



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

**DISTRIBUCIÓN Y DEPOSICIÓN DE Hg_{TOTAL} EN AGUA
DE LLUVIA EN LA ZONA DE SAN JOAQUIN, QRO. EN
EL PERÍODO DE SECAS FRÍAS Y SECAS CALIENTES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA

PAULINA PATIÑO MARTÍNEZ

JURADO EXAMINADOR:

**DR. GILBERTO HERNÁNDEZ SILVA
DR. LUIS MIGUEL MITRE SALAZAR
DRA. MARÍA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ
DRA. ROCÍO GARCÍA MARTÍNEZ
M. EN C. SARA SOLÍS VALDEZ**



Agosto del 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios la oportunidad de vivir y vivir haciendo lo que mas me gusta.

A mi madre y mi hermana, ellas que siempre han estado conmigo apoyándome y dándome una palabra de aliento y el recuerdo de la recompensa del esfuerzo al trabajo cumplido.

A mi esposo el cual es mi equipo y compañero, fuente de motivación diaria.

A todos mi catedráticos y asesores, el Dr. Gilberto, Dra. Rocío, Dr. Mitre y M. en C. Sara, por transmitirme sus conocimientos y experiencias, por su dedicación y profesionalismo y por formar parte de este viaje de aprendizajes que marca una etapa muy importante en mi vida.

A todos los maestros que influyeron en mi para potenciar el hambre de investigación, la cual es básica para mi motivación diaria.

A los Arqueólogos Elizabeth y Alberto, y los dueños del MESON DE DONIA LUPE, por dar la oportunidad y confianza de utilizar sus instalaciones e interés en las actividades, acciones que resultan básicas para el desarrollo de este proyecto.

A CONACYT por apoyar desde un inicio mi desarrollo como investigadora y brindarme las oportunidades de crecimiento las cuales son el fomento de una acción sinceramente anhelada: creer en México.

A mis compañeros y amigos de la UNAM que me dieron la mano cuando las dudas llegaban y que de manera solidaria y de equipo, hacían que el paso dado fuera hacia la dirección correcta.

INDICE

Resumen

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos	4
1.2 Justificación	4
1.3 Metas	4
CAPITULO II. ANTECEDENTES	
2.1 San Joaquín Distrito Minero	5
2.2 Geología	8
2.3 Suelos	11
2.4 Clima	13
CAPÍTULO III. MARCO TEÓRICO	15
3.1 Mercurio (Hg)	15
3.2 Atmósfera	22
3.3 Formación de nubes y lluvia	24
3.4 Factores que influyen en la química de la lluvia	27
CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA	
4.1 Diseño de muestreo	33
4.1.1 Instrumental	35
4.1.2 Sitios de muestreo	36
4.2 Preparación de muestras	39
4.2.1 Determinación de mercurio total (Hg _{Total})	41
4.2.2 Determinación de Iones inorgánicos	44
4.3 Métodos analíticos	45
4.3.1 Técnicas usadas para determinar mercurio e iones inorgánicos	45
4.3.2 Generalidades de la técnica espectrofotometría de absorción atómica (flama)	46
4.3.3 Generalidades de la técnica cromatografía iónica de líquido de alta resolución (HPLC)	48
4.3.4 Generalidades de la técnica espectrofotometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	50
4.4 Análisis químico	51

4.4.1 Mercurio	51
4.4.2 Iones inorgánicos	52
4.5 Modelo HYSPLIT	54
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
5.1 Resultados	56
5.2 Estadística descriptiva	57
5.3 Pruebas de coeficiente de correlación de rangos de Spearman (r_s).	64
5.4 Modelo HYSPLIT	72
5.5 Discusión de resultados	73
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES	84
BIBLIOGRAFÍA	85
ANEXO I Concentraciones de iones mayores de las muestras de lluvia colectada en mg L^{-1} .	92
ANEXO II Concentraciones de Hg_{Total} en agua de lluvia, fracción soluble e insoluble en $\mu\text{g L}^{-1}$.	93
ANEXO III Mapa de trayectorias de las masas de aire en la zona de estudio, Diciembre 2009 – Junio 2010.	94
ANEXO IV Mapa de trayectorias de las masas de aire por sitio de muestreo, Diciembre 2009 – Junio 2010.	105

FIGURAS

Fig. 2.1 Mapa de la distribución de microcuencas en la zona de estudio.	5
Fig. 2.2 Mapa geológico de la zona de estudio.	8
Fig. 2.3 Mapa edafológico de la zona de estudio.	12
Fig. 2.4 Tipos de clima de la zona de estudio.	14
Fig. 3.1 Ciclo Biogeoquímico del Mercurio.	17
Fig. 4.1 Ubicación de los sitios de muestreo.	34
Fig. 4.2 Colector pasivo.	35
Fig. 4.3 Sitio 1.- Zona arqueológica Ranas, fotografía de colector pasivo.	36
Fig. 4.4 Sitio 2.- Zona Arqueológica Toluquilla.	37
Fig. 4.5 Sitio 3.- Hotel, ubicado en la cabecera municipal San Joaquín.	38
Fig. 4.6 Sistema de Filtración Magnético Gelman de 47 mm.	40
Fig. 4.7 Método experimental para determinar iones inorgánicos y mercurio total (Hg_{Total}).	41
Fig. 4.8 Horno de Microondas.	43
Fig. 4.9 Espectrofotómetro de Absorción Atómica (Perkin Elmer Aanalyst 300 con flama).	47
Fig. 4.10 Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (Dionex ICS-2500 HPLC/IC).	49
Fig. 5.1 Gráficas de Caja, iones inorgánicos fracción soluble.	60
Fig. 5.2 Gráficas de caja, iones inorgánicos fracción insoluble.	60
Fig. 5.3 Gráficas de caja, Iones inorgánicos Total.	60
Fig. 5.4 Gráfica de caja de mercurio.	61
Fig. 5.5 Gráfica de caja y bigotes de mercurio por sitio de muestreo.	63
Fig. 5.6 Gráficas de regresión lineal, para iones fracción insoluble.	67
Fig. 5.7 Gráficas de regresión lineal, para iones fracción soluble (a).	68
Fig. 5.8 Gráficas de regresión lineal, para iones fracción soluble (b).	69
Fig. 5.9 Gráficas de regresión lineal, para iones fracción soluble (c).	70
Fig. 5.10 Gráficas de regresión lineal, para iones fracción soluble (d).	71
Fig. 5.11 Gráficas de regresión lineal, para iones fracción soluble (e).	72
Fig. 5.12 Minas alrededor de la zona de estudio.	80
Fig. 5.13 Trayectorias regresivas a 500 m en los tres sitios de monitoreo.	83

TABLAS

Tab. 2.1 Estimaciones de mermas de Hg Reportado por el Consejo de Recursos Minerales en 1985 entre 1970 – 1974.	7
Tab. 2.2 Distritos Mineros cercanos a la zona de estudio (Carta Geológica Minera San Joaquín F14-C58).	10
Tab. 5.1 Concentraciones promedio (CP), desviación estándar de la concentración promedio (DECP), mediana de las concentraciones (MEDC), mínimo (Mín) y máximo (Máx), en mg L ⁻¹ , de los iones inorgánicos, en agua de lluvia colectada en las tres estaciones de monitoreo durante el período secas frías y calientes 2009- 2010.	58
Tab. 5.2 Concentraciones promedio (CP), desviación estándar de la concentración promedio (DECP), mediana de las concentraciones (MEDC), mínimo (Mín) y máximo (Máx), en µg L ⁻¹ , de mercurio total (Hg _{Total}), en agua de lluvia colectada de los tres sitios de monitoreo durante el período secas frías y calientes 2009- 2010.	61
Tab. 5.3 Concentraciones promedio (CP), desviación estándar de la concentración promedio (DECP), mediana de las concentraciones (MEDC), mínimo (Mín) y máximo (Máx), en µg L ⁻¹ , de mercurio total (Hg _{Total}), en agua de lluvia colectada en las tres sitios de monitoreo durante el período secas frías y calientes 2009- 2010.	62
Tab. 5.4 Correlación de iones inorgánicos con un $r_s > 0.6$.	65
Tab. 5.5 Matriz de Correlación de Rango de Spearman (r_s) Niv de Significancia < 0.05.	66
Tab. 5.6 Estadística descriptiva de la campaña de muestreo de mercurio total por estación.	71
Tab. 5.7 Correlación de iones inorgánicos con un $r_s > 0.6$.	73
Tab. 5.8 Matriz de Correlación de Rango de Spearman (r_s) , Niv de Significancia <.05000.	74
Tab 5.9 Concentraciones de iones en zonas rurales en diferentes partes del mundo en mg L ⁻¹ .	76
Tab. 5.10 Correlación de Spearman, $r_s > 0.6$, para Fracción Soluble.	80
Tab. 5.11 Correlación de Spearman, $r_s > 0.6$, para Fracción Insoluble.	81

RESUMEN

El monitoreo de mercurio en la atmósfera por influencia de jales y terreros en México es limitado, siendo el mercurio reconocido como una sustancia altamente tóxica para el ser humano. La migración del mercurio del suelo a la atmósfera está influenciada por sus propiedades intrínsecas al volatilizarse a temperatura ambiente ó por acción de la erosión eólica. El mercurio en la atmósfera puede ser transportado y depositado en seco o húmedo a diferentes distancias de su emisión, acumulándose en distintos ambientes pudiendo así causar daños en la salud de la población. El objeto de este estudio fue determinar el mercurio total $Hg_{(Total)}$ en agua de lluvia durante el período Diciembre 2009–Junio 2010, en la zona minera del municipio de San Joaquín, Querétaro, y analizar las trayectorias de transporte de masas de aire que puedan afectar los flujos de depósito de $Hg_{(Total)}$ aplicando el programa de modelación HYSPLIT. Las tres estaciones de estudio fueron: Sitio 1.- Zona arqueológica de Ranas, Sitio 2.- Zona arqueológica Toluquilla y Sitio 3.- Hotel, ubicado en la cabecera municipal San Joaquín. En toda la campaña de muestreo se recolectaron un total de 24 muestras, que fueron divididas en fracción soluble e insoluble para la cuantificación de iones inorgánicos y $Hg_{(Total)}$. El método analítico por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) fue empleado para determinar Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} ; para sales solubles (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+) se usó Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), mientras que para determinar las concentraciones de $Hg_{(Total)}$ se empleó la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado por inducción ICP-OES. Las concentraciones más altas, se presentaron para los iones sulfatos, nitratos, calcio y amonio, con una media total de 7.72, 1.76, 2.83 y 3.85 $mg L^{-1}$ respectivamente. Para las concentraciones de mercurio en la precipitación pluvial, se observó que el $Hg_{(Total)}$ en la fase de partículas, sobrepasa las concentraciones en la fase soluble, con valores de 36.49 $\mu g L^{-1}$ para la fracción soluble y 67.47 $\mu g L^{-1}$ en la insoluble. No se presentaron correlaciones entre las concentraciones de mercurio fracción insoluble y soluble; ni tampoco se correlacionó el $Hg_{(Total)}$ con otros iones inorgánicos. Se concluye que el proceso dominante en la deposición de material particulado, es la deposición en seco y que existe una menor influencia en la remoción de aerosoles por agua de lluvia como lavado atmosférico (wash out) y nucleación (rain out). Es probable que estos procesos estén en relación con la erosión eólica. Las altas concentraciones de $Hg_{(Total)}$ atmosférico posiblemente provienen de los terreros y/o jales de minas expuestas a cielo abierto, que existen en la zona de estudio y que son arrastradas por la acción de flujos de masas de aire como se pudo observar en el Modelo HYSPLIT. Las actividades mineras actuales y/o pasadas en la zona de estudio, así como las condiciones meteorológicas y orográficas de la región, influyen en el transporte del mercurio en la atmósfera ya sea como mineral o compuesto, contribuyendo en la existencia y persistencia de este metal.

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

La minería es una de las vías por las cuales los metales entran al medio ambiente (Salomons 1995). En relación con el aprovechamiento de mercurio (Hg), tanto las mermas, que son el resultado del tratamiento de la mena (jales), como los residuos derivados de la actividad de extracción (terreros), generan desechos que se depositan en la superficie, provocando suelos enriquecidos de mercurio en la zona y, por lo tanto, contaminación de su entorno.

El Hg tiene una característica importante que ha sido estudiada desde hace tiempo, y es que, los suelos enriquecidos con mercurio (ya sea producto de actividad antropogénica o desarrollados en forma natural) son fuente de mercurio hacia la atmósfera (Lindberg *et al.*, 1999). Esto hace que el Hg sea fácilmente transportable y transformado en la atmósfera (Steffen, 2008).

Las especies del Hg emitidas a la atmósfera principalmente son mercurio elemental gaseoso Hg (0) y mercurio divalente Hg (II), especies que pueden estar en forma de gas o partícula, comportándose cada especie de diferente manera. Sin embargo, el tipo de mercurio emitido también está función a las características de la fuente (Lindberg *et al.*, 2007; Landis 2002).

El mercurio emitido por suelos enriquecidos de mercurio puede ser depositado localmente o transportado a largas distancias de la fuente de emisión (Lindberg *et al.*, 2007). Antes de ser depositado, el mercurio atmosférico tiene la capacidad de cambiar su especie química, procesos controlados por diferentes factores. El mercurio elemental gaseoso Hg (0) es relativamente inerte a reacciones químicas con otros componentes atmosféricos y su tiempo de residencia es del orden de 1 año (Schroeder y Munthe, 1998), por lo que una vez liberado a la atmósfera, puede ser dispersado y transportado a largas distancias antes de ser re-depositados en los ecosistemas terrestres y

acuáticos; mientras que el Hg (II), está presente en forma de gas partícula (adherido a los aerosoles); en comparación con el mercurio elemental, el Hg (II) está presente menos tiempo en la atmósfera; se estima de días a un par de semanas (Kocman *et al.*, 2010).

El mercurio en la atmósfera es removido por procesos en húmedo y en seco; la deposición de partículas en seco, ocurre por la sedimentación gravitacional sobre la superficie; en húmedo, los aerosoles y gases se disuelven y adhieren en las gotas de lluvia para posteriormente precipitarse (Azimi *et al.*, 2003).

