es decir separar los elementos no metálicos de la amalgama.
Filtración	La pella (producto semilíquido) era entonces introducida en bolsas de lona para separar la fase líquida de la sólida en la que estaba la amalgama. Lo que quedaba era una masa sólida (piña).
Calentamiento	La masa sólida (piña) se calentaba debajo de una campana (capellina) para que el mercurio se vaporizara y se recuperara por enfriamiento
Fundición	La plata pura que quedaba se fundía para convertirla en barras iguales de ciertas dimensiones.

Tabla I.1 Método de amalgamación y su descripción.

El mercurio que empleaban los mineros adquirió gran importancia para la economía de la corona y fue objeto de monopolio por parte del gobierno español. Durante el periodo colonial se obtenía de las minas de Almadén, en la península Ibérica, destinado exclusivamente a las minas de plata de Nueva España.

Dentro de las ventajas e inconvenientes del método de amalgamación podemos mencionar lo siguiente:

• Ventajas del Método de Amalgamación

- Ahorro de combustible
- Mayor rendimiento en comparación a la fundición.

• Inconvenientes del Método de Amalgamación

- Proceso complejo y caro que implicaba un conocimiento técnico preciso, así como la presencia de múltiples especialistas y la reunión de una variedad de productos y un capital inicial importante para la época y las condiciones crediticias existentes.
- Proceso largo: duraba de dos semanas a dos meses, según las condiciones ambientales.

- Precisaba del suministro de azogue (que era un monopolio real). A través del consumo de azogue, el Gobierno deducía indirectamente la cantidad de plata obtenida y por tanto era más difícil eludir el pago del impuesto Quinto Real.

El beneficio de patio se aplicó durante más de 250 años y de una manera similar a la establecida por Bartolomé de Medina, durante este tiempo se le introdujeron pequeñas modificaciones no significativas.

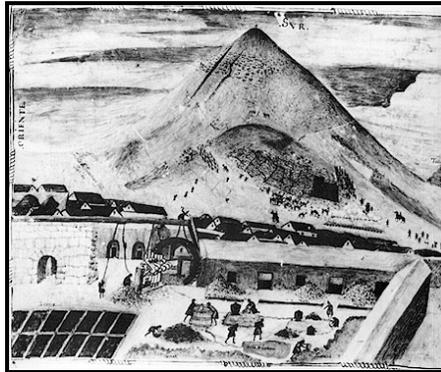


Figura I.4 Hacienda de beneficio

Si bien este método permaneció vigente hasta mediados del siglo XIX, por su alto costo y complejidad técnica fue usado únicamente por las grandes empresas mineras. Mientras tanto, el sistema de fundición lo empleaban los particulares como una actividad transitoria o complementaria.

Así describe el virrey Mendoza, Marqués de Montesclaros, el trabajo de la plata y el azogue en Potosí a comienzos del siglo XVII

“Tienen estas minas sus escalas o caminos desde la superficie a la profundidad, i por allí suben los indios las piedras en hombros, del metal que otros compañeros han despegado a punta de barreta, en cotamas, que son costales de pellejos a modo de zurrone; i en llegando arriba, ponen la carga que sacan de una vez en montones diferentes: a cada uno de éstos llaman mita, i al lugar donde los van asentando, cancha. De estas canchas se lleva el metal a los ingenios, cargado en carneros de la tierra. Ingenios son ciertas máquinas de madera cuyas ruedas, llevadas de golpe del agua, levantan unos mazos grandes, que por su orden vuelven a caer sobre el metal i le muelen hasta hacerle polvo; este polvo o harinas se van poniendo en hoyos cuadrados que llaman cajones, allí les echan azogue i otras mezclas convenientes para que de la lei, esto es despliegue la plata, i aquella piedra o tierra con que nació incorporada; i para conseguirlo mas brevemente se ayudan del fuego i calor que les encaminan por ciertos buitrones, aunque ya se tiene por mejor valerse del sol; i cuando por las pruebas conocen que tiene estado, lo echan en unas tinas como medias pipas, i allí lo van lavando dentro de la tina a fuerza de brazos, con un molinete que es a la traza de rodezno. Suélese escusar parte del trabajo valiéndose del agua para rodar el molinete, i cuando se hace así lo llaman lavadero. Lavado el metal, sacan la plata i azogue en una pella, pónenla

en un anjeo (aspecto de lienzo tosco), tuercen, golpean hasta que despide el agua i algo de azogue; luego lo meten en moldes i tornan a golpearla hasta que toma forma de piña; ésta ponen en un hornillo de barro que llaman desazogaderas, i a fuerza de fuego le van quitando de todo punto al azogue, cayendo atajo en un barreño de agua que llaman vilque: de allí sale la piña algo granujada, asientan la plata con un martillo, con que queda acabada esta obra hasta hacerla barras i ensayarla.”

c) Método de cazo y cocimiento

A principios del siglo XVII el español Alonso Barba perfeccionó en Perú el procedimiento descubierto por Medina, y propuso, con éxito, que se realizara la amalgama en caliente dentro de calderas de cobre; se conoció como *Método de Cazo y Cocimiento*.

d) Método del barón Ignaz von Börn o de Beneficio de Börn

En el marco de las reformas borbónicas relativas a mejorar los rendimientos mineros en las colonias americanas, la técnica de Beneficio de Börn (1785) era un método que expertos alemanes iban a tratar de introducir en las minas mexicanas y peruanas y que había probado su efectividad en los yacimientos argentíferos alemanes.

El proceso tenía bastantes ventajas sobre el tradicional método de amalgamación (*método de patio*), sobre todo en lo referente al tiempo de operación y al ahorro de mercurio, pues este último procedimiento tomaba de cinco semanas a dos meses según las condiciones de humedad y temperatura ambientales, mientras que el de Börn tardaba entre dos horas y media y cuatro horas para la amalgamación, además de que rendía más plata y permitía recuperar mayor cantidad de azogue.

Se afirmaba que los resultados alcanzados por las técnicas de amalgamación propuestas por Börn mostraban un considerable ahorro de mercurio a la vez que acortaban notablemente el tiempo del proceso de beneficio empleado en América, todo lo cual reducía sensiblemente los costos de operación. A todo ello venía a sumarse el hecho de que el *método de patio* era visto como un procedimiento imperfecto de beneficio, en el que se perdían grandes cantidades de plata; esto podía impedirse con una técnica más moderna y precisa en su operación como era la de Börn, que inclusive permitía beneficiar menas de baja ley.

Este método no resultaba tan novedoso como se pretendía ya que no era sino una variante perfeccionada del llamado método de cazo y cocimiento, inventado por Álvaro Alonso Barba hacía más de 150 años y practicado habitualmente en el Perú.

El procedimiento expuesto por Börn era el siguiente:

- 1) Se tostaba previamente la mena, pulverizada con sal, en horno de reverbero.

2) A continuación se introducía la masa resultante en un tonel de madera, donde se le añadían el azogue, una gran cantidad de agua y pequeñas limaduras de hierro.

3) El tonel de madera se hacía girar horizontalmente conectado en serie con otros toneles movidos, por lo general, por la fuerza hidráulica.

4) Al finalizar la operación se separaba la amalgama y se destilaba el azogue para obtener la plata.

La sencillez del proceso y su conveniencia desde el punto de vista económico resultaban obvios, pero los resultados obtenidos en las minas mexicanas por los técnicos alemanes fueron prácticamente nulos.

Varias fueron las causas que concurrieron a hacer que el método de Börn no lograra aclimatarse en tierras novohispanas, las principales fueron la carencia de combustible para llevar a cabo la primera fase del proceso (o sea la calcinación de los minerales pulverizados) y la falta de fuerza motriz efectiva y constante que permitiese mover todos los toneles necesarios para las grandes masas de mineral sacado a la superficie.

Humboldt, quien ponderó largamente los logros y fracasos de los técnicos germanos, afirmó que el método de Börn, adecuado para los volúmenes extraídos de las minas de Freiberg, era inoperante en México, donde dichos volúmenes eran considerablemente mayores, lo que hacía imposible contar con los toneles necesarios para procesarlos y con la fuerza motriz para moverlos.

A todo ello había que añadir la tradicional resistencia de los mineros mexicanos a cualquier tipo de innovación tecnológica. Los defensores del Método de Börn, que lucharon afanosamente por introducir este Método en Sombrerete, comprendieron que las condiciones de la minería mexicana hacían más apto para el beneficio el *método tradicional de patio*, pues sus costos de operación eran sustancialmente menores, no requería fuerza hidráulica permanente ni complicada maquinaria, podía prescindir de expertos y técnicos ya que operaba empíricamente según viejas fórmulas y, además, contra lo que se había pensado, servía para beneficiar menas con bajo contenido argentífero.

Por otra parte, en las minas sudamericanas los resultados no fueron mejores.

En suma, el método tradicional de amalgamación era el más apropiado para las minas mexicanas por su *sencillez, economía y exactitud*.

El tradicional *Método de Cazo* de Barba siguió utilizándose sin variaciones.

Cabe mencionar que otros metales (como por ejemplo el oro) podían ser extraídos por éste método; sin embargo, en la Nueva España los métodos mencionados se utilizaron principalmente para la plata.

CAPÍTULO II

PROPIEDADES DEL MERCURIO, SUS COMPUESTOS Y NORMATIVIDAD.

II.1 Propiedades físicas y químicas del mercurio⁽¹⁰⁻¹¹⁾

El mercurio es un elemento químico de número atómico 80. Su nombre y abreviatura (Hg) procede de hidrargirio, hoy ya en desuso y que a su vez procede del latín hidrargirium y de hydrargyrus, que a su vez proviene del griego hydrargyros (hydros = agua y argyros = plata). Pertenece a la familia 12 ó IIB de la tabla periódica y es un elemento metálico de transición de masa atómica 200.59.