El paso de los metales traza por la atmósfera, es un factor importante en su ciclo biogeoquímico (Galloway *et al.*, 1982). Durante el evento de la lluvia, estos gases y aerosoles son incorporados dentro de las gotas que la forman; por lo que en su análisis, se puede identificar y cuantificar las especies químicas presentes en la atmósfera y obtener así, información sobre la deposición de los constituyentes atmosféricos (Freydier *et al.*, 1998). Tanto los procesos naturales como los antropogénicos aumentan las concentraciones de metales pesados en la atmósfera y estos pueden ser transportados a largas distancias como pequeñas partículas, las cuales forman agregados, o son lavadas por la lluvia.

Actualmente la presencia de mercurio es reconocida como un problema ambiental importante por su toxicidad, tanto para seres humanos como para los ecosistemas (Loredo *et al.*, 2007 Wright and Welmourn, 2002). Su toxicidad varía según la forma química, cantidad, vía de exposición y vulnerabilidad de la persona expuesta (PNUMA, 2005).

La gravedad de los daños que pueden ocasionar a la población se ilustra en los episodios de intoxicación ocurridos en la Bahía de Minamata en Japón e Irak, en 1953 y en 1960 respectivamente. El primero como resultado de la ingestión de pescado que contenía metilmercurio procedente de aguas contaminadas por descargas de plantas

fabricantes de acetaldehído; afectando a 2,955 personas de las que 111 fallecieron. En Irak por el consumo de grano tratado con fungicida que contenía mercurio teniendo como consecuencias 6500 personas intoxicadas y 459 fallecidas (PNUMA, 2005; Noelle, 2009, Harada, 1995).

En México existe un inventario preliminar de emisiones de mercurio a la atmósfera; dentro de las fuentes de emisiones de mercurio importantes se encuentra la minería. Entre los principales yacimientos de mercurio en México se encuentran los estados de San Luís Potosí, Zacatecas, Querétaro, Guanajuato y Guerrero. Los lugares donde se realizó la mayor extracción de mercurio fue en los estado de Querétaro, San Luís Potosí y Zacatecas (Consejo de Recursos Minerales, 2002).

Para evaluar el impacto de la contaminación del mercurio en la zona, es necesario caracterizar los diferentes componentes o compartimentos (agua, aire, suelo y biota) que forman parte del ciclo biogeoquímico del mercurio, determinando las concentraciones de mercurio en cada uno de ellos. La contribución de este trabajo contempla parte de lo que es el sistema atmósfera, a través del análisis de la composición química del agua de lluvia y su concentración de mercurio.

Para evaluar la contaminación atmosférica de mercurio se midieron las concentraciones de mercurio en agua de lluvia en la zona de estudio conocida como el Distrito Minero de San Joaquín, municipio del estado de Querétaro.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo General

Cuantificar el mercurio total (Hg_{Total}) presente en la composición química del agua de lluvia en dos períodos: secas frías y secas calientes, en la región de San Joaquín, ubicado al Sur de la Sierra Gorda de Querétaro.

Objetivos Específicos

Determinar el Hg_{Total} en la fracción soluble e insoluble del agua de lluvia, durante la campaña de muestreo que se llevó a cabo de Diciembre 2009 a Junio 2010.

Mediante las trayectorias de transporte de masas de aire, analizar los flujos de depósitos de Hg_{Total} , aplicando el programa HYSPLIT.

1.2 JUSTIFICACIÓN

El monitoreo de la composición química y las concentraciones de mercurio en el agua de lluvia en la región de estudio, constituyen una información fundamental en el conocimiento del ciclo biogeoquímico del mercurio, ya que contribuye a explicar cómo es el transporte atmosférico del elemento y si es posible, encontrar alguna correlación con los demás compartimentos del sistema.

1.3 METAS

Conocer y explicar las variaciones en la concentración de mercurio y entender los mecanismos de incorporación del Hg en el agua de lluvia y transporte atmosférico.

CAPITULO II. ANTECEDENTES

2.1 SAN JOAQUIN DISTRITO MINERO

El área de estudio abarca 172 km² aproximadamente y está integrada por cinco microcuencas que convergen hacia el río Extóraz al norte y, una microcuenca al sur que pertenece a la cuenca hidrológica del río Moctezuma (Hernández *et al.*, 2009). En la figura 2.1 se muestra la distribución de cuencas.

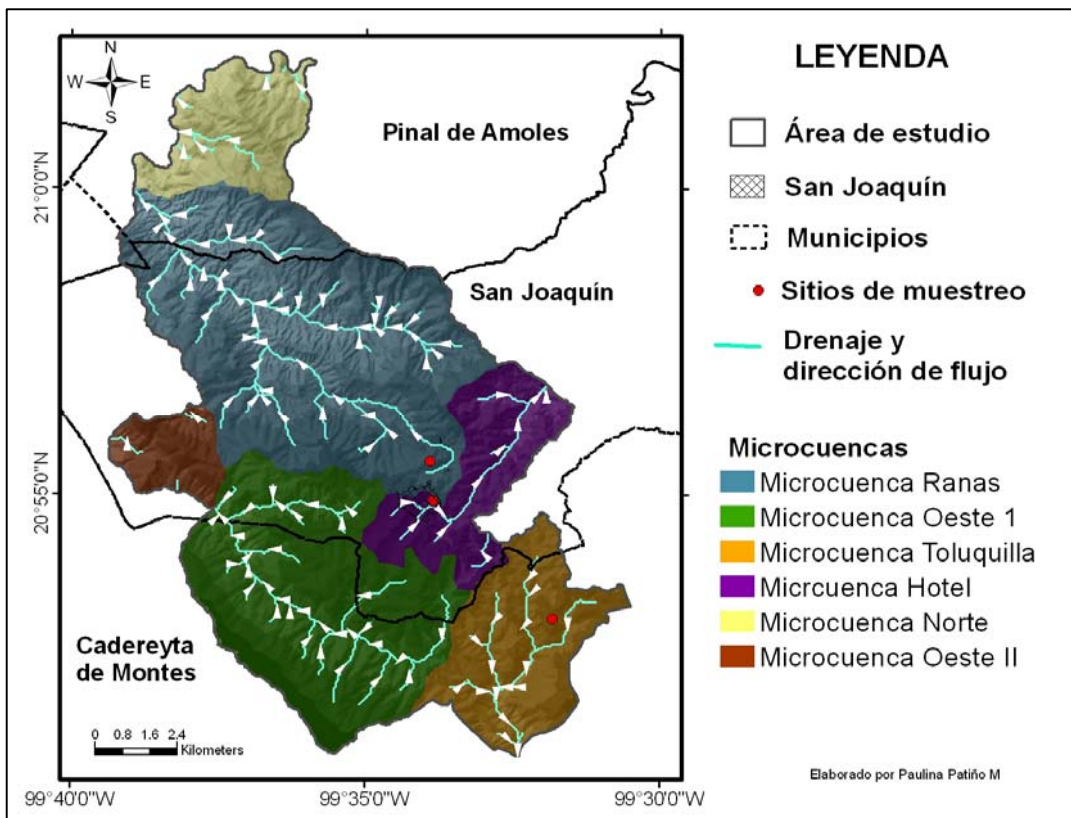


Fig. 2.1 Mapa de la distribución de microcuencas en la zona de estudio.

La delimitación de la zona de estudio está determinada básicamente por:

a) La región de influencia de las actividades mineras prehispánicas y modernas del mercurio (Hernández *et al.*, 2009).

b) La delimitación dada por el concepto de cuenca hidrológica, tomando en cuenta la relación que guarda con los ecosistemas y la interdependencia que mantiene con el ciclo hidrológico y que permite detectar múltiples funciones y alteraciones que suceden en ella (Sarukhán y Mass, 1999).

En la región la explotación del cinabrio (principal mena de mercurio) se inició desde el período prehispánico, evidenciado por socavones localizados cerca de las zonas arqueológicas de Ranas y Toluquilla. El cinabrio se utilizó como pigmento y ofrenda funeraria en el región (Caupio-Pérez *et al.*, 2004; Ávila, 2008, Mejía E, 2009.).

Otra época significativa en la extracción de mercurio (Hg) fue en entre 1960 y 1970 colocando a Querétaro como el primer productor nacional de este mineral. Las principales minas fueron: La Barranca, La Lana, Santa Juanita, La Fe, Calabacillas, Maravillas, etc., y específicamente en el municipio de San Joaquín: La Fe, La Liga, La Tinaja, Morelos, El Mono y La Tranca; estimando una producción de 142 toneladas mensuales (Mérida, 1987).

Un dato importante que hay que resaltar es el método de extracción del mercurio y el porcentaje de eficiencia de éste. En la región se trabajó con hornos rústicos, teniendo una recuperación del 60 y 75 % de mercurio en los mejores casos. En la Tabla 2.1, se muestra una aproximación de los residuos generados en el proceso de aprovechamiento de mercurio (Consejo de Recursos Minerales en 1985, para el período de 1970 – 1974).

Del auge del distrito minero en la zona, solo quedan evidencias de ruinas de las instalaciones mineras (Caupio *et al.*, 2004). El gran aprovechamiento del mercurio, tuvo como consecuencia la presencia actual de áreas enriquecidas con mercurio a cielo abierto, producto de las mermas de la industria minera.

Tab. 2.1 Estimaciones de mermas de mercurio, reportado por el Consejo de Recursos Minerales, entre 1970 – 1974.

Municipio	Producción (Kg) 1970 – 1974	Recuperación óptima estimada por tipo de horno	Desecho estimado (Kg)
San Joaquín	1, 261,000	75 %	315,250
Cadereyta	1,002,000	75 %	250,500
Pinal de Amoles	668,000	75 %	167,000

2.2 GEOLOGÍA

El Distrito Minero de San Joaquín se encuentra en lo que se denomina Sierra Gorda Queretana al sur de la Sierra Madre Oriental. Esta zona se caracteriza por una topografía muy abrupta que va desde 3000 m hasta 800 m de altitud en las partes más bajas. En la figura 2.2 se muestra el mapa geológico realizado por Martínez-Reyes *et al.*, 2009.

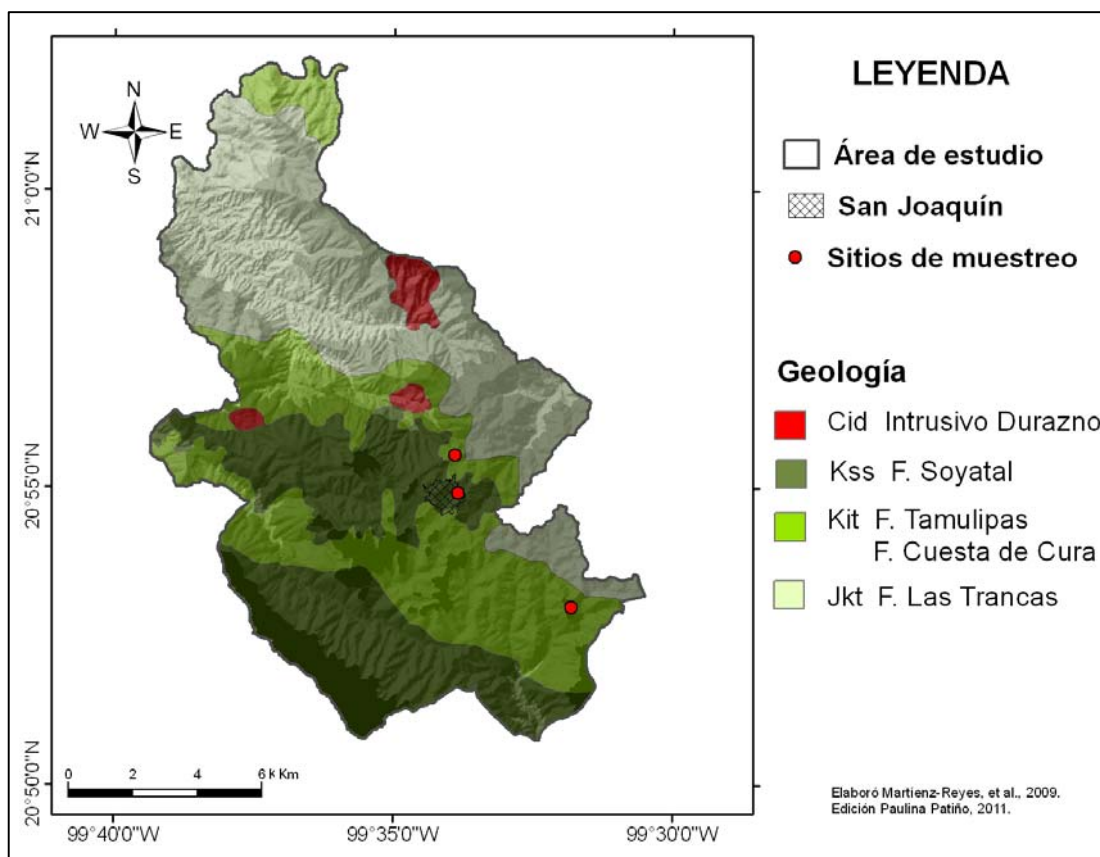


Fig. 2.2 Mapa geológico de la zona de estudio.

Se describe a continuación la síntesis de la evolución geológica, resumida de los trabajos de: Martínez-Reyes *et al.*, 2009; Carta Geológica Minera San Joaquín F14-C58, 1998; Monografía Geológico – Minera del estado de Querétaro 1992 y Síntesis Geográfica, 1986.

Las rocas más antiguas que afloran son del Mesozoico, Jurásico Superior – Cretácico Inferior (145 m.a.), representadas por la formación Las Trancas, rocas de cuenca marina con influencia de volcanismo, conglomerados intercalados con lutitas y calizas arcillosas.

La Formación Las Trancas está en contacto concordantemente con la Formación El Doctor, rocas de plataforma marina equivalente en tiempo. Se encuentran también las Formaciones Tamaulipas y Cuesta de Cura, formadas en ambiente de talud y cuenca marina respectivamente, a las que se les asignó una edad del Albiano – Cenomaniano (112- 66.6 m.a.). La Formación El Doctor, está constituida por calizas de grano fino; mientras que la Formación Tamaulipas está conformada por calizas arenosas y brechoides; y por último, la Formación Cuesta de Cura, donde se encuentran depósitos de cuenca de espesor variable, formando estratos de calizas y lutitas.