A continuación se presenta una tabla con las principales características de este metal:

GENERAL	
<u>Nombre, símbolo, número atómico</u>	Mercurio, Hg, 80
<u>Serie química</u>	<u>Metal de transición</u>
<u>Grupo, periodo, bloque</u>	<u>12, 6, d</u>
<u>Densidad, dureza Mohs</u>	13.531 <u>g/cm³</u> , 1,5
<u>Apariencia</u>	Blanco plateado 
PROPIEDADES FÍSICAS	
<u>Estado de la materia</u> Cond. Norm.	Líquido
<u>Punto de fusión</u>	234,32 <u>K</u> (-38,68°C)
<u>Punto de ebullición</u>	629,88 <u>K</u> (356,88°C)
<u>Entalpía de vaporización</u>	59,229 <u>kJ/mol</u>
<u>Entalpía de fusión</u>	2,295 <u>kJ/mol</u>
<u>Presión de vapor</u>	0,0002 <u>Pa</u> a 234 <u>K</u>
<u>Velocidad a la que viaja el sonido</u> En el metal	1407 <u>m/s</u> a 293,15 <u>K</u>

Tabla II.1 Propiedades del mercurio

La velocidad de vaporización del mercurio y sus componentes sigue el patrón señalado a continuación:



Fácilmente forma aleaciones, denominados amalgamas, con muchos otros metales como el oro, plata y cobre; una excepción es el hierro. Es insoluble en agua y soluble en ácido nítrico. Cuando aumenta su temperatura produce vapores tóxicos y corrosivos, más pesados que el aire. Es dañino por inhalación, ingestión y contacto, muy irritante para la piel, ojos y vías respiratorias.

Los estados de oxidación son: $\text{Hg}^{(+I)}$ y el segundo es el $\text{Hg}^{(+II)}$ siendo el segundo el más estable. La siguiente tabla muestra algunas especies de mercurio con estos estados de oxidación.

COMPUESTO	FÓRMULA
Sulfuros	HgS
Óxidos	HgO
Compuestos Halogenados	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{HgCl}_2, \text{HgF}_2, \text{HgBr}_2$
Cianuros y Tiocianatos	$\text{Hg}(\text{SCN})_2, \text{Hg}(\text{CN})_2$
Nitratos y Sulfatos	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{HgSO}_4$
Organometálicos	$\text{R-Hg-X}, \text{R-Hg-R}'$

Tabla II.2 Compuestos inorgánicos de mercurio

A continuación un listado de los posibles sustituyentes (tanto orgánicos como inorgánicos) que pueden ser enlazados de forma iónica o covalente con el mercurio.

Sustituyentes inorgánicos:

- Cloruro, bromuro, cianuro, fosfato, fluoruros, sulfuros, sulfatos etc.

Sustituyentes orgánicos:

- Acetato, benzoato, salicilato, etc.

Amidas:

- Urea, tiourea, formamida, dicianodiamida, etc.

Fenoles:

- Pentaclorofenolato, 8-hidroxiquinolato, etc.

Mercaptanos

- 2,3-dihidroxipropilmercaptano, etc.

El mercurio metálico y sus sales inorgánicas también se disuelven en ácidos orgánicos; entre ellas las de mayor capacidad de solubilización en disolventes polares y semipolares son los halogenuros, que pueden reaccionar con donadores de electrones orgánicos, formando enlaces covalentes con carbón que son extremadamente tóxicos ya que estas moléculas, pueden atravesar con facilidad la pared celular y afectar directamente el metabolismo de la célula.

II.2 Mercurio como contaminante^(8,12)

La contaminación de mercurio resulta de exposición a través del aire, agua, alimentos, suelo o del contacto directo. La exposición al mercurio y sus

derivados ocurre cuando no están contenidos en envases herméticos y cuando los desechos industriales que contienen sales de mercurio o mercurio metálico no están almacenados y/o no son tratados adecuadamente. Tal como fue el caso de la minería mexicana ya anteriormente discutida. Los vapores también se acumulan en las paredes y otras estructuras en cuartos contaminados. La contaminación puede permanecer por meses o años, presentando un riesgo a los individuos expuestos. El uso de mercurio metálico en un hogar o apartamento no sólo presenta una amenaza a las personas que residen actualmente en esa estructura, pero también a aquellas que ocupen esa vivienda y que estén inconscientes del uso de mercurio en el pasado.

En diversas partes del mundo se han presentado casos de intoxicación o envenenamiento masivo de algunas comunidades por exposición al mercurio o compuestos derivados de este elemento por diferentes vías. El mercurio tiene la propiedad de acumularse en organismos vivos, esto lo dispersa ampliamente entre animales y plantas de ecosistemas terrestres y acuáticos. La identificación de la especie química en la que el mercurio se encuentra, es de primordial importancia para hacer un tratamiento adecuado de la zona contaminada o de ser necesario, como elemento preventivo al ecosistema.

La tabla II.7 es una breve recopilación de las características químicas y tóxicas de las sales mercuriales que son objetivo de identificación en esta especiación (salvo por el cloruro de mercurio I).

El riesgo de sufrir una intoxicación grave por mercurio depende directamente en la especie química presente como contaminante, ya que no todas las especies interaccionan con el medio de la misma manera; sin embargo, al revisar los informes de diferentes organismos internacionales que establece los límites permitidos podemos observar que los límites para suelo sólo se consideran como mercurio total y no establecen límites para cada especie química de mercurio.

II.3 Normatividad^(14 -19)

<i>Compuesto</i>	<i>Ubicación de Sustancia</i>	<i>Organismo internacional o norma</i>	<i>Límites</i>
Mercurio Total	Suelo	Notario Soil Quality Criteria (Canada)	10 ppm
		EPA (USA) Límite permitido por la norma: NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004	23 ppm
	Cadena alimenticia	Niveles de acción de la FDA (USA) Pescado	1 ppm
	Agua potable	EPA- MCL	Menor a 2mg/L
		NOM Límite permitido por la norma: NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004	.001 mg / L
		WQC	Menor a 0.044g/L

		OMS	Menor a 1mg/L
	Aire	ACGIH	0.05mg/m ³
		NIOSH	0.05mg/m ³
		OSHA	0.1mg/m ³

Tabla II.3 Límites establecidos por organismos internacionales para mercurio total.

Compuesto	Ubicación de Sustancia	Organismo internacional o norma	Límites
Mercurio elemental	Cadena alimenticia	Niveles de acción de la FDA	-
	Agua potable	EPA-MCL	-
		WQC	-
	Aire	Normas ocupacionales federales (máximo)	0.1mg/m ³
		ACGIH-TWA	0.05mg/m ³
		NIOSH	0.05mg/m ³
		OSHA	0.1mg/m ³
		Suecia-LLV	0.05mg/m ³
		MAK-Alemania	0.1mg/m ³
		ILDH	28mg/m ³
STPS-México	0.05mg/m ³		

Tabla II.4 Límites establecidos por organismos internacionales para mercurio elemental.

Compuesto	Ubicación de Sustancia	Organismo internacional o norma	Límites
Mercurio alquilorgánico	Cadena alimenticia	Niveles de acción FDA	-
		Pescado	1ppm
		Trigo	1ppm
	Agua potable	EPA-MCL	-
		WQC	-
	Aire	Normas ocupacionales federales 8 horas TWA (máximo)	0.1mg/m ³ 0.4mg/m ³
		ACGIH	0.01mg/m ³
		NIOSH-TWA	0.05mg/m ³
		STEL	0.3mg/m ³
		Suecia-LLV	0.01mg/m ³
		MAK-Alemania	0.01mg/m ³
IDLH	10mg/m ³		

		STPS-México	0.01mg/m ³
--	--	-------------	-----------------------

Tabla II.5 Límites establecidos por organismos internacionales para mercurio alquilorgánico.

Compuesto	Ubicación de Sustancia	Organismo internacional o norma	Límites
Mercurio arilorgánico	Cadena alimenticia	Niveles de acción de la FDA	-
	Agua potable	EPA-MCL	-
		WQC	-
	Aire	ACGIH	0.01mg/m ³
		Suecia-LLV	0.005mg/m ³
		MAK-Alemania	0.01mg/m ³
		STPS-México	0.05mg/m ³

Tabla II.6 Límites establecidos por organismos internacionales para mercurio arilorgánico.

Nota el símbolo “-” significa no disponible

Acrónimos:

- ACGIH: American Conference of Governmental and Industrial Hygienists
- ACHIH: American Conference for Home and Industrial Hygienists
- EPA: Environmental Protection Agency
- FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations
- FDA: Food and Drug Administration
- NIOSH: National Institute of Occupational Safety and Health
- OMS: Organización Mundial de la Salud
- OSHA: Occupational Safety and Health Administration.
- IDLH: Immediately dangerous to life; respiratory protection needed, establecida por NIOSH.
- MCL: Maximum Contaminant Level
- STEL: Short term exposure level.
- TWA: Time weighted average.
- WQC: Water Quality Control
- LLV: Level Limit Value
- MAK: Maximale Arbeitsplatz Konzentrationen
- STPS: Secretaria del Trabajo y Previsión Social