Sobrepuesta a estas unidades está la Formación Soyatal, unidad del Turomaniano (93 m.a.), donde hay depósitos de cuenca marina con estratos delgados a medianos de calizas y lutitas.

Las rocas de ambiente marino del Mesozoico fueron plegadas y deformadas a finales del cretácico por la orogenia Laramídica. Mientras que el Cenozoico está constituido por rocas continentales e ígneas intrusivas y extrusivas.

En la zona afloran intrusivos (Paleogeno-Neogeno 65 – 5 m.a.), encajonados en rocas mesozoicas, los intrusivos son de composición variable de granodiorita a diorita; éste constituye un vulcanismo Paleogeno-Neogeno.

Los yacimientos minerales metálicos, están relacionados con éstos eventos magmáticos de intrusivos graníticos del Paleogeno-Neogeno al estar en contacto con sedimentos calcáreos mesozoicos (roca encajonante). Los yacimientos pueden ser de contacto, representados por skarns, que se encuentran en la aureola de metamorfismo de rocas graníticas en contacto con calizas; son cuerpos que contiene minerales de plata, plomo, zinc y cobre principalmente; ó yacimiento tipo veta desarrollados en las fisuras, rellenando fracturas; su mineralización se caracteriza por la presencia de cinabrio y metacinabrio. Este proceso es el que ocurre en las minas de San Joaquín para mercurio (Monografía Geológico–Minera del estado de Querétaro, 1992). En la Tabla 2.2 se muestran los Distritos Mineros cercanos al área de estudio.

Los yacimientos de mercurio están encajonados sobre rocas calizas del Cretácico Inferior. La mineralización se aloja en fallas y fracturas formando vetas, por lo que ésta ocurre a partir de los fluidos hidrotermales calientes relacionados con el magmatismo Paleógeno-Neógeno.

Tab 2.2 Distritos Mineros cercanos a la zona de estudio
(Carta Geológica Minera San Joaquín F14-C58).

Distrito Minero	Ubicación	Mineralización
Maconí	S 40° E y 10 Km. de San Joaquín	Sulfuros de planta , plomo, zinc y cobre.
Santo Entierro-San Juan Nepomuceno	Alrededor del San Joaquín	Óxidos y sulfuros de plata , plomo, zinc, cobre, mercurio y antimonio
El Yonthe	N 35° E y 6.5 Km. de San Joaquín	Sulfuros y óxidos de plata, plomo, zinc, cobre y mercurio

2.3 SUELO

El suelo es un cuerpo natural sobre la superficie de la tierra que contiene material vivo e inerte y que es capaz de soportar el desarrollo de los seres vivos. Los factores formadores del suelo son: material parental, topografía, clima, organismos y tiempo (Brady y Weil, 1999).

El suelo en la zona de estudio se forma a partir de la alteración de roca parental, como calizas, lutitas y areniscas que son comunes en la región. Estas rocas fueron alteradas por procesos de intemperismo físicos y químicos, desarrollando así un suelo enriquecido con arcilla y material orgánico.

En la Figura 2.3, se muestran las unidades de suelo, reportadas por INEGI en la cartografía edafológica del estado de Querétaro, carta San Joaquín F14-C58, escala 1:50,000.

Al sur de la zona se observa suelo clasificado como Luvisol, ubicado en la parte más alta de la región con una altitud de 2000 a 3400 m. Los Luvisoles son suelos que tienen mayor contenido de arcilla en el subsuelo que en el suelo superficial como resultado de procesos pedogenéticos, especialmente migración de arcilla (IUSS Grupo de Trabajo WRB, 2007).

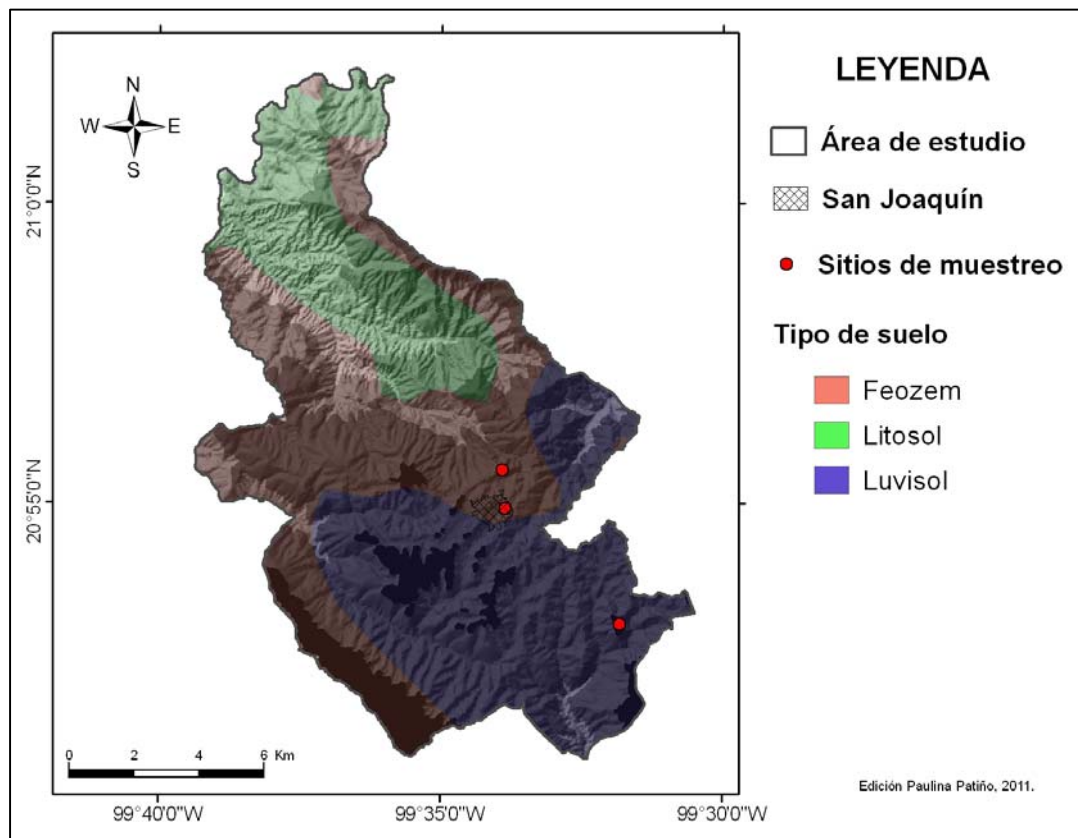


Fig. 2.3 Mapa edafológico de la zona de estudio.

La parte central del área, presenta suelo Feozem, con una marcada acumulación de materia orgánica, saturado con bases en la parte superior. Suelos de pastizales relativamente húmedos, formados en un ambiente cálido a fresco y no presentan carbonato cálcico dentro de los 100 m (IUSS Grupo de Trabajo WRB, 2007 y Porta *et al.*, 1997).

Finalmente al norte, se observa suelo clasificado como Litosol, que actualmente es conocido como unidad denominada Leptosol; son suelos muy someros sobre roca continua y fase pedregosa, comunes en regiones montañosas. Se forman en ambientes con una altitud media a alta con topografía fuertemente disectada y en áreas fuertemente erosionadas (IUSS Grupo de Trabajo WRB. 2007).

2.4 CLIMA

La zona de estudio presenta tres tipos de climas; al sur: clima templado (C); al centro: clima semiseco (B) y al norte: clima semicálido (A(C)), condicionados principalmente por la topografía. La altitud se incrementa de norte a sur, con una variación que va de 1000 – 1500 m a 2500 a 3040 m en la parte más alta.

En la **Fig. 2.4** se muestra los tipos de clima en la zona de estudio (García, 1998). El norte de la zona presenta un clima **(A) C (Wo)** semicálido que se caracteriza por una temperatura media del mes más frío mayor de 18 °C y temperatura media anual de 18 y 22° C, con lluvias en verano y sequías en invierno; el mes de máxima precipitación se encuentra entre mayo y octubre.

En la parte central, el clima es semiseco **(BS₁hw)**, caracterizado 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; con lluvias en verano, presentando su máxima precipitación entre mayo y octubre.

Por último al sur, el clima es templado **C (w)**, caracterizado por una temperatura media anual entre 12° y 18°C y, en el mes más frío, las temperaturas fluctúan entre -3° y 18° C; las lluvias predominan en verano, con las máximas entre mayo y octubre y, escasas el resto del año.

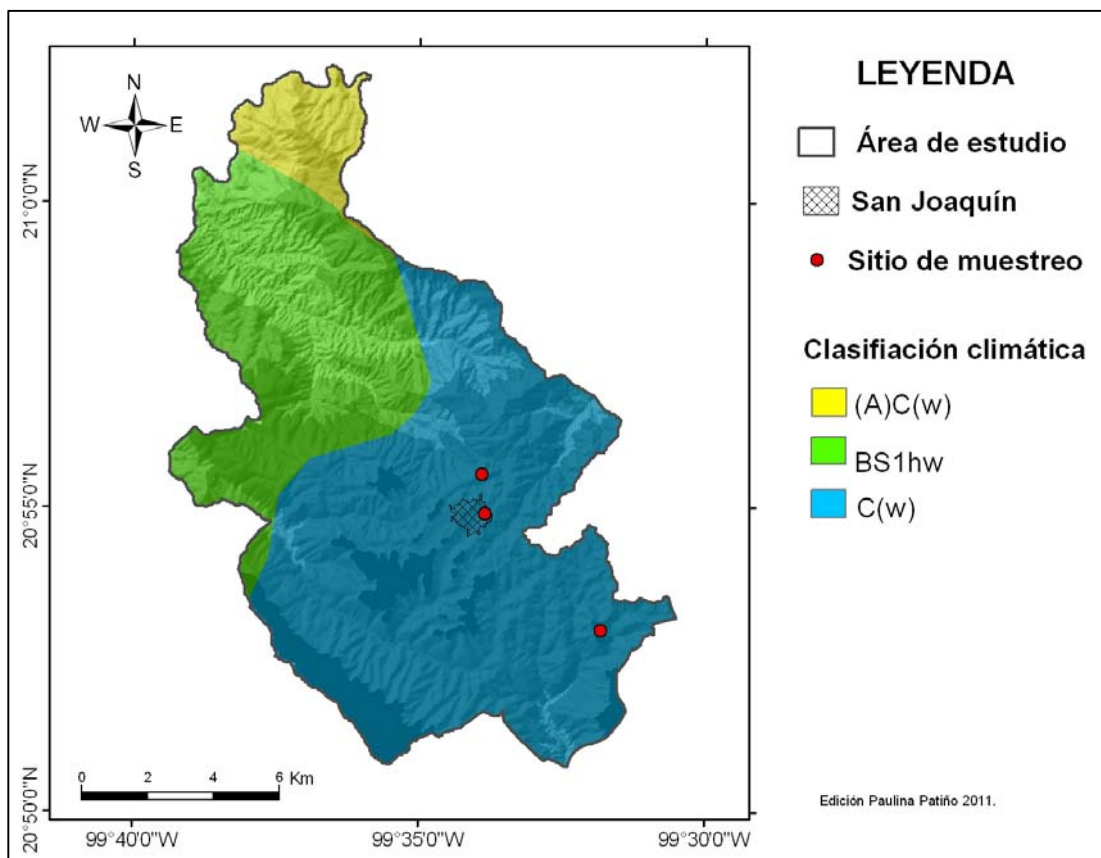


Fig. 2.4 Tipos de clima de la zona de estudio.

CAPITULO III. MARCO TEÓRICO

3.1 MERCURIO (Hg)

El mercurio es un elemento químico con símbolo Hg, número atómico 80 y peso atómico 200.59; en forma elemental se volatiliza a temperatura ambiente (Brown *et al.*, 2009).

Más de 25 minerales contienen mercurio (Hg) pero su mena principal es el cinabrio (HgS) (Schroeder y Munthe, 1998). Ha sido utilizado desde hace más de 2,300 años como pigmento de color rojizo (Parson y Percival, 2005).

El Hg participa en una serie de procesos ambientales complejos en diferentes compartimentos (agua, aire, suelo y biota). En cada uno el Hg desarrolla una serie de transformaciones químicas en los diferentes componentes del medio ambiente. Por lo que el Hg puede existir en diferentes especies químicas y cada una de estas presentar diferentes propiedades (Steffen *et al.*, 2008).

Las tres especies químicas del Hg más importantes que están presentes en el medio ambiente están como (Shroeder y Muther, 1998):

Mercurio elemental [Hg⁰ o Hg (0)], líquido, se volatiliza a temperatura ambiente, baja solubilidad en agua, es una de las especies que predomina en la atmósfera, es el más estable y está sujeto a ser transportado largas distancias en la atmósfera.

Ión mercúrico o mercurio II, [Hg²⁺ o Hg (II)], más soluble en agua que el Hg (0), se cree que es la forma principal en la deposición húmeda y presenta una afinidad para compuestos orgánicos e inorgánicos.

Metilmercurio [CH₃Hg⁺ o MeHg], forma química más tóxica y es fácilmente bioacumulado por organismos vivos.

El mercurio es emitido al aire por procesos naturales como incendios forestales, erupción de volcanes, etc. (Pirrone *et al.*, 2010). Las principales fuentes antropogénicas de emisión de mercurio al aire son plantas de energía que queman carbón, producción de cemento, de cloro, quema de desechos peligrosos y la minería (Loredo *et al.*, 2007).

Las emisiones naturales en la actualidad son menores en comparación con las emisiones antropogénicas; a escala mundial se estima que del 75 al 80% de las emisiones de Hg a la atmósfera son de origen antropogénico (Manson *et al.*, 1994).

Es importante mencionar que un grupo de expertos internacionales se reunió en el 2005, para abordar el tema “Mercurio como contaminante global”, produciendo una síntesis publicada por Lindberg *et al.* 2007. Este grupo de trabajo redefine un concepto sobre el tema, “**Re-emisión de mercurio**”. Se usó por primera vez en 1994 y se define como la emisión de mercurio a la atmósfera por factores bióticos y abióticos de las superficies de la tierra y agua, mercurio que estuvo previamente depositado sobre la superficie de la tierra por diferentes actividades ya sea natural o antropogénica.

El ciclo del mercurio se desarrolla en cuatro compartimientos: atmosférico, terrestre, acuático y biótico. En la figura 3.1, se presentan éstos procesos.

Como se mencionó anteriormente el Hg (0) es menos soluble; esto provoca que se deposite lentamente. Mientras que el Hg (II) se deposita rápidamente debido a su alta solubilidad (Parsons y Percival, 2005; Schroeder y Munthe, 1998). Por lo que las transformaciones químicas entre estos dos estados de oxidación afectan directamente a la vida atmosférica del mercurio: la oxidación del Hg (0) a Hg (II) aumenta la deposición atmosférica mientras que la reducción del Hg (II) a Hg (0) disminuye la deposición atmosférica.

Las reacciones de oxidación del Hg (0) se pueden presentar en fase gaseosa o acuosa. La oxidación puede ocurrir por la presencia de OH, O₃, y Cl₂ (Noelle, 2009; Lindberg *et al.*, 2007). El proceso de reducción del Hg (II) a Hg (0) no se ha comprendido ni definido con exactitud pero se ha documentado que probablemente ocurra la reducción en presencia de SO₂ y luz solar (Lindberg *et al.*, 2007, NOAA, 2006). La especie principal de Hg (II) en la atmósfera sigue siendo desconocida, pero se acredita que es predominantemente el HgCl₂ (Noelle, 2009). Existe otro proceso en el cual existe gran incertidumbre y es la adsorción de las especies Hg (0) y Hg (II) a material particulado suspendido (Lindberg *et al.*, 2007).

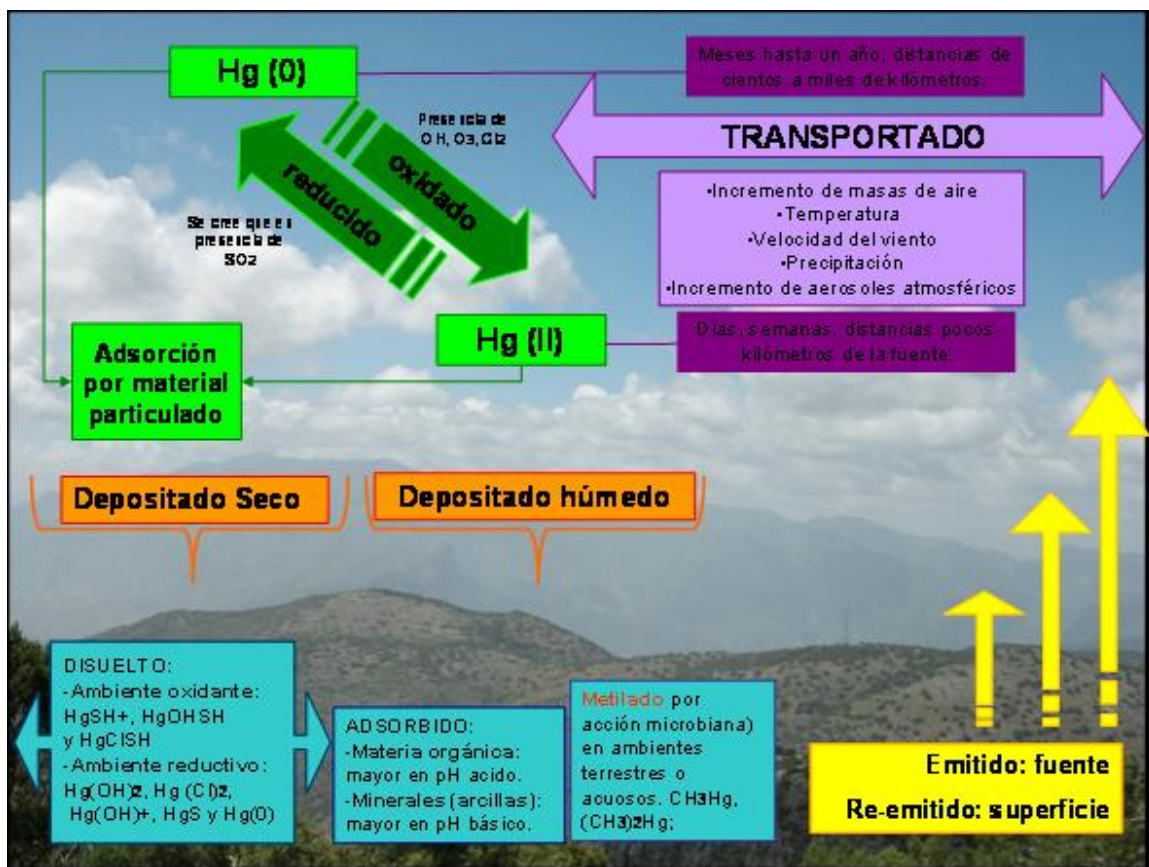


Fig. 3.1 Ciclo Biogeoquímico del Mercurio

Se ha documentado que el Hg (0) es capaz de ser transportado vía aérea a distancias de decenas de miles de kilómetros mientras que el Hg (II) es depositado a unos pocos kilómetros de su fuente (Schroeder y Munthe, 1998). Con respecto al tiempo, el Hg (0) permanece en la atmósfera de 0.5 a 1 año aproximadamente y el Hg (II), una semana o menos.

El transporte atmosférico y su deposición del Hg en sus diferentes especies pueden estar influenciados también por procesos primarios como el incremento de masas de aire, temperatura, velocidad del viento, variación en los patrones de precipitación y procesos secundarios como variación del O₃ (ozono) y el incremento de aerosoles atmosféricos. Todos estos factores influyen en el tiempo de residencia en la atmósfera para ser depositados posteriormente a escala local, regional o global (Lindberg *et al.*, 2007; Parsons y Percival, 2005).

El mercurio es depositado sobre la superficie por vía seca o húmeda (Gabriel y Williamson, 2004).

El principal proceso que reduce la cantidad de mercurio en la atmósfera es la deposición en húmedo. Este proceso está influenciado por eventos de precipitación y nubosidad. El principal mecanismo por el cual el Hg es depositado vía húmeda, es la oxidación en fase acuosa del Hg (0) en la nube por O₃ y la oxidación en la fase gaseosa del Hg (0) por OH, para posteriormente ser captado por las gotas de agua en la nube (Lindberg *et al.*, 2007). El Hg como partícula Hg (P), también contribuye a la deposición en húmedo; este proceso ocurre cuando las partículas son arrastradas al paso del agua de lluvia por debajo de la nube, este procedimiento es conocido como barrido de la precipitación (Lindberg *et al.*, 2007). La forma química dominante en la deposición en húmedo es el Hg (II) en disolución.

En la bibliografía se define la deposición en seco como el proceso de deposición de mercurio sobre la superficie, por procesos que no estén influenciados con el agua de lluvia. Por lo tanto, la deposición en seco ocurre con más frecuencia en un período de mayor tiempo. Este proceso ocurre por dos fenómenos; uno de ellos es la directa depositación en la fase gaseosa Hg (0) y Hg (II) y en menor medida, partículas atmosféricas que contiene Hg (Lindberg *et al.*, 2007).

Una vez depositado en el suelo, las reacciones químicas dependen de la condiciones del medio (Gaona, 2004). El mercurio puede ser disuelto, adsorbido o precipitado. Los factores que influyen más en formación de mercurio inorgánico en el suelo son el pH, condiciones redox y los iones disueltos Cl, S, DOC (carbón orgánico disuelto). Estos son algunos de los iones disueltos más importantes que afectan a compuestos de mercurio debido a su abundancia en el ambiente terrestre y por la estabilidad de los compuestos formados (Gabriel y Williamson, 2004).

En ambientes reductores como humedales, suelo saturado y horizontes del suelo comúnmente se forma compuestos como HgSH^+ , HgOHSH y HgClSH . Mientras que en la superficie del suelo en ambientes oxidantes las formas inorgánicas más comunes son Hg(OH)_2 , Hg(Cl)_2 , Hg(OH)^+ , HgS y Hg(0) (Gabriel y Williamson, 2004).

La adsorción del mercurio a materia orgánica y minerales, está en relación con la superficie del área, cantidad de materia orgánica y pH. En suelos que van desde neutros a alcalinos, el mercurio muestra mayor adsorción en los componentes minerales que en la materia orgánica, mientras que en ambientes ácidos los componentes orgánicos son mejores adsorbentes (Gabriel y Williamson, 2004).

El mercurio orgánico está en forma de metil mercurio (CH_3Hg) y dimetil mercurio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$); estas formas metiladas en ambientes terrestres son sintetizadas predominantemente por actividad microbiana (bacterias y hongos) que van desde aerobios y anaerobios. El dimetil mercurio es insoluble en agua y tiene alta volatilidad mientras el metil mercurio es soluble en agua (Gabriel y Williamson, 2004).

El mercurio puede ser adsorbido al suelo mientras que en el mercurio en solución puede ser metilado y/o fluir cuenca abajo (Gabriel y Williamson, 2004).

La especie depositada es mayormente Hg (II) y solo una pequeña porción se convierte en metilmercurio (menos del 2% del total de mercurio), conocido por su forma más tóxica; la metilación como ya se mencionó, es un proceso biológico mediado por bacterias, siendo los humedales y lagos sus entornos principales (Noelle 2009, Hissler y Probst, 2006).

La presencia de mercurio es actualmente reconocido como un problema ambiental importante tanto para seres humanos como para ecosistemas; por lo tanto, existe gran interés en los residuos que contienen mercurio (Loredo *et al.*, 2007).

Las distintas formas en que se encuentra el Hg en el ambiente son importantes, ya que difieren no sólo en su comportamiento físico y químico, sino también con respecto a su nivel de toxicidad.

El vapor de mercurio se evapora de la superficie del mercurio metálico líquido, su toxicidad se desarrolla una vez inhalado; éste se absorbe fácilmente en el pulmón y atraviesa las membranas celulares. Los efectos tóxicos son crónicos, provocando temblor y trastornos psicológicos (Clarkson y Magos, 2006).

La ingesta de mercurio (II) por vía gastrointestinal, tiene una capacidad limitada para cruzar la barrera sangre-cerebro pero puede acumularse en los riñones provocando un colapso en la función renal (Clarkson y Magos, 2006).

El metilmercurio es el resultado de la metilación del mercurio inorgánico por los microorganismos presentes en sedimentos, cuerpos de agua dulce y salada (Mason, *et al.*, 2005). Este metilmercurio producido es capaz de entrar en la cadena alimenticia acuática y es bioacumulable en los tejidos musculares de los peces. Estudios experimentales determinaron que cerca del 95% del metilmercurio en el pescado ingerido se absorbe en el torrente sanguíneo (Clarkson y Magos, 2006).

El metilmercurio ha sido causa de padecimientos por efectos tóxicos al ser ingerido y en algunos casos ha provocado muertes (EPA, 1997).

Del 100 % del Hg total en la atmósfera solo el 6% se presenta en forma orgánica (Halla *et al.*, 2005).

La gran movilidad del mercurio así como alta toxicidad, hace relevante la caracterización en diferentes matrices del medio en zonas donde existen suelos enriquecidos de mercurio producto de actividad minera.

3.2 ATMÓSFERA

Atmósfera es una palabra griega que significa amos = vapor y shaira = esfera. Definida como la capa de aire que rodea la tierra. La atmósfera tiene varias funciones vitales en la tierra como controlar el clima, capa protectora contra impactos y onda de luz corta, entre otras (Henry y Heinke, 1999). El aire está constituido por partículas y gases, pero la masa de aire está formada predominantemente por gases. De todas la moléculas de gas en aire, el noventa y nueve por ciento son moléculas de nitrógeno y oxígeno (Jacobson, 2002).

Por su temperatura la atmósfera se puede dividir (Barry y Chorley, 1999) en:

- Troposfera: altura variable de 0 a 12 km. En esta capa se realizan la mayoría de los fenómenos meteorológicos. La temperatura disminuye 6.5°C por cada kilómetro hacia arriba, por lo que llega a una temperatura cercana a -55°C, en el límite superior.
- Tropopausa: zona de transición entre la troposfera y estratosfera. Es aquí donde se dan las corrientes de aire, siendo los vientos más fuertes en esta capa.
- Estratosfera: aproximadamente de 12km a 50km, la temperatura aumenta hasta 0°C en la parte más alta. El incremento de temperatura es por la absorción de radiaciones de onda corta del ozono (O₃).
- Estratopausa: transición entre estratosfera y mesosfera, estabiliza el ascenso de temperatura.
- Mesosfera: alcanza una altura de 85 km, su característica principal es el descenso de temperatura al aumentar en altura, llegando hasta -95°C en su parte superior. Se caracteriza por una elevada concentración de iones y electrones libres que favorecen las comunicaciones por medio de las ondas cortas y largas.
- Mesopausa: capa de transición entre la mesosfera y la termosfera, es el punto más frío de la atmósfera.

- Termosfera: capa donde la atmósfera sufre un ascenso pronunciado de temperatura va de -95°C en el límite inferior y hasta 1200°C en el límite superior que se encuentra a 700 km.
- Exosfera: se encuentra a partir de 700 km de altura, su límite superior es impreciso.

La atmósfera está compuesta por aire seco, vapor de agua y en menor cantidad de partículas sólidas en suspensión. El aire puro es una mezcla gaseosa de nitrógeno (78 %), oxígeno (21%) y compuestos como argón, dióxido de carbono, ozono, vapor de agua, metano entre otros (1%) (Jacobson, 2002).

Un aerosol es un conjunto de partículas suspendidas en el aire ya sean sólidas, líquidas o una combinación de ambas. Las partículas atmosféricas tienen un diámetro menor de 0.2 μm y mayor de hasta 2 μm (Jacobson, 2002).

3.3 FORMACIÓN DE NUBES Y LLUVIA

Las nubes son un agregado visible de partículas diminutas de aguas o hielo o ambas, suspendidas en el aire. Las partículas diminutas de agua se les llaman gotas de nubes las cuales tienen un diámetro de 10 a 200 μm (Strangeways, 2007). Las nubes forman parte del ciclo hidrológico al igual que la precipitación; estos procesos están representados por la evaporación, condensación y precipitación (Donald, 2007).