Formula	Solubilidad en agua	Riesgos De acuerdo con The national MSDS Repository	Daños a la salud	Control de exposición
HgCl ₂ Sólido Blanco	7.4g/100ml	<ul style="list-style-type: none"> • Salud: 4 • Flamable: 0 • Contacto: 3 	<ul style="list-style-type: none"> • Inhalación: irritación en el tracto respiratorio, tos, dolor en el pecho, irritación de las mucosas • Ingestión: Muy tóxico causa dolor abdominal y vómito, diarrea con sangre, problemas en el sistema nervioso. 	<ul style="list-style-type: none"> • OSHA – concentración aceptable: 0.1 mg/ m³. • ACGIH – metálico e inorgánico: 0.025 mg/m³ • ACHIH – índices biológicos: mercurio inorgánico en orina 35ug/g de creatinina, mercurio total en sangre 15ug/l
HgO Polvo Naranja	Insoluble en agua	<ul style="list-style-type: none"> • Salud: 4 • Flamable: 0 • Contacto: 3 	<ul style="list-style-type: none"> • Inhalación: irritación en el tracto respiratorio, tos, dolor en el pecho, irritación de las mucosas • Ingestión: Muy tóxico causa dolor abdominal y vómito, diarrea con sangre, problemas en el sistema nervioso. 	<ul style="list-style-type: none"> • OSHA – concentración aceptable: 0.1 mg/ m³. • ACGIH – metálico e inorgánico: 0.025 mg/m³ • ACHIH – índices biológicos: mercurio inorgánico en orina 35ug/g de creatinina, mercurio total en sangre 15ug/l
HgSO ₄ Gránulos cristalinos Blanco	Lábil en agua, descompone en ácido sulfúrico.	<ul style="list-style-type: none"> • Salud: 4 • Flamable: 0 • Contacto: 3 	<ul style="list-style-type: none"> • Inhalación: el HgSO₄ es especialmente tóxico por esta vía, severo daño a los tractos respiratorios. • Ingestión: la dosis letal es de 1.42 x 10⁻⁵ gramos por kilogramo de peso en humanos. Causa ardor en las mucosas. 	<ul style="list-style-type: none"> • OSHA – concentración aceptable: 0.1 mg/ m³. • ACGIH – metálico e inorgánico: 0.025 mg/m³ • ACHIH – índices biológicos: mercurio inorgánico en orina 35ug/g de creatinina, mercurio total en sangre 15ug/l
HgS Sólido Rojo	Insoluble en agua	<ul style="list-style-type: none"> • Salud: 4 • Flamable: 0 • Contacto: sin información 	<ul style="list-style-type: none"> • Muy tóxico por inhalación, en contacto con piel o ingestión. Causa irritación en ojos e irritación en mucosas . dañino al sistema nervioso central e hígado. 	<ul style="list-style-type: none"> • ACGIH – 0.1 mg/m³ de acuerdo con las listas de mercurio arílico e inorgánico . • NIOSH – 0.05mg/m³ (vapor, excepto organometálicos) • IDLH – 0.10mg/m³ (sin considerar organometálicos) • OSHA – 0.1 mg/m³ (para aril e inorgánicos de mercurio).
Hg(CH ₃) ₂ Líquido Incoloro	No hay información	<ul style="list-style-type: none"> • Salud: 4 • Flamable: 4 • Contacto: sin información 	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente tóxico. Peligro al contacto con la piel, fatal si se absorbe por piel o ingestión. • Daño severo al sistema nervioso central. 	Sin información.
Hg ₂ Cl ₂ Sólido Blanco	Parcialmente soluble en agua.	<ul style="list-style-type: none"> • Salud: 3 • Flamable: 0 • Contacto: 3 	<ul style="list-style-type: none"> • Muy tóxico por inhalación, en contacto con piel o ingestión. Causa irritación en ojos e irritación en mucosas . dañino al sistema nervioso central e hígado. 	<ul style="list-style-type: none"> • OSHA – concentración aceptable: 0.1 mg/ m³. • ACGIH – metálico e inorgánico: 0.025 mg/m³ • ACHIH – índices biológicos: mercurio inorgánico en orina 35ug/g de creatinina, mercurio total en sangre 15ug/l

Tabla II.7 toxicidad de algunos compuestos inorgánicos de mercurio.

CAPÍTULO III

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

III.1 Espectroscopia de absorción atómica⁽²⁰⁾

En espectroscopia de absorción atómica la absorción de la luz permite determinar la concentración en la fase gaseosa de átomos. En una de las modalidades de ésta técnica se usa un dispositivo generador de hidruros para llevar a fase gaseosa las muestras de mercurio. Los átomos absorben luz visible o ultravioleta que provocan transiciones electrónicas. La concentración del analito se determina por comparación de la absorción de éste con la obtenida con una curva de calibración que se utiliza como referencia. Una curva de calibración debe determinarse para cada medición.

Instrumentación

a) Fuente de luz.

La fuente de luz usualmente es una lámpara de cátodo hueco(al vacío) que contiene un filamento del elemento a ser medido; en este caso es una lámpara de mercurio. Los láser son también usados en estos instrumentos. Los láser son suficientemente intensos para excitar los átomos a mayores niveles de energía, esto permite a las mediciones de AA y fluorescencia atómica en un solo instrumento. La desventaja de estas angostas bandas de luz es que solo se puede medir un elemento a la vez. Los espectrómetros de AA usan monocromadores y detectores de luz visible y UV. El principal propósito de un monocromador es separar la línea de absorción del fondo de la luz para que no se presenten interferencias. Los instrumentos de AA reemplazan a los monocromadores con filtro de interferencia *band pass*. Los tubos fotomultiplicadores se utilizan como detectores de espectroscopia AA.



Figura III.1 Espectrofotómetro de Absorción Atómica

b) Atomizador

La espectroscopía de AA necesita que los átomos se encuentren en fase gaseosa. Los átomos y iones de la muestra deben sufrir desolvación y

vaporización a altas temperaturas como en el horno de grafito y la flama, o también cambiar de fase por medios químicos con el uso de un generador de hidruros. La flama de AA usa una hendidura de tipo mechero para incrementar la longitud de la trayectoria y así incrementar la absorbancia total. Las muestras líquidas son aspiradas por un flujo de gas hacia una cámara de nebulación/combinación para formar gotas pequeñas antes de entrar a la flama.

c) Cámara de hidruros

La generación de hidruros es un protocolo que utiliza reductores fuertes para formar especies químicas reducidas que son volátiles; estas son separadas de la fase acuosa de la solución y llevadas hasta la celda de cuarzo por medio de un flujo de nitrógeno que, a su vez, también inyecta la solución de borohidruro sódico a la cámara de reducción, una vez en la celda, se realiza la lectura a 253.7 nm que es la longitud de onda requerida para el mercurio.

La reacción efectuada dentro de éste sistema es una reacción de reducción del mercurio a una forma de hidruro, representada en la siguiente ecuación química



El equipo utilizado para la realización de éste trabajo fue un espectrofotómetro de absorción atómica con generador de hidruros marca Perkin Elmer, modelo Analyst 100 con límite de detección del orden de partes por millón (ppm), para determinarlo tenemos el siguiente modelo matemático.

$$A_{\text{lim}} = \beta_{\text{promedio}} \pm 3\sigma_{\beta}$$

Donde:

A es el límite de detección

β es la lectura del blanco

σ es la desviación estandard

d) Horno de grafito

Cuando se tiene muestra sólida también existe la posibilidad de utilizar horno de grafito, esto tiene varias ventajas sobre la flama, como ser más eficiente y puede aceptar muestras muy pequeñas para usarse directamente, además produce un medio para oxidar fácilmente los elementos. Las muestras son puestas directamente en el horno y es calentado eléctricamente en varios pasos para eliminar la humedad de la muestra, en cenizas de materia orgánica y vaporizar los átomos del analito.

El proceso de convertir el analito de sólido a líquido o solución a un átomo gaseoso libre se llama atomización. En la mayoría de los casos, la muestra que contiene el analito requiere una preparación para dejar el analito en solución orgánica o acuosa. Dos métodos generales de atomización son usados: atomización a la flama y atomización electrotérmica. Pocos elementos son atomizados usando otras técnicas.

Pocos elementos pueden ser atomizados por una reacción química que produce un producto volátil. Elementos como As, Se, Sb, Bi, Ge, Sn, Te y Pb forman hidruros volátiles tanto a la flama como en una observación de un tubo de cuarzo calentado en la trayectoria óptica.

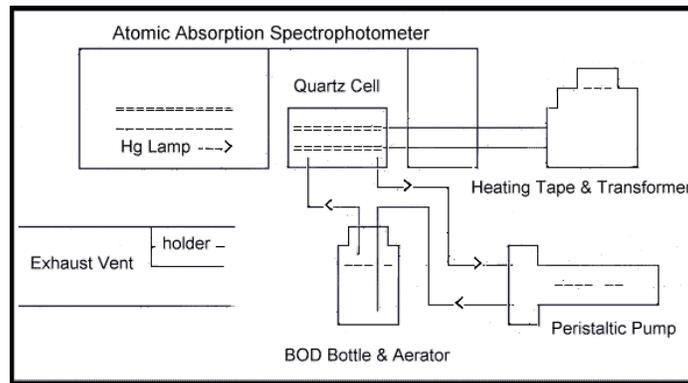


Figura III.2 Esquema de el equipo para Absorción Atómica de Vapor en Frío (AAVF)

III.2 Fundamento teórico de la técnica⁽²¹⁾

La ley de Lambert-Beer (también llamada ley de Beer-Lambert-Bouguer) es una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de la absorción de la radiación electromagnética. La fórmula general de la ley es:

$$A = k l C$$

Donde:

k es el coeficiente de absorptividad molar de la especie química

l es la longitud de la celda de cuarzo

C es la concentración de sustancia absorbente en el medio

Despejando k de dos mediciones de absorción diferentes para una misma muestra encontramos que:

$$\Delta A / \Delta C = k$$

Podemos decir que k es la pendiente con la que crece la recta, esto es la definición de sensibilidad del equipo, a mayor pendiente mayor sensibilidad.

En aplicaciones analíticas queremos medir la concentración de analito independiente de los efectos de la reflexión, absorción del solvente, y otras interferencias. La figura III.2 muestra las dos mediciones de transmitancia que son necesarias para usar la absorción y así calcular la concentración del analito en solución. El diagrama de arriba es solo para el solvente y el de abajo es para la absorción del solvente y de la muestra. En este ejemplo, P_s es la potencia de la luz que incide en la muestra, P es la potencia de la luz medida después de que pasa el analito, el solvente y el contenedor de la muestra (celda) y P_o es la potencia de la luz medida después que atraviesa el analito solamente y la celda. La medida de la transmitancia en este caso se le atribuye al analito únicamente.

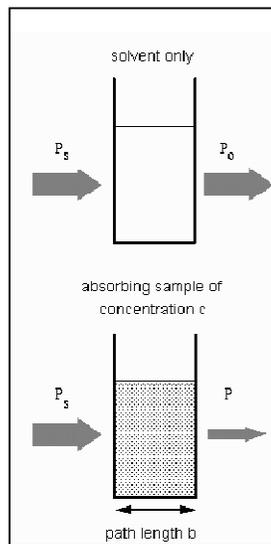


Figura III.2 Representación gráfica de absorción

De acuerdo con el tipo de instrumento, la medida de referencia puede ser hecha simultáneamente con la medición de la muestra o con la referencia hecha con el blanco.

Los aparatos de absorción pueden mostrar los datos en transmitancia, % de transmitancia, o absorbancia. Una concentración desconocida de analito puede ser determinada con la medición de la cantidad de luz que absorbe la muestra aplicando la ley de Lambert Beer. Si el coeficiente de absorptividad no se conoce, la concentración se puede determinar usando una curva de calibración de la absorbancia contra la concentración derivada de los estándares.

Ampliando los modelos tenemos que la absorción es función de la transmitancia (T) por lo que tendríamos:

$$T = 10^{-A} \quad \text{por lo tanto} \quad A = -\log T$$

Así mismo tenemos que la definición de T es:

$$T = P / P_0$$

Donde:

P es es la potencia de luz atreves de la muestra

P₀ es la potencia inicial de la luz

Por lo tanto la relación entre A y T es:

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = klC$$

Limitaciones de la ley de Lambert-Beer.

La linealidad de la ley de Lambert-Beer es limitada por los factores químicos o instrumentales. Las causas de la no-linearidad son:

- Desviaciones de los coeficientes de absorbanca a altas concentraciones (>0.01M) debido a las interacciones electrostáticas entre las moléculas por la proximidad.
- Dispersión de la luz debido a las partículas de la muestra
- Fluorescencia o fosforescencia de la muestra
- Cambios en la índice de refracción debido a las altas concentraciones
- Cambios en el equilibrio químico como función de la concentración
- Radiación no monocromática, las desviaciones pueden ser minimizadas usando una parte uniforme del espectro de absorción como el máximo de absorción de banda
- Desviación de la luz.

CAPÍTULO IV

REVISIÓN DE LOS MÉTODOS DE ESPECIACIÓN

IV.1 Métodos de especiación química secuencial ⁽²⁴⁻²⁹⁾

Los métodos de especiación química para identificar especies químicas de sales mercúricas tienen alrededor de 20 años de aplicación e investigación, principalmente en los países desarrollados, con base a estos trabajos previos a continuación mostramos un resumen de métodos de especiación usados como referencia en el trabajo experimental realizado en esta tesis.

a) Método de Di Giulio:

Desarrollado en 1987. Identifica cinco fracciones de mercurio incluyendo una fracción de mercurio organometálico denominada húmica, es similar al método de Lacerda lo que hace pensar que éste método es su antecesor; sin embargo, no cuantifica la concentración de mercurio total. El protocolo consta de agitación de sustancias por tiempos cortos a temperatura ambiente.

TIEMPO	DISOLVENTE	ESPECIE	FRACCIÓN	ESPECIES QUE IDENTIFICA
1 hora	Agua	Solubles en agua	F ₁	HgCl ₂
1 hora	Solución Ac.NH ₄	Intercambiables	F ₂	Sales intercambiables por Mg ²⁺
3 horas	NH ₃ ac.	Húmica / Fúlvica	F ₃	Orgánica ácida
5 horas	H ₂ SO ₄	Sulfuros orgánicos	F ₄	R-Hg-S
3 horas	HNO ₃ y HCl	Residual	F ₅	HgS
Tiempo total: 13 horas				

Tabla IV.1 Especies separadas en el método de Di Giulio

b) Método de Biester:

Desarrollado en 1997. El protocolo es similar al método de Di Giulio, tiene como diferencia la cantidad de los volúmenes agregados a la matriz, en éste caso se adicionan volúmenes mayores de reactivos.

TIEMPO	DISOLVENTE	ESPECIE	FRACCIÓN	ESPECIES QUE IDENTIFICA
1 hora	Agua	Solubles en agua	F ₁	HgCl ₂
1 hora	Ac. NH ₄	Intercambiables	F ₂	Sales intercambiables por Mg ²⁺
1 hora	NH ₄ OH	Orgánica	F ₃	Orgánica ácida
3 horas	H ₂ O ₂ 30%	Sulfuros orgánicos	F ₄	R-Hg-S

3 horas	HCl y HNO _s	Residual	F ₅	HgS
Tiempo total : 9 horas				

Tabla IV.2 Especies separadas en el método de Biester

c) Método de Walschäger:

Desarrollado en 1998. Identifica cinco fracciones de mercurio diferentes. Tiempo total de realización de 168 horas; además de ser un método muy largo, propiamente no es un método de especiación sino un método cualitativo de solubilidad como función de pH (útil si el objetivo es encontrar la solubilidad de una especie en función del medio). Para fines prácticos, no es útil para nuestro propósito.

TIEMPO	DISOLVENTE	ESPECIE	FRACCIÓN	ESPECIES QUE IDENTIFICA
40 horas	HNO ₃ / NH ₂ OH / HCl	Solución neutra	F ₁	Mercurio neutro
32 horas	BrCl / NH ₂ OH / HCl al 20%	Solución ácida	F ₂	Mercurio soluble en fracción ácida
40 horas	HNO ₃ / HCl al 20% / NH ₂ OH	Solución básica	F ₃	Mercurio soluble en fracción alcalina
32 horas	BrCl / NH ₂ OH / HCl al 20% / HNO ₃	Sulfuro de mercurio	F ₄	HgS
24 horas	HNO ₃	Mercurio residual	F ₅	Hg residual
Tiempo total : 168 horas				

Tabla IV.3 Especies separadas en el método de Walschäger

d) Método de Lacerda

Desarrollado en 1999. Requiere un tiempo total de realización de 81 horas; este método permite identificar con base a disminución de potenciales químicos específicos, a las diferentes especies de mercurio presentes en una matriz, y es el único que, además de identificar 7 fracciones diferentes permite identificar mercurio metálico.

TIEMPO	DISOLVENTE	ESPECIE	FRACCIÓN	ESPECIES QUE IDENTIFICA
1 hora	HNO _s / HCl	Total	F ₁	Hg total
49	Calentamiento	Elemental	F ₂	Hg elemental

horas	a 180° C			
2 horas	MgCl ₂ 0.5 M	Intercambiable	F ₃	Intercambiable por Mg ²⁺
2 horas	HCl	Fuertemente enlazado	F ₄	HgO, HgSO ₄
2 horas	AcOH y NaOH	Orgánico	F ₅	Hg(CH ₃) ₂
1 hora	HNO ₃	Residual	F ₆	Otras especies
24 horas	NaS	Sulfuro de mercurio	F ₇	HgS
Tiempo total : 81 horas				

Tabla IV.4 Especies separadas en el método de Lacerda

e) *Método de Bloom*

Desarrollado en 2003, tiempo total de realización: 150 horas, es el método más reciente referido a una publicación de especiación que se encontró en esta recopilación.

TIEMPO	DISOLVENTE	ESPECIE	FRACCIÓN	ESPECIES QUE IDENTIFICA
15 horas	Agua Desionizada	Soluble en agua	F ₁	HgCl ₂
15 horas	Acido acético/HCl	Solubles en ácidos orgánicos	F ₂	HgO
15 horas	KOH 1M	Fracción organometálica	F ₃	Hg ₂ Cl ₂ , Hg(CH ₃) ₂
15 horas	HNO ₃ 12N	Fuertemente acomplejados	F ₄	Hg ⁰
19 horas	HNO ₃ / HCl (1:3)	Fracción sulfuros	F ₅	HgS
Tiempo total 150 horas				

Tabla IV.5 Especies separadas en el método de Bloom

IV.2 Definiciones

Para fines de éste trabajo a continuación presentamos un listado de definiciones que fueron utilizadas.

Especie	Definición
Especies solubles en agua	Corresponde a especies de mercurio con enlace iónico que puedan ser solubilizadas con facilidad en medio acuoso, esto corresponde a las especies halogenadas como cloruros, yoduros y bromuros de mercurio.
Especies intercambiables	Corresponde a especies de mercurio que pueden ser intercambiados en sitios activos de la matriz en la que

	están contenidas, ejemplo de estas matrices son: lodos, materia orgánica, óxidos de hierro y magnesio, etc. Estos sitios de intercambio son susceptibles de liberar el mercurio en presencia de sales solubles de magnesio o de iones amonio.
Fracción húmica / fúmica u organometálica	Corresponde a las especies cuyo átomo de mercurio tiene al menos un enlace covalente a un átomo de carbono y cuya toxicidad es la que más riesgo representa a la salud pública. El ácido húmico es el material orgánico (generalmente oscuro) que puede ser extraído del suelo por varios disolventes e insoluble en ácidos diluidos. El ácido fúlvico es el material colorido que queda remanente en la disolución.
Fracción fuertemente enlazada (complejada)	Identificación de especies unidas a compuestos de hierro y magnesio además de una porción de mercurio covalentemente enlazado a carbono y que puede ser extraído mediante acidificación de sitios orgánicos para liberar el metal.
Fracción sulfuros	La fracción de sulfuros es la etapa representativa de el enlace entre el azufre y mercurio (conocida como cinabrio), de forma natural esta amalgamación se encuentre en vetas mineras de forma común, aun que por efectos residuales de mercurio, también se puede generar antropogénicamente.
Fracción ácida: especies solubles en medio ácido: pH = 2	
Fracción alcalina: especies solubles en medio básico: pH = 12	

Tabla IV.6 Definiciones

Nota: las definiciones que estamos utilizando son términos utilizados para hacer las descripciones necesarias en la realización de éste trabajo, y no estamos identificando un estado de oxidación, sino propiedades químicas de especies de mercurio. La definición de especiación podría ser malentendida por definiciones hechas en otros trabajos, nosotros estamos identificando especies de mercurio de acuerdo a sus propiedades físicas y a su reactividad con una serie de reactivos aplicados en forma secuencial.