La distancia entre las moléculas en agua en estado líquido es muy corta, es ligeramente mayor que el diámetro de éstas. En el vapor de agua, el espacio es 10 veces mayor que el diámetro de las mismas por lo que, para producir vapor de agua a partir de agua líquida, la distancia entre las moléculas tiene que incrementarse (Strangeways, 2007). Las transiciones de vapor de agua a líquido (condensación), líquido a sólido (fusión) y vapor a sólido (condensación), son cambios en los procesos de formación de nubes (Rogers, 1977).

I

La mayoría de las nubes se forman cuando una parcela de aire se eleva, expande y enfría. Los siguientes mecanismos son básicamente responsables del desarrollo de la mayoría de las nubes (Donald, 2007):

1.- Calentamiento de una parcela de aire en la superficie por lo que tiende a elevarse (convección). Este proceso de convección se presenta cuando el suelo es calentado por el sol y el agua es evaporada, la humedad asciende a través de la atmósfera y, a medida que sube, se enfría debido a la expansión alcanzando así, la condensación del vapor de agua, formándose mayormente nubes de tipo cúmulos de tamaños y formas diferentes.

Por este proceso de convección pero a una escala mayor, se presentan los huracanes (ciclones tropicales o huracanes).

2.- Enfriamiento de una parcela de aire por el movimiento vertical hacia una superficie de menor temperatura (advección). Este fenómeno se produce gracias al movimiento de la masa de aire por acción del viento, produciendo nubes bajas como neblina y stratus.

3.- La parcela de aire al toparse con una barrera topográfica (montaña), es forzada a subir por el choque orográfico. Al elevarse la masa de aire, éste se enfría; si el aire es húmedo, produce nubes denominadas orográficas.

4.- Se forma al elevarse la parcela de aire a lo largo de frentes meteorológicos. Al estar en contacto un frente cálido y húmedo con un frente seco y frío; el frente cálido se enfría a medida que asciende sobre el frente frío.

Para la clasificación e identificación de nubes, existen cuatro formas básicas: **Cúmulos**, amontonada o abultada; **Stratus**, en forma de manto o sabana; **Cirrus**, fibrosa, rizada y desgarrada y **Nimbus**, nube de lluvia (Strangeways, 2007).

El desarrollo de las nubes y la precipitación está influenciado fuertemente por condiciones atmosféricas preexistentes, por la estructura termodinámica de la atmósfera y por la presencia de partículas, ya que no todas las gotas de nube que se desarrollan forman gotas de lluvia (Jiménez, 2005).

Para que una gota de nube llegue a ser una gota de lluvia debe de aumentar su tamaño 100 veces. Una gota de nube tiene un diámetro de 10 -200 μm y una gota de lluvia tiene un diámetro de 1000 – 8000 μm (Jacobson, 2002).

Para que una gota de nube aumente de tamaño, necesita núcleos de condensación, estos son partículas con un diámetro de 0.2 a 2.0 μm (Donald, 2007). Las gotas de nubes aumentan su tamaño por la presencia de partículas que actúan como centro de condensación. Los núcleos de condensación son aerosoles atmosféricos como polvo del suelo, sal marina, ceniza de volcán, humo, etc. Este proceso de condensación por sí mismo es un proceso muy lento para producir gotas de lluvia (Strangeways, 2007).

Existe otro fenómeno en la formación de lluvia y es el proceso de colisión y coalescencia. Es un mecanismo por el cual las gotas de nubes crecen para formar gotas de lluvias para precipitar posteriormente (Donald, 2007). En este proceso primeramente las gotas de nube colisionan entre así, para unirse (coalescer) posteriormente y aumentar el tamaño y peso hasta precipitar (García, 2007).

No todas las gotas de agua que colisionan se unen, esto es debido a que chocan y regresan a su lugar o chocan, se unen y se desprenden después de un tiempo. La coalición de gotas de agua depende del tamaño de éstas pero mayormente de la carga eléctrica que poseen (Rogers, 1977).

Para algunos autores, se denomina llovizna a gotas con un rango de 200 a 1000 μm de radio; mayor a este valor es lluvia y menor a este valor se le denomina gotas de nube (Strangeways Ian, 2007). Las concentraciones de gotas de nube varían de 10 y 10^3 cm^3 (Jiménez, 2005).

3.4 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA QUÍMICA DE LA LLUVIA

La composición química del agua de lluvia depende de los compuestos que la conforman como los aniones: ion sulfato (SO_4^{2-}), ion cloruro (Cl^-), y ion nitrato (NO_3^-); los cationes, ion sodio (Na^+), ion potasio (K^+), ion magnesio (Mg^{2+}), ion calcio (Ca^{2+}) y amonio (NH_4^+) (Warneck, 2000).

Las concentraciones de estos iones varían según el lugar de formación; por ejemplo, las concentraciones de Na^+ y Cl^- son mayores en costas y en el océano en la fracción de iones totales. El aumento de K^+ y Ca^{2+} son producto de los núcleos de condensación de tipo continental. Una fracción importante de K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} en agua de lluvia, son producto de aerosoles atmosféricos derivados del mineral del suelo, transportados por acción del viento. Los nitratos y amonio entran en el agua de nube como contribuyentes de núcleos de condensación como barrido Gas – Líquido de HNO_3 y NH_4^+ . La precipitación continental tiene mayor cantidad de nitrato y amonio que la precipitación en regiones marinas (Warneck, 2000).

Las partículas en la atmósfera provienen de fuentes naturales (polvo que levanta el viento, volcanes, espuma de mar) y actividades antropogénicas (combustión de hidrocarburos, minas a cielo abierto, etc.). Una vez en el aire, las partículas evolucionan en tamaño y composición a través de reacciones químicas (Raes *et al.*, 2000).

La composición química de la atmósfera puede ser alterada por la contaminación atmosférica; ésta se define como la presencia natural o inducida por el hombre, de determinadas sustancias en el aire en concentraciones suficientemente altas y durante un período suficiente para causar efectos indeseables. Estas sustancias denominadas, contaminantes atmosféricas, incluyen sustancias físicas, químicas, biológicas o radiactivas a la materia, que se emiten y/o entran en el aire; es decir, cualquier sustancia en concentraciones suficientemente alta para causar daños al hombre, animales o vegetación. Los contaminantes pueden estar en forma de partículas sólidas, gotas líquidas, gases o combinación de estas formas (Spellman, 1999).

El agua de lluvia en general, se puede considerar ligeramente ácida, dado que tiene un pH aproximado de 5,6. Esto es debido al dióxido de carbono (CO_2) de la atmósfera que es absorbido por las gotas de agua de las nubes, formando una solución débilmente ácida de ácido carbónico (Galloway *et al.*, 1982).

Se considera que la lluvia ácida tiene un pH entre 4.5 y 5.6. Los principales compuestos que se encuentran en la lluvia ácida son:

- Ácido sulfúrico: generado principalmente por las emisiones antropogénicas de SO_2 y las naturales de gas sulfhídrico (H_2S).
- Ácido nítrico: generado por las emisiones antropogénicas de NO_x .
- Ácido carbónico: generado a partir del CO_2 que en su mayoría es de origen natural aunque parte procede de la combustión de combustibles fósiles.

Los óxidos de azufre y nitrógeno son las principales causas de la acidificación tanto del suelo como del agua (Galloway, 2001).

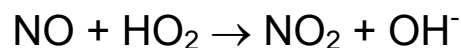
Los compuestos de azufre son responsables de dos tercios del total de la lluvia ácida y los compuestos de nitrógeno del resto, pero parte de estos últimos no producen acidificación si los mismos son absorbidos por las plantas. Por dicha razón la contaminación real producida por los compuestos sulfurados es mayor a los dos tercios antes mencionados (Galloway, 2001). Dentro de dichos compuestos, el SO₂ es el principal contaminante que se produce por la combustión de carbón y del petróleo crudo (Jacobson, 2002).

Existen tres principales contaminantes gaseosos en la troposfera: óxidos de nitrógeno, dióxidos de azufre y el ozono. El dióxido de azufre y el óxido nítrico son contaminantes primarios (emite una fuente identificable). El dióxido de nitrógeno es un contaminante secundario ya que es producido principalmente por reacciones químicas en la atmósfera (Basaldud, 2007).

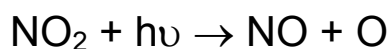
Óxidos de Nitrógeno (NO_x)

El óxido nítrico (NO), se produce por combustiones realizadas a más de 1000°C y es emitido mayormente por la combustión de petróleo y sus derivados (carbón y gas natural) (Jiménez, 2001). También las plantas de energía eléctrica contribuyen a su formación (Brown *et al.*, 2009; Jacobson; 2002, Baird, 2001).

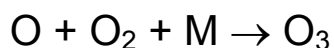
El óxido nítrico es oxidado a dióxido de nitrógeno en presencia de iones hidropéroxil:



El dióxido de nitrógeno se disocia en óxido nítrico y oxígeno, y recibe energía radiante producto de la radiación del sol ($h\nu$ = fotones de luz).



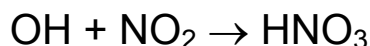
El oxígeno atómico es muy reactivo y reacciona con una molécula de oxígeno (O_2) formando ozono troposférico (O_3).



El ozono es muy reactivo y reacciona con el óxido nítrico produciendo dióxido de nitrógeno y oxígeno.



El NO_2 reacciona con el radical OH para formar ácido nítrico, el cual es altamente soluble y se elimina fácilmente con lluvia:

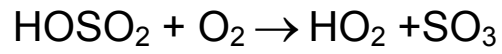
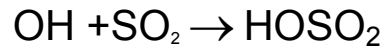


Óxidos de Azufre (SO_x)

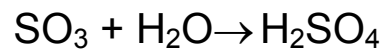
Los óxidos de azufre ingresan a la atmósfera por la emisión directa de actividad volcánica y antropogénica. La combustión de petróleo contribuye con el 60% de todas las emisiones, el petróleo y sus productos con el 28 % y la fundición de minerales no ferrosos así como los procesos industriales, el resto.

El dióxido de azufre, se convierte parcialmente a trióxido de azufre o ácido sulfuroso y a sales, mediante procesos fotoquímicos o catalíticos en la atmósfera (un 30% del dióxido de azufre en la atmósfera se convierte aerosol ácido) (Basaldud, 2007).

El óxido de azufre se oxida en la presencia de ion hidroxilo que funciona como catalizador (Brown *et al.*, 2009; Jacobson, 2002; Baird, 2001).



Los trióxidos de azufre reaccionan con el vapor de agua para formar H_2SO_4



Los principales procesos de remoción de los aerosoles por agua de lluvia son (Raes *et al.*, 2000; Jacobson, 2002):

- Remoción por nucleación: los aerosoles forman parte del desarrollo de la nube como núcleos de condensación (Rain out).
- Remoción por impacto: las gotas arrastran las partículas secas ubicadas debajo de la nube (Wash-out).

Estos dos factores son responsables de la mayoría de los procesos de remoción de partículas en la atmósfera; por lo que la precipitación tiene propiedades únicas debido al barrido (lavado atmosférico) ya que arroja datos importantes sobre la contaminación atmosférica (Baez *et al.*, 2009).

CAPITULO IV. METODOLOGÍA

4.1 DISEÑO DE MUESTREO

El área de estudio se localiza al sur de la Sierra Gorda queretana, integrada por microcuencas que convergen al norte, sobre río Extóraz y otra que converge al Sur sobre el río Moctezuma. La ubicación geográfica de los sitio de muestreo permite que los campos de viento obedezcan en gran medida a una abertura orográfica casi libre de obstáculos en la región nororiental.

Las campañas de muestreo fueron realizadas en tres sitios de monitoreo, uno de los sitios se instaló en la cabecera municipal de San Joaquín y los otros dos en sitios arqueológicos denominados Ranas y Toluquilla, éstas dos con características orográficas y de urbanización distintas. El período de muestro, se inició en la temporada de secas frías a partir del 2 de diciembre del 2009 al 28 de febrero del 2010. El segundo período, en la temporada secas calientes, abarcó del 5 de marzo al 28 de junio del 2010; colectándose un total de 24 muestras de agua de lluvia. El tipo de muestra fue compuesta, formada por diferentes eventos de lluvia.

En la Figura 4.1, se observa la topografía en escala de color gris. La parte más baja está a 900 m. Al suroeste, el relieve llega hasta los 3040 m.

Para determinar la ubicación de los sitios con una mayor representatividad, se tomaron en cuenta los aspectos reportados por Galloway *et al.*, (1982):

- Libres de influencia local de contaminación antropogénica por fuentes específicas (alejados de actividades agrícolas, chimeneas de empresas, etc.).

- Sistema convencional pasivo de muestreo ubicado a una altura mínima de 1.5 m del suelo para prevenir contaminación por salpicadura.
- Aunque se recomienda un muestreo simple (por cada evento de lluvia), éstas fueron compuestas, por la dificultad al acceso al sitio de muestreo posterior al evento de lluvia.
- Seguridad de los equipos.

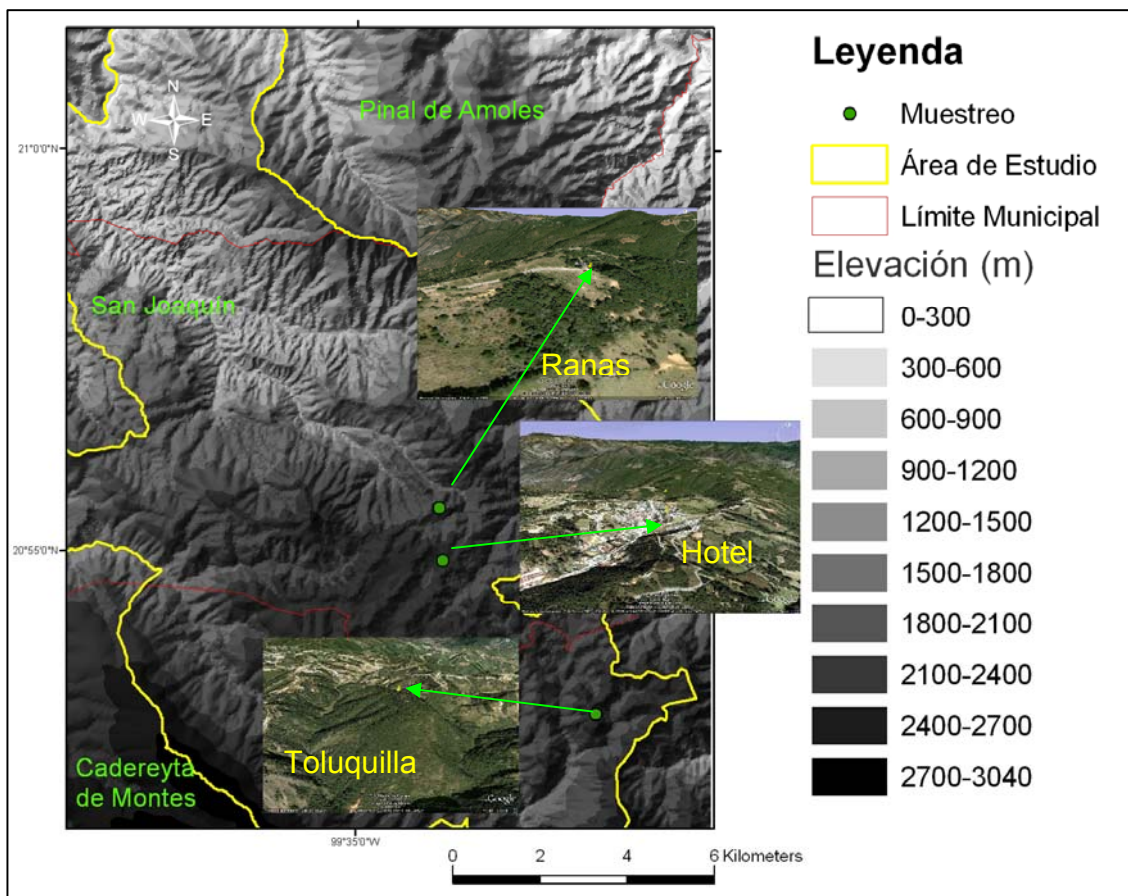


Fig. 4.1 Ubicación de los sitios de muestreo.

4.1.1 INSTRUMENTAL

En cada sitio el muestreo fue manual, utilizando colectores pasivos (Fig. 4.2) incluyendo la instalación de una estación meteorológica.

El colector pasivo consta de un embudo de polietileno de 20 cm de diámetro, acoplado a una botella de polietileno de alta densidad (HDPE), que se encuentra sostenida por una base de metal.



Fig. 4.2 Colector pasivo

El material utilizado para la colecta fue previamente lavado y enjuagado tres veces con agua desionizada para evitar factores que influyeran en la integridad de la muestra. La preparación de las muestras, es el principal paso en el trabajo y uno de los más importantes, se ha encontrado que el 90 % del éxito del análisis, depende del tratamiento y preparación de la muestra, previo a su análisis (García, 2007).

4.1.2 SITIOS DE MUESTREO

Como ya se mencionó, se establecieron tres sitios de estudio, dos sin influencia urbana y uno en la cabecera municipal de San Joaquín. Las estaciones se localizaron al Sur de la cuenca de estudio. La Figura 4.1, muestra los sitios de estudio denominados:

- **Sitio 1.-** Zona arqueológica de Ranas.
- **Sitio 2.-** Zona arqueológica Toluquilla.
- **Sitio 3.-** Hotel ubicado en la cabecera municipal San Joaquín.

Sitio 1.- Zona arqueológica Ranas.

Se localiza en la parte central de la zona de estudio, con una altitud de 2395 m y coordenadas de 20° 55` 30.74" latitud norte y 99° 33` 54.72" longitud oeste. La zona arqueológica Ranas es administrada por el Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH), el lugar cuenta con caseta administrativa para el control de entradas y salidas de los visitantes.

El puerto de monitorio pasivo, se instaló en la azotea de la caseta administrativa, tomando en cuenta que se debe de encontrar el equipo a un metro y medio del piso para evitar contaminación por rebote de gotas de la superficie. El colector pasivo se muestra en la Figura 4.3



Fig. 4.3 Sitio 1.- Zona arqueológica Ranas, fotografía de colector pasivo.

Con respecto a los otros sitios, se menciona a continuación las distancias entre estos:

Sitio 1.- Zona arqueológica Ranas a 1.2 Km del Sitio 3.- Hotel.

Sitio 1.- Zona arqueológica Ranas a 5.8 Km del Sitio 2.- Zona arqueológica Toluquilla.

Sitio 2.- Zona Arqueológica Toluquilla.

El Sitio 2 está ubicado al Sur de la zona de estudio y forma parte de otra cuenca que desemboca en el río Moctezuma.

La zona arqueológica Toluquilla, también administrada por el Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH), cuenta con una caseta administrativa. El colector pasivo se instaló en la azotea de esta caseta, a un metro y medio del piso.

Se encuentra a 2532 m de altitud, con respecto a los otros dos sitios, ocupa la parte más alta; sus coordenadas geográficas son 20° 53` 02.35" latitud norte y 99° 31` 52.49" longitud oeste.

A diferencia de los otros dos sitios, los árboles sobrepasan la altura del colector; lo que es importante resaltar, ya que las muestras pueden contener con mayor cantidad de agua de lluvia y polvo del suelo provenientes de las copas de los árboles. En la Figura 4.4 se observan fotos del puerto de monitoreo en este lugar.



Fig. 4.4 Sitio 2.- Zona Arqueológica Toluquilla.

Sitio 3.- Hotel ubicado en la cabecera municipal San Joaquín.

El Hotel que tiene por nombre “El Mesón de Doña Lupe”, se encuentra ubicado dentro del poblado de San Joaquín. El lugar está a una altitud de 2439 m; las coordenadas son: 20° 54` 55.72” de latitud norte y 99° 33` 50.92” de longitud oeste. El colector pasivo se instaló en la azotea, como se muestra en la Figura 4.5.

De las tres estaciones de muestreo es la única que se ubica dentro de una zona poblada. En este Sitio 3, se instaló la estación meteorológica “Vantage Vue”. La elección de dónde instalar la estación meteorológica de los tres sitios, fue principalmente por la seguridad del equipo.



7

Fig. 4.5 Sitio 3.- Hotel ubicado en la cabecera municipal de San Joaquín.

4.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para el muestreo de agua de lluvia convencional se usan colectores automatizados con un sensor que, al iniciar la lluvia, destapa el colector automáticamente para almacenar el agua de lluvia precipitada y, al finalizar el evento, se cierra para evitar contaminación por otros eventos y/o material particulados como puede ser aerosoles atmosféricos que precipitan por gravedad o insectos, entre otros.

En este estudio no se contó con colectores automáticos; las muestras obtenidas fueron compuestas, formadas por lluvia de diferentes días, acontecidas durante el período de recolección.

La integridad y estabilidad del agua de lluvia, incluye: tipo y lavado de material, método de filtración y uso de reactivos en la preservación de mercurio en solución (Hall, *et al*, 2002, Parsons y Percival, 2005).

La lluvia obtenida durante la colecta, se transportó al Laboratorio de Edafología, en el Centro de Geociencias, UNAM, Campus Juriquilla, Querétaro. Ese mismo día fue filtrada y posteriormente se mantuvo en refrigeración (4°C) hasta su análisis. La recolección de agua de lluvia fue de una o dos veces al mes. El total de muestras por sitio de recolección fueron ocho, teniendo un total de 24 en la campaña de muestreo.

La filtración de las muestras fue al vacío, con un sistema de filtración magnético (Gelman de 47mm) utilizando filtros de membrana de policarbonato de 0.4µm (Figura 4.6).

La solución se trasvasó en dos botellas de polietileno de alta densidad (HDPE) de 25 mL previamente lavadas con agua desionizada y enjuagadas con una pequeña cantidad de la muestra. Una de las botellas se utilizó para la cuantificación de iones inorgánicos y la segunda se acidificó para el análisis de mercurio total (Hg_{Total}); estas

muestras formaron parte del Fracción Soluble y se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis.

Los filtros obtenidos durante el proceso de filtración de las muestras de precipitación pluvial, formaron parte de la fracción insoluble



Fig. 4.6 Sistema de filtración magnético Gelman de 47 mm.

En la Figura 4.7, se muestra la técnica de extracción y métodos analíticos para cuantificar mercurio total (Hg_{Total}) e iones inorgánicos.

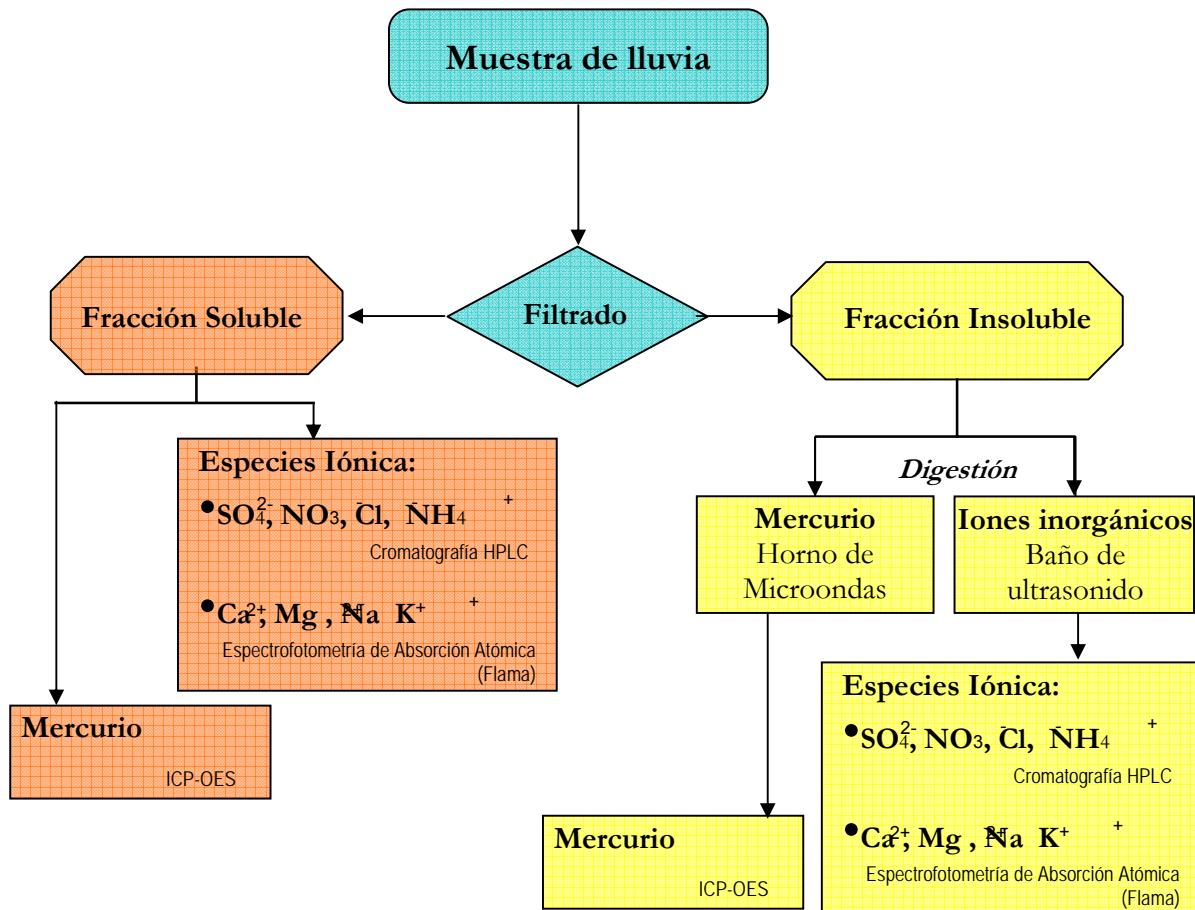


Fig. 4.7 Método experimental para determinar iones inorgánicos y mercurio total (Hg_{Total}).

4.2.1 DETERMINACIÓN DE MERCURIO TOTAL (Hg_{Total})

La determinación de $Hg_{(Total)}$, se realizó tanto en la fracción soluble como la insoluble. A continuación se describen las técnicas de extracción para analizar mercurio en agua (fracción soluble) y material particulado (fracción insoluble).

A. Fracción Soluble

El agua de lluvia lixiviada colocada en botellas de polietileno de alta densidad (HDPE), se acidificó con 1mL de HNO₃ 1 molar. Las muestras se mantuvieron en refrigeración (4°C) hasta su análisis. La acidificación de las muestras aumenta la solubilidad del metal en la solución.

B. Fracción Insoluble

Después de ir al campo, las muestras obtenidas contienen a simple vista mucho material particulado; por lo que al ser filtradas al vacío con membrana de policarbonato de 0.4µm, el filtro fue saturado con facilidad.

La preparación de la muestra insoluble, tiene como objeto convertir las muestras en soluciones acuosas, así como destruir la materia orgánica y retener el analito en solución. La preparación del filtro para su análisis, fue mediante una digestión descrita en la técnica de US-EPA, Procedure for Microwave Extration for Ambient Filter Simple (1999), método IO -3.1 con control de presión y temperatura.

La digestión de los filtros se realizó en horno de microondas Marca CEM, (Figura 4.8). El procedimiento de digestión en horno de microondas fue el siguiente:

- Los filtros se colocaron en los vasos de PTFE (politetrafluoruro de etileno) adicionando 15 mL de HNO₃ 3M.
- Se someten a digestión durante 45 minutos a una temperatura controlada de 1700 °C – 2700 °C y una presión de 1000 psi (70.39 kg/cm²).
- Se dejaron enfriar los filtros
- Se aforaron a 25 mL con agua desionizada, obteniendo una acidez final de HNO₃, 3 M, el lixiviado se trasvasa a una botella de polietileno de alta densidad.

Las muestras también se mantuvieron en refrigeración (4 °C) hasta su análisis. El objetivo principal de digerir los filtros en el microondas es obtener una muestra líquida y dejar el analito (mercurio) en solución para su detección.