Capítulo V

Desarrollo experimental

V.1 Metodología⁽²⁹⁾

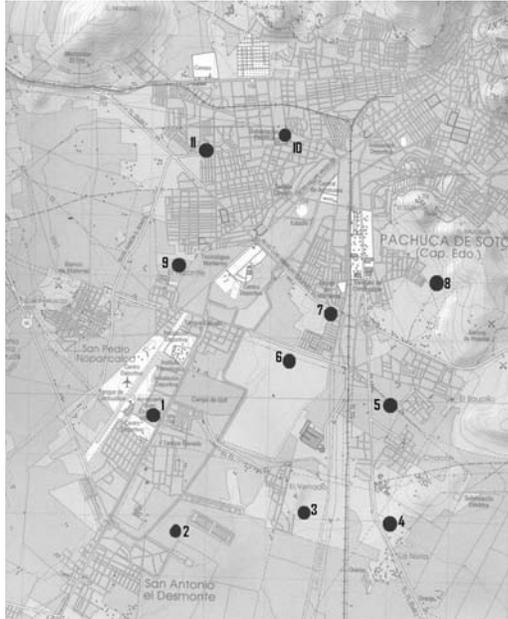
Una vez revisadas brevemente las diferentes metodologías de especiación química secuencial que se encontraron en la literatura y tomando como base los trabajos realizados por Olmos²⁹, se procedió a utilizar el método modificado que permite identificar el mayor número de especies y el cual fue aplicado al estudio de suelos mineros del estado de Hidalgo. El trabajo experimental se desarrolló en tres etapas fundamentales: la primera consiste en la selección de las zonas geográficas del estado para llevar a cabo el trabajo de campo, la segunda corresponde a la obtención y preparación de las muestras para determinar la concentración total de mercurio como paso previo a la especiación y la última etapa consistió en someter las muestras seleccionadas a una especiación química secuencial.

En marzo del 2007, se realizó la recolección de 27 muestras de suelo de Pachuca y Zimapán. Es importante resaltar que para lograr tanto la ubicación como la vía de acceso a cada sitio, se estableció contacto con la autoridad ambiental regional, se obtuvo el apoyo de la delegación estatal de la SEMARNAT quienes conocen las zonas y son la autoridad local para los fines de éste proyecto. Previo a los trabajos de campo se realizó una reunión donde los puntos de muestreo seleccionados fueron revisados y de ser necesario reubicados, en función de las observaciones de las autoridades locales. Aun y cuando obtuvimos ayuda del delegado, no fue posible obtener una muestra de todas los puntos propuestos ya que se trataba de propiedades privadas a las que no se tuvo acceso. Para la ciudad de Pachuca se logró solamente un total de 11 muestras, para facilitar la ubicación de cada lugar se utilizó un sistema de posicionamiento global conocido por sus siglas en inglés GPS (global position system) con una exactitud de ± 5 m. A continuación mostramos dos tablas en las cuales aparecen los sitios muestreados y algunas características.

A continuación se describe cada etapa:

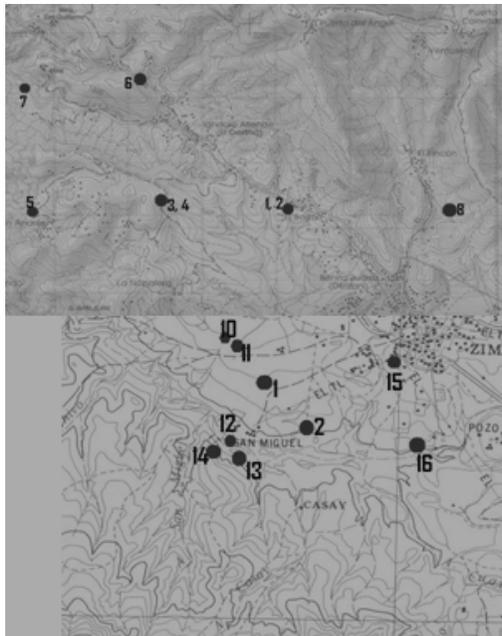
- a) Selección de las zonas geográficas del estado para un muestreo de campo: Esta etapa consistió en realizar una investigación bibliográfica para identificar los sitios en donde fueron desarrolladas actividades mineras en la época de la colonia en los siglos XVII, XVIII y XIX, los registros de mayor importancia del consejo regional minero para Hidalgo señalaron a Pachuca y a Zimapán como los sitios idóneos para el trabajo de campo. Ya seleccionadas las zonas geográficas fueron propuestos los puntos de muestreo en un mapa topográfico que ayudará en la ubicación de los sitios.

Puntos muestreados en la ciudad de Pachuca



Mapa V.1 Sitios donde se llevó a cabo el muestreo en Pachuca

Puntos muestreados en el municipio de Zimapán



Mapa V.1 Sitios donde se llevó a cabo el muestreo en Zimapán

Muestras de suelo obtenidas en Pachuca, Hidalgo

CLAVE	LATITUD, LONGITUD	ALTURA	USO DE LA TIERRA	CULTIVO	OBSERVACIÓN	EJIDO
HP-01	N 20°04'33.5 WO 98°46'47.3	2362 m	Baldío (escuela, parque recreativo)	Nopal	Cerca centro de alto rendimiento	Pachuca
HP-02	N 20°03'21.3'' WO 98°46'37.1''	2354 m	Cultivo	Cebada	Unidad Habitacional Villas de Pachuca	Pachuca
HP-03	N 20°03'36.9'' WO 98°45'25.8''	2370 m	Antes forestal Ahora Habitacional	Nopal	Hacienda Venados	Mineral de la Reforma
HP-04	N 20°03'26.6'' WO 98°44'14.8''	2358m	Cultivo Baldío	Cebada	La Noria Unidad Habitacional	Mineral de la Reforma
HP-05	N 20°04'33.6'' WO 98°.44'37.6''	2359 m	Baldío Habitacional	Ninguno	El Saucillo Carretera Zona de cultivo	Mineral de la Reforma
HP-06	N 20°04'57.9'' WO 98°45'38.0''	2360 m	Zona de jales Baldío	Pasto (arbustos)	Club de Golf, San Javier cerca Parque Industrial La Paz	Pachuca
HP-07	N 20°05'21.5'' WO 98°45'14.0''	2367 m	Recreativo Baldío Canchas	Pasto (arbustos)	San Javier Comercial, Unidad habitacional	Pachuca
HP-08	N 20°05'41.4'' WO 98°44'13.2''	2402 m	Reserva ecológica Parque cubitos	Jardín Botánico	Zona habitacional Bosques Peñar	Pachuca
HP-09	N 20°05'49.1'' WO 98°46'40.3''	2372 m	Habitacional residencial Baldío (venta prieta)	Arbustos	Tezontle Zona Plateada Cerca teatro parque Vengurion	Pachuca
HP-10	N 20°06'58.1'' WO 98°45'40.0''	2393 m	Habitacional Baldío (en frente casa y subestación)	Arbustos	Col. Plutarco Elías Calles	Pachuca
HP-11	N 20°06'48.8'' WO 98°46'27.9''	---	Habitacional Recreativo	Ninguno	Área de juegos Primaria Leonardo Domínguez Casas	Pachuca

Tabla V.1 Ubicación y características de los sitios donde se obtuvieron las muestras en Pachuca

En el municipio de Zimapán se tomaron 16 muestras, también localizadas por medio de sistema GPS

Muestras de suelo obtenidas en el municipio de Zimapán

CLAVE	LATITUD, LONGITUD	ALTURA	USO DE LA TIERRA	CULTIVO	OBSERVACIÓN	EJIDO
HZ-01	N 20°46'10.0'' WO 99°24'31.8''	1872 m	Zona de explotación (piedra para construcción, laja, piedra caliza)	Ninguno	El Barron	Benito Juarez
HZ-02	N 20°46'10.3'' WO 99°24'31.6''	1866 m	Zona de explotación (piedra para construcción, laja, piedra caliza)	Ninguno	El Barron	
HZ-03	N 20°46'12.1'' WO 99°25'44.4''	1910 m	Zona de explotación (piedra para construcción, laja, piedra caliza) OXIDOS	Ninguno	El Moro	
HZ-04	N 20°46'09.3'' WO 99°25'44.3''	1925 m	Zona de explotación (piedra para construcción, laja, piedra caliza) (CARBON MINERAL)	Ninguno Arbustos	El Moro	
HZ-05	N 20°46'14.0'' WO 99°26'32.1''	1811 m	Zona de explotación (piedra para construcción, laja, piedra caliza) (AZUFRE; JALES)	Ninguno	San Andres (planta de beneficio)	
HZ-06	N 20°47'10.3'' WO 99°26'05.9''	1782 m	Zona de explotación (piedra para construcción, laja, piedra caliza) (CALIZA)	Ninguno	San Damián Pared Blanca	
HZ-07	N 20°46'57.4'' WO 99°26'35.2''	---	Zona de explotación (piedra para construcción, laja, piedra caliza) (ZINC y PLOMO)	Ninguno Carretera	La Palmita	
HZ-08	N 20°45'34.3'' WO 99°23'46.2''	---	Zona de paso Ecurrimiento de agua	Ninguno Arbustos	El Rincón	
HZ-09	N 20°44'23.8'' WO 99°24'11.5''	1758 m	Deposito de Jales "SAGO" (Minera activa de ZINC y PLOMO)	Ninguno Arbustos	Santa María	
HZ-10	N 20°44'13.9'' WO 99°24'06.6''	1752 m	Presa de Jales Presa II "SANCHEZ GONZALEZ"	Ninguno	Santa Maria	
HZ-11	N 20°44'13.9'' WO 99°24'06.5''	1748 m	Presa de Jales Presa II "SANCHEZ GONZALEZ"	Ninguno	Santa Maria	

HZ-12	N 20°43'38.4'' WO 99°23'52.7''	1678 m	Compañía San Miguel (JALES) Pb,Zn,Cu	Jales Ninguno	San Miguel Enfrente a un Cultivo de Maíz (pozos para minería)
HZ-13	N 20°43'36.2'' WO 99°23'52.7''	1669 m	Cultivo	Maíz	San Miguel (casa habitación)
HZ-14	N 20°43'36.7'' WO 99°23'57.6''	1669 m	Compañía Carrizal Mina del Espíritu Santo (JALES) Pb, Ag, Zn, As	Ninguno Jales	San Miguel
HZ-15	N 20°44'01.1'' WO 99°23'	1738 m	JALES Ag, Zn, Pb Mina el espíritu Santo (los mas antiguos)	Ninguno Arbustos	Calvario (casas habitación en frente)
HZ-16	N 20°43'33.7'' WO 99°23'11.3''	---	Beneficiadora de (1952-1982) Zimapan-Mina Pb, Zn, Ag	Ninguno (jales) Arbustos	Manzana El Cazay Colinda con el Relleno Sanitario y Habitacional

Tabla V.2 Ubicación y características de los sitios donde se obtuvieron las muestras de Zimapán

El plan de muestreo estuvo basado en el texto *Guideance on Sampling and analytical Methods for use at contaminated sites* Ontario 1996 en el cual se traza una cuadrícula de 2 km por 2 km y a una profundidad de 20 a 30 cm. Cada muestra se coloca de dentro de una bolsa plástica, se etiqueta y se protege con otra bolsa de plástico.

- b) Para determinar la concentración de mercurio de las muestras tomadas es necesario llevar a cabo un protocolo de preparación, el cual consta de los siguientes pasos:
- Secar la muestra durante 48 horas a temperatura ambiente hasta que la matriz esté libre de humedad inferior al 5%. Se determinó con medidor de humedad.
 - Tamizar la muestra con una malla de #40 para obtener polvo muy fino y así aumentar la superficie de contacto entre los reactivos y la matriz.
 - Someter cada muestra al tratamiento de digestión con agua regia para determinar la concentración total de mercurio.
- c) Una vez determinada la concentración total de mercurio se identificaron aquellos que rebasan el límite establecido por la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, dichas muestras serán sometidas a la metodología modificada de especiación química secuencial.

Muestra	Clave
1	HP-02
2	HP-07
3	HP-06

Tabla V.3. *

Muestras con un contenido de mercurio superior a 23 ppm.

* Para una descripción más detallada referirse al siguiente capítulo

Especie	Fracción
Mercurio total	F1
Mercurio elemental	F2
Mercurio soluble	F3
Mercurio intercambiable	F4
Mercurio fuertemente enlazado	F5
Mercurio orgánico	F6
Sulfuro de mercurio	F7

Tabla V.4 Fracciones (especies) obtenidas con la especiación química secuencial

La adaptación de éste método consiste en identificar mercurio soluble, esta adaptación es muy sencilla de llevar a cabo y solamente toma 2 horas de realización.

V.2 Descripción del método experimental

Determinación de mercurio total F1:

- Pesar 10 gramos de muestra.
- Agregar 15 ml de HCl conc. y 5 ml de HNO₃ conc.
- Calentar y agitar a 85 ° C durante 45 minutos.
- Filtrar y desechar sólido.
- Recuperar fase líquida para lectura de EAAVF (espectroscopía de absorción atómica de vapor en frío).

Determinación de mercurio elemental F2:

- Pesar 10 gramos de muestra.
- Lavar con 40 ml de agua en agitación durante 2 horas.
- Calentar a 180 ° C durante 48 horas.
- Agregar 15 ml de HCl conc. y 5 ml de HNO₃ conc.

- Calentar y agitar a 85 ° C durante 45 minutos.
- Filtrar y desechar sólido.
- Recuperar fase líquida para lectura de EAAVF.

De aquí en adelante las etapas de especiación son secuenciales, esto es, se usará una sola muestra para determinar las 4 especies restantes.

Determinación de mercurio soluble F3:

- Pesar 10 gramos de muestra.
- Lavar con 40 ml de agua con agitación de 2 horas.
- Centrifugar, filtrar y recuperar el sólido.
- Recuperar fase acuosa para lectura de EAAVF.
- El sólido será ocupado en la siguiente etapa.

Determinación de mercurio intercambiable F4:

- Utilizar el sólido de la etapa anterior
- Calentar a 180 ° C durante 48 horas.
- Agregar 40 ml de solución 0.2 N de Mg^{2+} ($MgCl_2 \cdot (H_2O)_6$), agitar durante 2 horas.
- Centrifugar, filtrar y recuperar el sólido.
- Recuperar fase acuosa para lectura de EAAVF.
- El sólido será ocupado en la siguiente etapa.

Determinación de especies fuertemente enlazadas F5:

- Utilizar el sólido de la etapa anterior.
- Agregar 40 ml de HCl 0.5 M y agitar durante 2 horas.
- Centrifugar, filtrar y recuperar el sólido.
- Recuperar fase líquida para lectura de EAAVF.
- El sólido será ocupado en la siguiente etapa.

Determinación de mercurio organometálico F6:

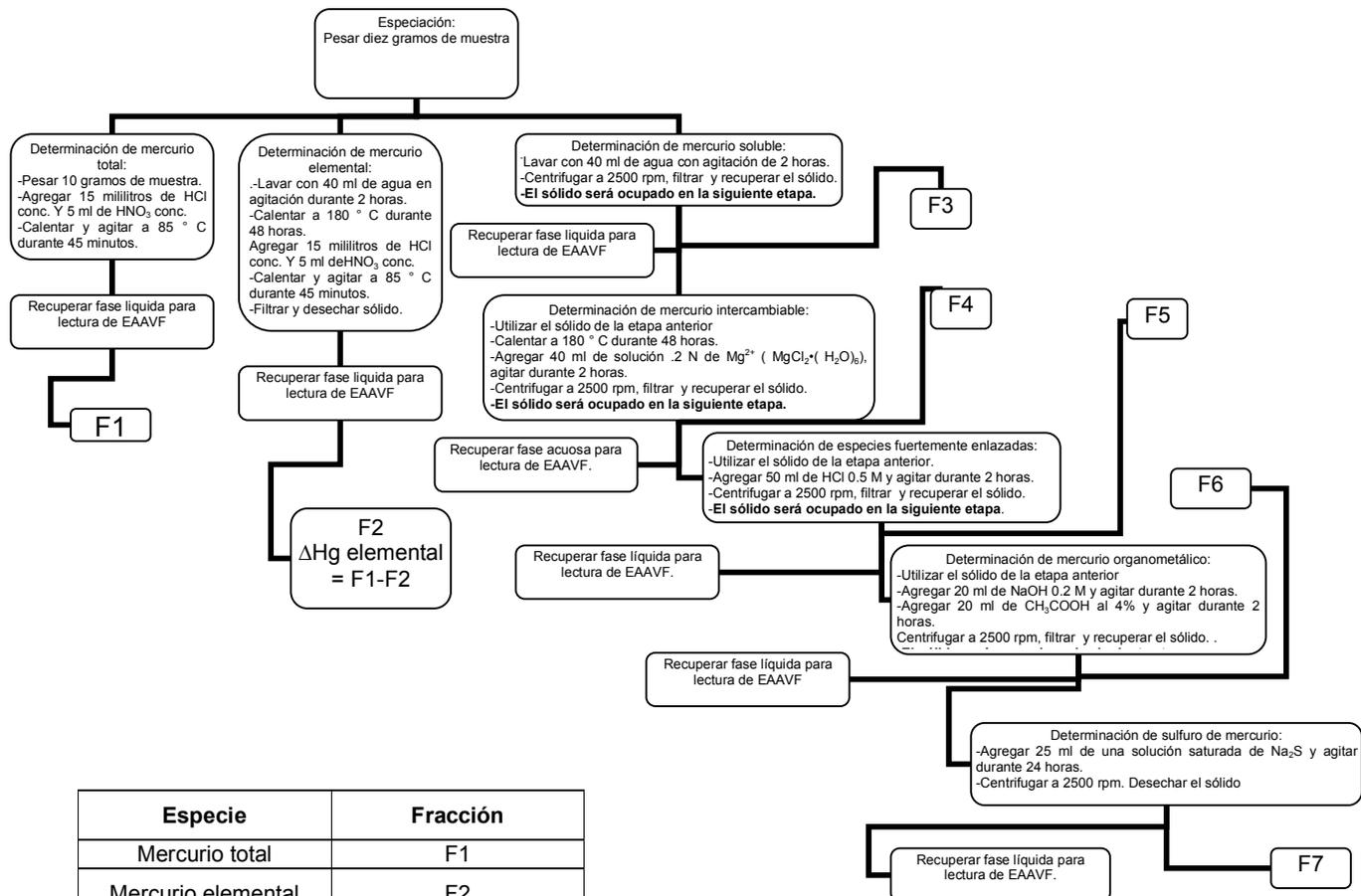
- Utilizar el sólido de la etapa anterior
- Agregar 20 ml de NaOH 0.2 M y agitar durante 2 horas.
- Agregar 20 ml de CH_3COOH al 4% y agitar durante 2 horas.
- Centrifugar, filtrar y recuperar el sólido.
- Recuperar fase líquida para lectura de EAAVF.
- El sólido será ocupado en la siguiente etapa.

Determinación de sulfuro de mercurio F7:

- Agregar 25 ml de una solución saturada de Na_2S y agitar durante 24 horas.
- Centrifugar. Desechar el sólido
- Recuperar fase líquida para lectura de EAAVF.

A continuación mostramos un esquema en el cual se resume todo el proceso.