Fig. 4.8 Horno de microondas

4.2.2 DETERMINACIÓN DE IONES INORGÁNICOS

En la cuantificación de iones inorgánicos se realizó también tanto para la fracción soluble como insoluble. A continuación se describe la preparación de las muestras:

A. Fracción Soluble

No se realizó una preparación previa a su análisis a las muestras lixiviadas.

B. Fracción Insoluble

Para la cuantificación de los filtros etiquetados como iones inorgánicos, que contienen material particulado mayor a $0.4\mu\text{m}$ y que es retenido por la membrana de policarbonato, en la fracción insoluble se realizó el siguiente procedimiento:

- Los filtros fueron cortados en partes pequeñas (1.5 cm aproximadamente); éstas se colocaron en vasos de precipitado de 10 ml, se les agregó 3 ml de agua desionizada. Para la extracción de partículas, fueron puestas en un baño de ultrasonido por una hora.
- Cuando las soluciones estuvieron a temperatura ambiente, el líquido se filtró sobre matraces aforados de 5 ml, utilizando un filtro de membrana de nylon con poro de $0.45\mu\text{m}$.
- Las soluciones se guardaron en refrigeración hasta su cuantificación.

4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.3.1 TÉCNICAS USADAS PARA DETERMINAR MERCURIO E IONES INORGÁNICOS

El equipo analítico empleado para determinar Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} fue el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA); es fácil de usar, no muy costoso y tiene bajos límite de detección para metales comunes, incluyendo metales alcalinos y alcalinotérreos. La gran ventaja de la EAA es su sensibilidad además de que el análisis es en líquido (Stoog *et al.*, 2005).

La cuantificación de las sales solubles presentes en las muestras de agua de lluvia se llevó a cabo mediante la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). Los iones cuantificados fueron SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ . La técnica HPLC se usa para separar mezclas; consiste en pasar una fase móvil a través de una fase estacionaria finamente dividida a alta presión. Se usó esta técnica analítica por tener alta sensibilidad y selectividad para identificar y cuantificar analitos en mezclas complejas (Higson y Balderas, 2007).

Aunque las técnicas comúnmente empleadas para determinar mercurio total son Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA), Espectrofotómetro de Fluorescencia Atómica (EFA) y Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) (Parsons y Percival, 2005), el método basado en técnica analítica como ICP-OES, permite la cuantificación de $\text{Hg}_{(\text{Total})}$ en muestras acuosas previamente digeridas. Esta técnica fue empleada para la cuantificación de $\text{Hg}_{(\text{Total})}$. El instrumento utilizado fue el Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma Acoplado por Inducción Thermo iCAP 6500 Duo View, cuyo límite mínimo de detección aceptable es en ng/m^3 según EPA IO (US-EPA, 1999, Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air) Métodos Analíticos para ICP-OES.

4.3.2 GENERALIDADES DE LA TÉCNICA ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (FLAMA).

La absorción atómica implica irradiar la muestra con la luz de una sola longitud de onda y medir la cantidad de luz que entra y se absorbe. Cada elemento absorbe la luz en una longitud de onda característica; por lo tanto, el análisis de cada elemento requiere una fuente de luz diferente y sólo uno de los elementos se puede determinar a la vez. En la Espectrofotometría de Absorción Atómico (EAA), la muestra es atomizada y se introduce una llama en el haz óptico, por lo general de aire y acetileno ú oxígeno y acetileno.

Con la Espectrofotometría de Absorción Atómico (EAA), se puede determinar con facilidad concentraciones en partes por millón de iones metálicos (Higson y Balderas, 2007). En la Figura 4.9 se muestra fotografía del equipo.

El primer paso es transformar la muestra en solución, en estado gaseoso; esto se hace con un nebulizador, por lo que la muestra en solución se introduce a través de un surtidor a base de gas de alta velocidad. El líquido es aspirado empezando a confluir con la corriente de gas produciendo filamentos; el choque entre estos, produce una nube de gotitas, esta nube ingresa a una cámara de rocío que elimina las gotitas más grandes. Al final se forma una niebla fina que se combina con la mezcla de oxidante / combustible (aire / acetileno) y es transportado hacia el quemador, una llama larga y delgada, para producir la atomización (Willadar *et.al*, 1991, Higson y Balderas, 2007).

En la etapa de atomización, se debe convertir al analito, dentro del aerosol, en átomos libres en estado basal. Esto es después de que las gotitas del aerosol entran en la flama; se evapora el solvente, dejando pequeñas partículas sólidas y secas, éstas se convierten en vapor y finalmente una parte de la molécula se disocia para dar átomos libres; dichos átomos absorben radiación que proviene de una fuente externa de radiación (Willadar *et.al*, 1991). En la EAA la atomización por flama, consiste en un quemador que se alimenta por una mezcla de combustible/oxidante (acetileno/aire). El

acetileno se quema para alcanzar temperaturas de 2000 a 2200 °C (Higson y Balderas, 2007).



Fig. 4.9 Espectrofotómetro de Absorción Atómica (Perkin Elmer Analyst 300 con flama).

Teniendo ya los átomos libres de la muestra, el segundo proceso es la absorción de radiación por átomos libres (átomos del analito). La radiación emitida es por una fuente externa y, a través de un fotodetector, mide la potencia de la radiación transmitida. La absorción se determina por diferencia entre la potencia de la radiación en presencia y 0 en ausencia de los átomos del analito en la flama (Willadar *et.al*, 1991). Se usa una lámpara de cátodo hueco en la radiación incidente externa. Esta es una lámpara de descarga de gas que aprovecha las características de emisión del mismo elemento que se quiere evaluar (Higson y Balderas, 2007). La lámpara de cátodo hueco consiste en un cátodo hueco de forma tubular, junto con un ánodo pequeño anular; ambos electrodos están encerrados en una ampolla de vidrio, llena de neón a baja presión. Cuando se aplica un alto voltaje aumenta la energía cinética y favorece la ionización de las moléculas de gas inerte y son atraídas hacia el cátodo. Al chocar los iones del gas inerte sobre las paredes del cátodo son desprendidos los átomos del metal que está en el cátodo, después de desprenderse del cátodo los átomos producidos son excitados por choques moleculares con los iones y átomos de neón, los átomos excitados no pueden permanecer indefinidamente en un estado de energía superior y proceden a la emisión electromagnética, la luz emitida corresponde a las características exactas de absorción de determinado elemento (Higson y Balderas 2007).

4.3.3 GENERALIDADES DE LA TÉCNICA CROMATOGRAFÍA IÓNICA DE LÍQUIDO DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC).

El método de cromatografía se basa en una mezcla que está en contacto con dos fases, una de éstas se mueve en relación con la otra; a éstas se les denomina fase estacionaria y fase móvil. Los componentes de la muestra se distribuyen entre las dos fases; los componentes que no interaccionan con la fase estacionaria pasan rápidamente a la fase móvil (Higson y Balderas 2007). La separación de HPLC es el resultado de las interacciones específicas entre las moléculas (Willard, 1991).

Todos los procesos de cromatografía de líquidos son procesos de migración diferencial, donde los componentes de la muestra son selectivamente retenidos por una fase estacionaria. Uno de los métodos de cromatografía líquida es el intercambio iónico, donde los componentes iónicos de la muestra se separan por el intercambio selectivo con la fase estacionaria (Willard, 1991, Higson y Balderas, 2007).

Primeramente los analitos se disuelven en un solvente o mezcla de solventes, escogiendo así la fase móvil para permitir la separación más eficiente en un tiempo mínimo (Higson y Balderas, 2007).

La muestra se inyecta a la fase móvil y pasa a presión por la columna mediante una bomba (Higson y Balderas, 2007). La bomba debe ser capaz de operar entre 1500 psi – 3000 psi (Willard, 1991).

La separación se hace por partición de los solutos (analitos) entre la fase móvil y la fase estacionaria (material de empaque) de la columna de HPLC (Higson y Balderas, 2007). La cromatografía iónica, utiliza columnas rellenas de resina de intercambio iónico para separar y determinar iones (Willard *et al.*, 1999). La separación se realiza por la atracción de algunos componentes en la columna.

No existe un detector universal y sensible para HPLC, por lo que se debe seleccionar el detector con base en las necesidades. El detector de conductividad se usa para cromatografía de iones (Willard *et al.*, 1999). Éste produce una señal eléctrica proporcional a la cantidad del analito. Finalmente se procesa la señal en un gráfico de intensidad en función del tiempo. En la Figura 4.10, se muestra la fotografía del equipo HPLC.



Fig. 4.10 Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (Dionex ICS-2500 HPLC/IC).

4.3.4 GENERALIDADES DE LA TÉCNICA ESPECTROFOTOMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES)

La técnica de Plasma Acoplado Inductivamente para Espectroscopia de Emisión Atómica (ICP-OES), mide la energía del átomo de una pequeña parte de la muestra que se vaporiza y excita térmicamente hasta alcanzar la emisión atómica. La energía que se requiere para este proceso la suministra un plasma compuesto por gas inerte (argón). El espectro de emisión de luz emitido por una muestra sirve para determinar su composición elemental, ya que la longitud de onda a la que se efectúa la medición de intensidad (Willard *et al.*, 1999).

La muestra es inyectada por una bomba peristáltica a un nebulizador (proceso ya descrito anteriormente), creando un aerosol que es transportado por un flujo de argón hacia la antorcha plasmática. La antorcha consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo rodeados por una bobina de inducción enfriada por agua y conectada a un generador de alta frecuencia. El plasma se genera por el calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia, creado al hacer que el argón sea conductor y exponiéndolo a una descarga eléctrica que crea electrones e iones. Bajo la influencia del campo electromagnético de alta frecuencia, las partículas cargadas calientan al argón hasta que el plasma alcanza temperaturas de 5 000 – 10 000 °K. Esto lleva a una vaporización del analito al ser introducida vía nebulización dentro de la antorcha, utilizando para ello, un flujo de argón. Aquí se produce la atomización; es decir, la muestra se convierte en átomos e iones en fase gaseosa (Higson y Balderas, 2007).

Otro componente importante del ICP-OAS es el policromador cuya función es separar las líneas espectrales de diferentes elementos. Esta radiación electromagnética se convierte en flujo de electrones y posteriormente en corriente o voltaje en el circuito de lectura, a este se le denomina detector.

4.4 ANÁLISIS QUÍMICO

4.4.1 MERCURIO

El análisis de mercurio total se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental, del Centro de Geociencias, de la Universidad Autónoma de México (UNAM), Campus Juriquilla, con el equipo Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado por inducción (ICP-OES), marca Thermo iCAP 6500 Duo View.

Curvas de Calibración: se realizaron curvas de calibración (absorbancia & concentración), para garantizar la linealidad del método se espera una r^2 mayor o igual de 0.999. El método de calibración utilizado es el de la adición de estándar externo. Con esta técnica se preparan disoluciones estándar alrededor de las concentraciones de la muestra. A partir una solución estándar de 1000 mg L^{-1} de Hg se realizan diluciones que consisten en una de 10 mg L^{-1} hasta $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. De esta última $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ se prepara una curva de calibración.

Hg: $1000 \pm 0.5 \text{ } \mu\text{g/mL}$ en HNO_3

Hg: $100 \pm 0.5 \text{ } \mu\text{g/mL}$ en HNO_3

Hg: $10 \pm 0.5 \text{ } \mu\text{g/mL}$ en HNO_3

4.4.2 IONES INORGÁNICOS

Las especies iónicas cloruros (Cl^-), nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}) y amonio (NH_4^+) fueron analizadas usando un Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución (HPLC); Perkin Elmer, equipado con una bomba isocrática, modelo 250, acoplado a una computadora personal.

Para la determinación de aniones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) por la técnica HPCL, se empleó una columna Hamilton PRP-X-100 de intercambio aniónico, la fase móvil fue una disolución de 8 M Na_2CO_3 .

Para la determinación de cationes (NH_4^+) por la técnica HPCL, se empleó una columna Hamilton PRP-X-200 de intercambio catiónico; la fase móvil fue una disolución de HNO_3 4mM y metanol en una composición de 7.3 (agua/metanol).

Las inyecciones realizadas tanto para curvas de calibración como para muestras fueron de 100 μL . Los límites de detección fueron: $\text{Cl}^- = 0.2 \text{ mg/L}$, $\text{NO}_3^- = 0.5 \text{ gm/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 0.5 \text{ mg/L}$ y $\text{NH}_4^+ = 0.5 \text{ gm/L}$. Para la determinación de iones se usó flujo de 2mL/min; la técnica de elusión fue isocrática, ya que durante toda la corrida cromatográfica la presión se mantuvo invariable y la fase móvil conservó una composición constante.

Curvas de Calibración: se construyeron curvas de calibración (absorbancia vs concentración) para cada ion inorgánico, para garantizar la linealidad del método se espera una r^2 mayor o igual del 0.999. El método de calibración utilizado es el de la adición de estándar externo. Con esta técnica se preparan diluciones estándar alrededor de una concentración de las muestras. Se emplearon 5 diluciones que se hicieron a partir de disoluciones stock de 1000 mg L^{-1} marca High.Purity Standard, pureza del 99 %.

Disoluciones

Soluciones estándar de Cl^- , NO_3^- y NH_4^+ de 1.0 a 10.0 mg L^{-1} .

Soluciones estándar de SO_4^{2-} de 1.0 a 15.0 mg L^{-1} .

Análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)

Para la determinación de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (flama). Las muestras de agua de lluvia no requieren de preparación para la determinación de estos elementos, de manera que se tomaron 10 ml; a las muestras que se les determinó Ca^{2+} y Mg^{2+} se adicionó 1ml óxido de lantano con el objetivo de evitar interferencias de ionización.

Los límites de detección fueron: de Na^+ = 5.0 mg/L, K^+ = 0.5 mg/L, Ca^{2+} = 0.1 mg/L y Mg^{2+} = 1.0 mg/L.

Curvas de Calibración: el primer paso fue construir curvas de calibración (absorbancia vs. concentración), el método de calibración utilizado, es el de adición de un estándar externo. Las disoluciones estándar utilizadas para elaborar las gráficas de calibración de iones, son de marca High-Purity Standards.

Disoluciones

Soluciones estándar de Na^+ , y K^+ , de 0.5 a 2.0 mg L^{-1} .