Esquema V.1 Resumen del método modificado para lograr



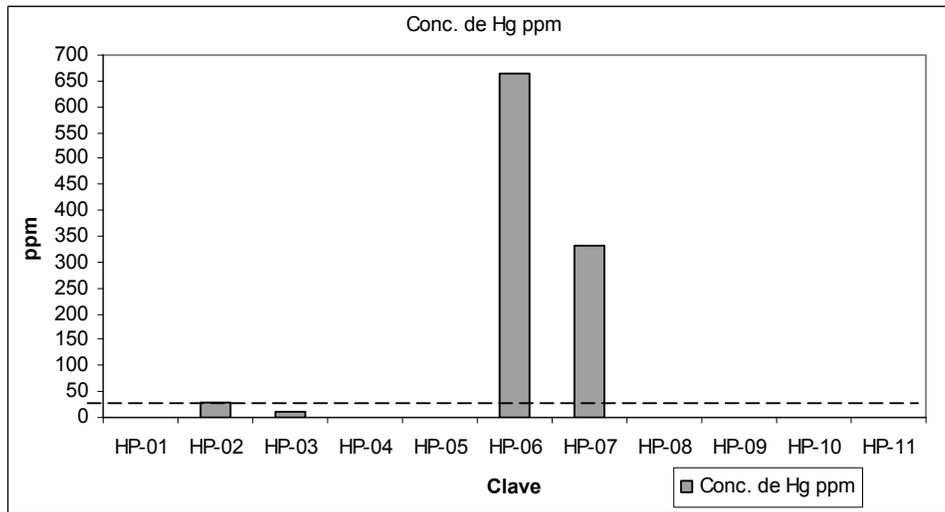
Especie	Fración
Mercurio total	F1
Mercurio elemental	F2
Mercurio soluble	F3
Mercurio intercambiable	F4
Mercurio fuertemente enlazado	F5
Mercurio orgánico	F6
Sulfuro de mercurio	F7

CAPÍTULO VI

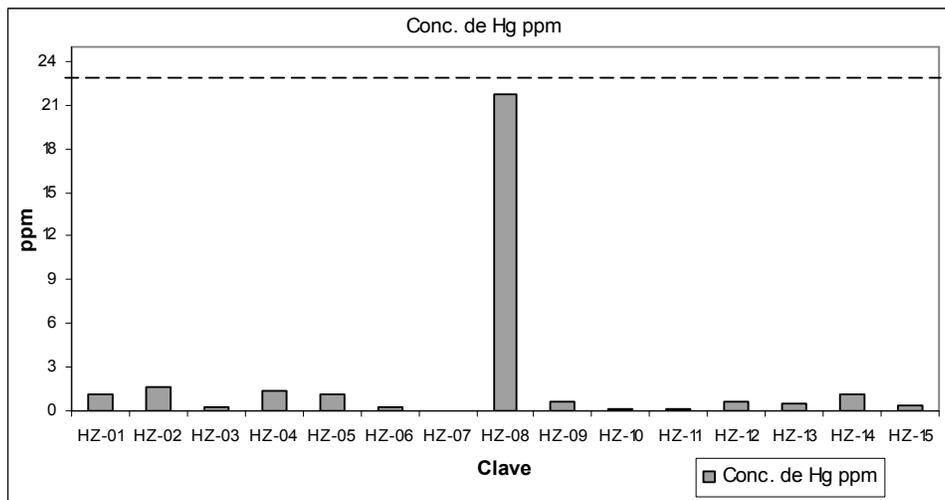
RESULTADOS

VI.1 Cuantificación de mercurio total

A continuación presentamos los resultados obtenidos de la cuantificación de Hg total por EAAVF de las muestras tomadas en la ciudad de Pachuca y en el municipio de Zimapán en el estado de Hidalgo.



Gráfica VI.1 Concentración de mercurio total en las muestras de Pachuca



Gráfica VI.2 Concentración de mercurio total en las muestras de Zimapán

La línea punteada indica el límite permitido de 23 ppm, establecido por la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

En la gráfica VI.1 se observa que las muestras obtenidas de Pachuca con las claves HP-02, HP-06 y HP-07 sobrepasaron los límites permitidos por la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

De la gráfica VI.2 Las muestras obtenidas de Zimapán se observa que ninguna de ellas sobrepasa el límite establecido por la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, por lo que ninguna será objeto de especiación.

Las concentraciones de mercurio total que sobrepasaron las 23 ppm son las siguientes:

Clave	Concentración
HP-02	27.61 ppm
HP-07	331.92 ppm
HP-06	664.42 ppm

Tabla VI.1 Muestras con concentración de mercurio por encima de la norma ambiental obtenidas en Pachuca Hidalgo

Las tres muestras al tener concentraciones superiores a las establecidas por la norma: : NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 fueron sometidas al protocolo de especiación.

VI.2 Resultados de la especiación química secuencial obtenidos por el método modificado.

A continuación mostramos los resultados de la especiación realizada a las muestras HP-02, HP-06 y HP-07. Los resultados presentados son el promedio de todas las determinaciones realizadas.

HP-02	Soluble	Elemental	Inter	Fuert. Enlaz.	Organico	Sulfuros	Total
HP-02-A	0,010	19,410	SM	SM	1,170	SM	
HP-02-B	0,010	20,480	SM	SM	1,050	SM	
HP-02-E	0,300	14,520	4,690	3,930	1,120	1,050	
HP-02-F	SM	SM	2,670	4,310	SM	1,150	
PROMEDIO	0,107	18,137	3,680	4,120	1,113	1,050	28,207
%	0,386	65,689	13,329	14,922	4,032	3,803	102,161
DES. EST.	0,167	3,177	1,428	0,269	0,060	0,071	

SM: sin medición

Tabla VI.2 Resultados de la especiación química secuencial aplicada a la muestra HP-02.

HP-07	Soluble	Elemental	Inter	Fuert. Enlaz.	Organico	Sulfuros	Total
HP-07-A	-0,010	306,010	3,410	3,690	0,150	SM	
HP-07-B	0,010	355,540	1,870	2,970	0,260	SM	
HP-07-C	0,010	288,900	3,760	ND	0,350	14,300	
HP-07-D	SM	SM	2,570	3,080	0,130	12,480	
PROMEDIO	0,003	316,817	2,903	3,247	0,223	13,390	336,582
%	0,001	95,450	0,874	0,978	0,067	4,034	101,404
DES. EST.	0,012	34,609	0,850	0,388	0,102	1,287	

SM: sin medición ND: no detectable

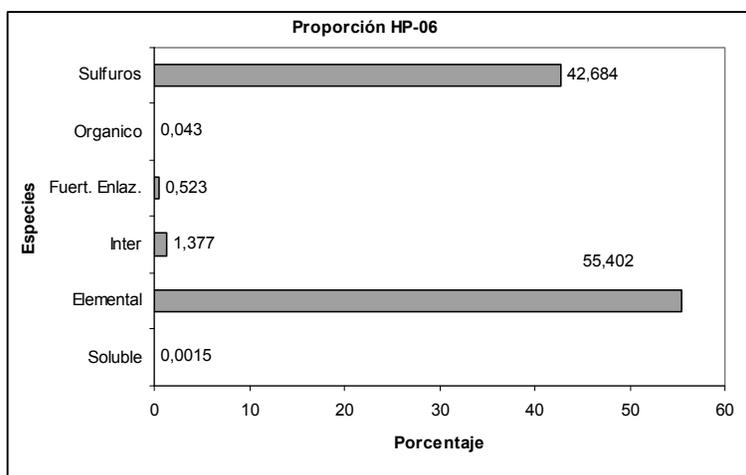
Tabla VI.2 Resultados de la especiación química secuencial aplicada a la muestra HP-07.

HP-06	Soluble	Elemental	Inter	Fuert. Enlaz.	Organico	Sulfuros	Total
HP-06-A	0,000	336,870	9,850	2,670	0,410	SM	
HP-06-B	0,000	411,670	9,640	4,520	ND	256,980	
HP-06-C	0,030	355,770	9,280	1,580	0,310	321,500	
HP-06-D	SM	SM	7,840	5,120	0,130	272,320	
PROMEDIO	0,010	368,103	9,153	3,473	0,283	283,600	664,622
%	0,002	55,402	1,378	0,523	0,043	42,684	100,030
DES. EST.	0,017	38,895	0,906	1,637	0,071	33,707	

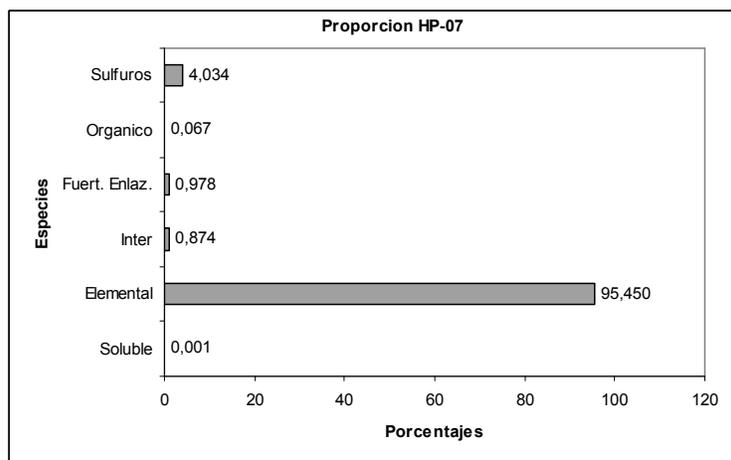
SM: sin medición ND: no detectable

Tabla VI.2 Resultados de la especiación química secuencial aplicada a la muestra HP-06

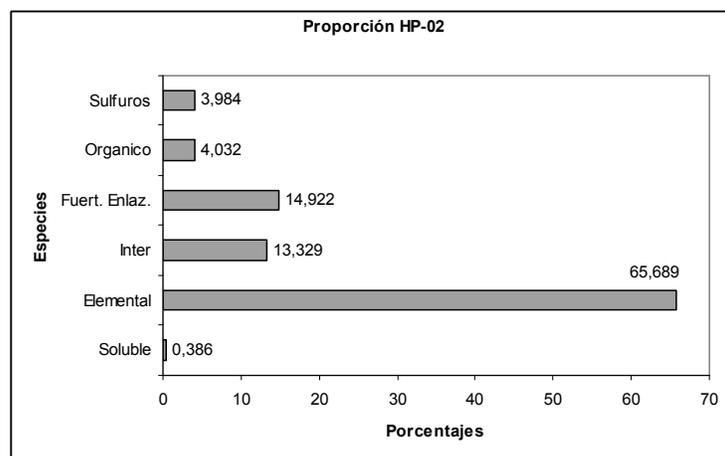
Para un mejor entendimiento de las cantidades de las especies de mercurio en las tres matrices, se muestra a continuación graficas de proporcionalidad para cada una de las muestras especiadas.



Grafica VI.3 Porcentaje de cada especie en la muestra HP-06



Grafica VI.4 Porcentajes de de cada especie en la muestra HP-07



Grafica VI.5 Porcentajes de cada especie en la muestra HP-02

VI.3 Análisis de la especiación de las muestras con un contenido de Hg superior a 23 ppm obtenidas en Hidalgo

En lo que respecta a la muestra HP-02 la cual se encuentra en la latitud N 20°03'21.3'' longitud WO 98°46'37.1'' y en la altitud 2354 m, localizada en la ciudad de Pachuca, que rebasó el límite permitido fue la de menor cantidad de mercurio; se observa que las menores proporciones corresponden a mercurio soluble y al orgánico, lo cual también se observa en las otras dos muestras, esto es evidencia de que en el sitio no se encuentran microorganismos que puedan metabolizar el mercurio y formar los enlaces metal carbón, la especie soluble no aparece puesto que pudo desaparecer con lluvia. La mayor proporción se encuentra en mercurio elemental, es decir, mercurio metálico que en realidad podría estar amalgamado con algún metal y es la causa de esta concentración antropogénica de Hg, relacionada directamente con la explotación de plata. El balance de materia es congruente, ya que la cantidad de mercurio especiado y la cantidad de mercurio total coinciden con una diferencia del 2.3 % aproximadamente, esto es un error pequeño, menor al 5% y puede ser considerado como satisfactorio. Este error puede ser atribuido a la suma de pequeñas pérdidas en las diferentes manipulaciones de mercurio durante el proceso químico, esto es muy probable en fracciones pequeñas del metal no son extraídas en una etapa y son leídas en una etapa posterior a esta.

En lo que respecta a la muestra HP-06 latitud N 20°04'57.9'' longitud WO 98°45'38'' y altitud 2360 m, que es la muestra con mayor cantidad de mercurio total, también es la muestra que menor error de determinación tuvo aproximadamente 0.03%. Las especies dominantes corresponden a sulfuro de mercurio y a mercurio elemental, no solo son las más abundantes sino que ambas proporcionan más de 97% de todo el mercurio, el resto pertenece a especies intercambiables. También es una muestra contigua a otra que contiene altas concentraciones de mercurio total. La fuente de éste mercurio podría ser antropogénica siempre y cuando no existan vetas de cinabrio en la zona, ya que de ser así podría tratarse de una veta natural de mercurio. Es

importante investigar el origen de éste suelo, es decir si fue agregada y no se trata de su ubicación natural en la zona.

En lo que respecta a la muestra HP-07, la cual se encuentra en latitud N 20°05'21.5'' longitud WO 98°45'14.0'' y altitud 2367 m, es la segunda muestra con mayor cantidad de mercurio total. Error de 1.4 % en el balance de materia entre el mercurio total y la suma de especies. En éste caso, casi la totalidad de la muestra corresponde a mercurio elemental, no hay ninguna otra especie dominante. Más del 90 % en ésta muestra es mercurio metálico. Para poder determinar si existe una relación con la actividad minera y esta alta concentración de mercurio, se determinó el contenido de plata que resultó en una estequiometría menor de 4 partes de mercurio y una de plata, la cual se aproxima a la relación que se utiliza en el proceso de patio

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos nos permiten concluir lo siguiente:

El trabajo realizado con el método modificado de especiación química secuencial resulta adecuado en sus resultados por la congruencia entre la totalidad de mercurio y la suma de las especies, en todas las muestras estudiadas.

La técnica de formación de hidruros para la determinación de mercurio es una técnica analítica adecuada para métodos de especiación, la exactitud de la determinación es mérito de ésta metodología.

De los sitios escogidos sólo la ciudad de Pachuca contiene contaminación alta por mercurio, por lo que se requiere tomar un mayor número de muestras en esta área y determinar con mayor certidumbre el riesgo al que puedan estar expuestas las personas y el ambiente, no debe olvidarse que el mercurio metálico y el cinabrio son tóxicos, y que el área total en una zona que contiene alta concentración de mercurio.

La ubicación de la mayor concentración corresponde a la muestra HP-06 que se encuentra en un club de golf en el cual hay gente expuesta a dos especies de mercurio: mercurio metálico y cinabrio; ambas especies son tóxicas y pueden degenerar en padecimientos físicos o envenenamiento, dependiendo de la concentración de mercurio que ingrese al cuerpo y la vía por la cual lo hace.

Las muestras HP-07 y HP-02 corresponden a unidades habitacionales, el mayor riesgo es para la ubicación de la muestra HP-07, pues tiene concentraciones muy altas de mercurio elemental. Todo indica que se necesita estudiar con más detalle los suelos de Pachuca, tanto en las zonas estudiadas como en otras no consideradas en éste trabajo.

Es conveniente continuar con un estudio más detallado de estas tres zonas y ampliar la investigación para detectar otros metales, *por lo general asociados a los minerales que contenían plata*, que puedan ser perjudiciales para la salud

Bibliografía

1. Civergrafía <http://www.gabrielbernat.es/colonia/mineria/html/obtencion.html> GABRIEL BERNAT *Métodos coloniales para la extracción de plata*. 3 de febrero de 2008.
2. J. JOAQUÍN IZQUIERDO *La primera casa de las ciencias en México* El real seminario de minería (1792 – 1811). Ediciones ciencias México D.F. 1958.
3. MODESTO BARGALLÓ *La química inorgánica y el beneficio de los metales en el México prehispánico y colonial* Tomo 1. Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México C.U. 1966.
4. IGNACIO GONZÁLES CASANOVAS, SERENA FERNANDEZ *Minería americana colonial y el siglo XIX* . Instituto nacional de antropología e historia INAH México D.F. 1994.
5. DORA M.K. DE GRINBERG *Los señores del metal, minería y metalurgia en Mesoamérica*. Consejo Nacional para la Cultura y las Artes, Pangea Editores S.A de C.V.
6. FRANCISCO XAVIER DE GAMBOA *Comentarios a las Ordenanzas de Minas 1761*. Miguel Ángel Porrúa LIBREERO-EDITOR México D.F. 1987 .
7. GAONA MARTÍNEZ, XAVIER *El mercurio como contaminante global desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente*, tesis de maestría, España, Universidad Autónoma de Barcelona, 2004.
8. SORIA LUIS, *Metodología para la prevención de accidentes y daños a la salud y al ambiente ocasionados por mercurio o sus compuestos*.
9. KIRK – OTHOMER *Encyclopedia of Chemical Technology USA*, John Wiley. Vol. 13 Second Edition 1967
10. PERRY & CHILTON, *Chemical Engineering handbook fifth edition*. McGraw-Hill, Kogakusha.
11. Civergrafía [http://es.wikipedia.org/wiki/Mercurio_\(elemento\)](http://es.wikipedia.org/wiki/Mercurio_(elemento)) 17 de diciembre de 2007.
12. WORLD HEALTH ORGANIZATION, *Environmental Health Criteria 86, Mercury – Environmental Aspects, Ginebra 1989*.
13. Civergrafía <http://www.segulab.com> MSDS fichas de seguridad en la red para sustancias químicas y reactivos. Marzo 2007
14. ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD, *Criterios de salud ambiental del mercurio*. Washington D.C. 1978.
15. CANADA, *Interim report: Phase II – Stage 1 of mercury task force study Zacatecas, Mexico*, BARRENCO INC. 2003
16. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, PUBLIC HEALTH SERVICE, CENTER FOR DISEASE CONTROL, *A system for prevention, assessment, and control of exposure and health effects from hazardous sites (S.P.A.C.E. for health)* 1984.
17. ESPAÑA, INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO, *Mercurio Control Ambiental y Biológico* NTPE-e Serie 5 No. 156-190, 1986, España.
18. MÉXICO, SECRETARÍA DEL TRABAJO Y PREVISIÓN SOCIAL, *NOM-010-STPS-1999, Condiciones de seguridad e higiene en los centros de*

trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral, 1999, México.

19. MÉXICO SECRETARÍA DE SALUD NOM-127- SSA1- 1994, *Salud ambiental, agua para uso y consumo humano, límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, 1994, México.*
20. DAVID HAVEY, *Modern Analytical Chemistry* McGraw Hill 2000 USA.
21. LAJUNEN, L. , *Spectrochemical Analysis by Atomicabsortion and Emision*, Royal Academy of Chemistry, UK 1992.
22. Civergrafía, <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id145/id145.html#> U.S. Department of Labor Occupational Safty & Health Administration, 28 de marzo 2008.
23. Civergrafía, <http://www.epa.gob/epaowser/hazwaste/test/main.htm> USA EPA TEST METHODS 28 de marzo 2008.
24. DI GULIO, RYAN, *Mercury in soils, sediments, and clams from a North Carolina peatland,water, air and soil polution* 33(1987)
25. BIESTER, SCHOLZ, *Determination of of mercury bindings forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions*, Environmental Science and Technology 1997, 31.
26. WALLSCHLÄGER, *Mercury speciation in floodplain, soils and sediments and soils*, Analytica Chimica Acta 479, 2003
27. LACERDA, EBINGHAUS, *Mercury contaminated sites, first edition*. Springer-Verlag Publishers. Berlin 1999.
28. BLOOM, *Selective extractions to assess the biogrochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils* Analytica Chimica Acta 479, 2003.
29. OLMOS *Estudio de los métodos de especiación química secuencial de mercurio en jales de minería*. Tesis de licenciatura Facultad de química UNAM.