Soluciones estándar de Ca^{2+} y Mg^{2+} de 1.0 a 10.0 mg L^{-1} .

Analizando las muestras en iguales condiciones con las alturas o absorbancias y, extrapolando en la gráfica de calibración, se encuentran las concentraciones de las muestras.

4.5 MODELO HYSPLIT

Para determinar el origen del viento durante el período de muestreo, se calcularon trayectorias regresivas de las masas de aire (72 horas antes) para cada uno de los sitios de muestreo a diferentes altitudes (tanto a nivel superficial, como a 1000 y 2000 m). Las trayectorias fueron calculadas utilizando el modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) versión 4.0. Los mapas de trayectoria muestran una vista aérea de la ruta que toma una parcela de aire, así como también, una vista vertical de su movimiento a diferentes altitudes.

El modelo híbrido HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), fue desarrollado por Ronald Draxler de la Administración Nacional de Océanos y Atmósfera (NOAA). Es un modelo en línea que utiliza datos meteorológicos del NCEP (National Centers For Environmental Prediction) de NOAA, http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT_info.php (Draxler and Rolph, 2011).

Este modelo es un sistema complejo que ejecuta trayectorias de masas de aire y simulaciones de deposición y dispersión de contaminantes. Se ha utilizado para determinar la procedencia de elementos encontrados en agua de lluvia (Báez *et al.*, 2006; García, 2007).

Para calcular una trayectoria se realiza con base en información meteorológica archivada. Primeramente se eligieron los datos a pronosticar, se ubicó el punto de partida a pronosticar, se eligió una trayectoria progresiva, se ingresó la hora, las horas de recorrido, la altura en metros y se corrió el modelo.

CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 RESULTADOS

Se colectaron un total de 24 muestras de agua de lluvia, en los tres sitios de muestreo, durante el período de Secas Frías (Diciembre 2009 – Febrero 2010) y Secas Calientes (Marzo 2010 – Junio 2010). Cada muestra obtenida está compuesta de varios eventos de lluvia durante el período de monitoreo.

En el Anexo I, se presentan las concentraciones de iones inorgánicos en mg L^{-1} de las muestras de lluvia colectadas tanto fracción soluble como insoluble. En el Anexo II, se muestran las concentraciones de mercurio total (Hg_{Total}) en agua de lluvia, fracción soluble e insoluble en $\mu\text{g L}^{-1}$.

A todas las muestras se les determinó el pH; en cada sitio de muestreo se obtuvieron los siguientes valores: Zona arqueológica Ranas: 4.96, Zona arqueológica Toluquilla: 5.93 y para el Hotel ubicado en la cabecera municipal San Joaquín: 6.00.

5.2 ESTADISTICA DESCRIPTIVA

A los datos obtenidos se aplicó un análisis estadístico de medidas de localización, tendencia central y grado de variabilidad, con la finalidad de ver la ubicación de los datos, su dispersión con respecto la media y si presentan una distribución normal. Se realizaron pruebas de correlación (Spearman) entre las principales variables presentes. Para todos los análisis estadísticos se utilizó el programa StatSoft, Inc. versión 2003.

Para todos los datos se determinó concentración promedio (CP), desviación estándar de la concentración promedio (DECP), mediana de las concentraciones (MEDC), mínimo (Mín) y máximo (Máx) en mg L^{-1} para los iones inorgánicos.

Para la representación visual de datos se realizaron gráficas de cajas y bigotes; gráficas que permiten identificar de manera simple la normalidad y la variabilidad o dispersión de datos. Dicho gráfico consta de un rectángulo (la caja) con dos líneas (los bigotes) que se extienden desde los bordes opuestos de la caja y otra línea adicional dentro de la caja, cruzándola en paralelo a los mismos bordes. Los extremos de los bigotes indican el intervalo de los datos, los bordes de la caja a partir de los cuales salen los trazos, representan los cuartiles inferior y superior, la línea que cruza la caja representa la mediana de los datos.

Se utilizó el coeficiente de correlación por rangos de Spearman como un estadístico de prueba para verificar la independencia entre la concentración total del Hg_{Total} en toda la campaña de muestreo. Esta prueba de correlación (Spearman) se usó como anteriormente, como estadístico de prueba para identificar la independencia entre dos variables como iones inorgánicos y Hg_{Total} tanto de la fracción soluble como la insoluble. El objetivo principal de usar esta técnica es conocer si existe una fuente común entre cationes y aniones y si están correlacionadas entre sí.

En la Tabla 5.1, se presenta las concentraciones promedio (CP), desviación estándar de la concentración promedio (DECP), mediana de las concentraciones (MEDC), mínimo (Mín) y máximo (Máx), en mg L⁻¹, de los iones inorgánicos en la fracción soluble, insoluble y el total que representa la sumatoria de fracción soluble mas insoluble (Σ (sol + insol)).

Tab 5.1 Concentraciones promedio (CP), desviación estándar de la concentración promedio (DECP), mediana de las concentraciones (MEDC), mínimo (Mín) y máximo (Máx), en mg L⁻¹, de los iones inorgánicos, en agua de lluvia colectada en las tres estaciones de monitoreo durante el periodo secas frías y calientes 2009- 2010.

ion		N	CP	DECP	MEDC	Mín	Máx
SO₄²⁻	Soluble	24	3.16	1.77	3.05	0.59	7.60
	Insoluble	24	4.56	2.50	3.99	1.19	9.95
	Σ (sol + insol)	24	7.72	3.36	6.76	3.69	15.36
Cl⁻	Soluble	24	0.35	0.30	0.25	0.08	1.37
	Insoluble	24	0.51	0.29	0.43	0.08	1.22
	Σ (sol + insol)	24	0.86	0.44	0.74	0.17	1.89
NO₃⁻	Soluble	24	0.78	0.70	0.49	0.09	2.70
	Insoluble	24	0.98	0.55	0.93	0.07	2.66
	Σ (sol + insol)	24	1.76	1.04	1.45	0.43	5.22

ion		N	CP	DECP	MEDC	Mín	Máx
Na⁺	Soluble	24	0.15	0.18	0.09	0.00	0.68
	Insoluble	24	0.32	0.29	0.19	0.02	0.97
	Σ (sol + insol)	24	0.47	0.39	0.31	0.02	1.61
K⁺	Soluble	24	0.09	0.10	0.06	0.01	0.42
	Insoluble	24	0.39	0.46	0.19	0.04	1.75
	Σ (sol + insol)	24	0.48	0.50	0.24	0.05	1.82
Ca²⁺	Soluble	24	1.05	0.87	0.83	0.06	3.12
	Insoluble	24	1.78	1.85	1.22	0.19	7.25
	Σ (sol + insol)	24	2.83	2.18	2.25	0.72	10.37
Mg²⁺	Soluble	24	0.07	0.12	0.04	0.00	0.58
	Insoluble	24	0.15	0.22	0.09	0.01	1.04
	Σ (sol + insol)	24	0.22	0.32	0.13	0.04	1.62
NH₄⁺	Soluble	24	1.66	0.69	1.55	0.59	3.63
	Insoluble	24	2.18	1.20	2.29	0.06	4.45
	Σ (sol + insol)	24	3.85	1.50	3.62	1.38	8.08

En las Figs. 5.1, 5.2 y 5.3, se muestran las gráficas de caja y bigotes de iones inorgánicos, fracción soluble, insoluble y Σ (sol + insol). Las gráficas del lado izquierdo son los aniones y del lado derecho los cationes.

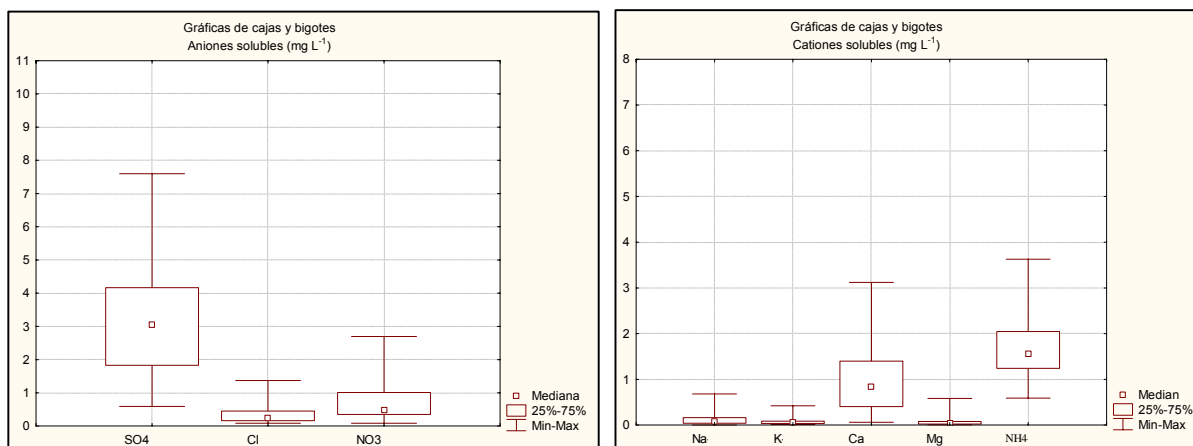


Fig. 5.1 Gráficas de Caja, iones inorgánicos fracción soluble

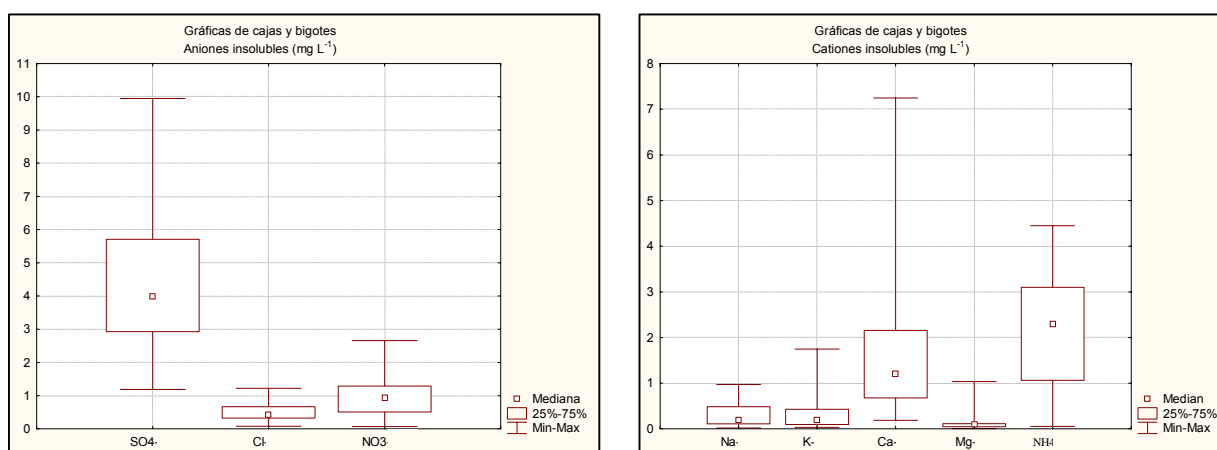


Fig. 5.2 Gráficas de caja, iones inorgánicos fracción insoluble

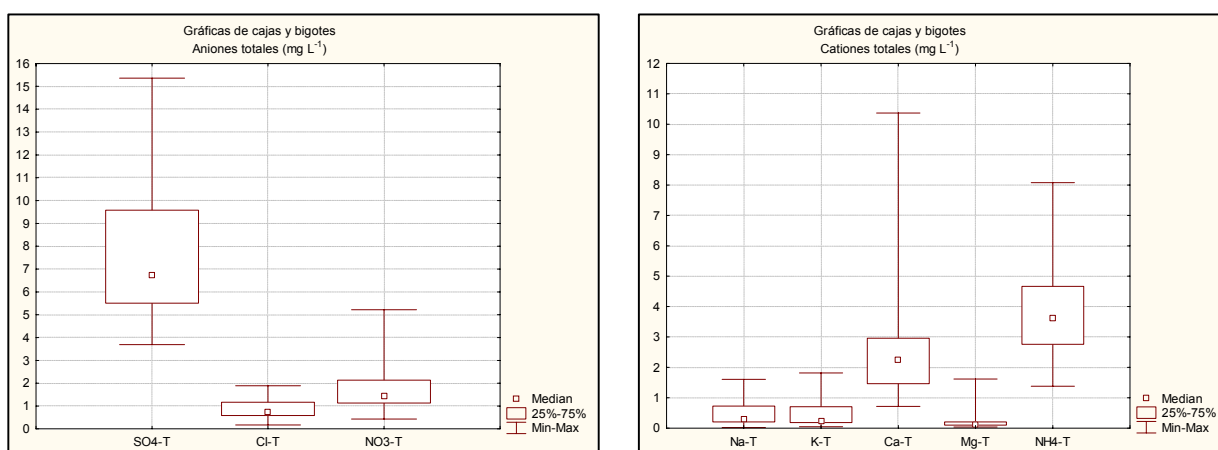


Fig. 5.3 Gráficas de caja, Iones inorgánicos total (fracción soluble más insoluble)

En la Tabla 5.2, se presenta las concentraciones promedio (CP), desviación estándar de la concentración promedio (DECP), mediana de las concentraciones (MEDC), mínimo (Mín) y máximo (Máx) en $\mu\text{g L}^{-1}$, mercurio en la fracción soluble, insoluble y Σ (sol + insol) de todos los sitios de estudio. En la Figura. 5.4 se muestra la gráfica de caja.

Tab. 5.2 Concentraciones promedio (CP), desviación estándar de la concentración promedio (DECP), mediana de las concentraciones (MEDC), mínimo (Mín) y máximo (Máx) en $\mu\text{g L}^{-1}$, mercurio total (Hg_{Total}), en agua de lluvia colectada de los tres sitios de monitoreo durante el periodo secas frías y calientes 2009- 2010.

Concentraciones de todos los sitios de estudio.						
	N	CP	DECP	MEDC	Mín	Máx
Soluble	24	36.49	50.20	5.62	0.40	165.11
Hg Insoluble	24	60.47	67.49	22.65	1.18	236.19
Σ (sol + insol)	24	96.96	113.82	28.99	1.58	339.75

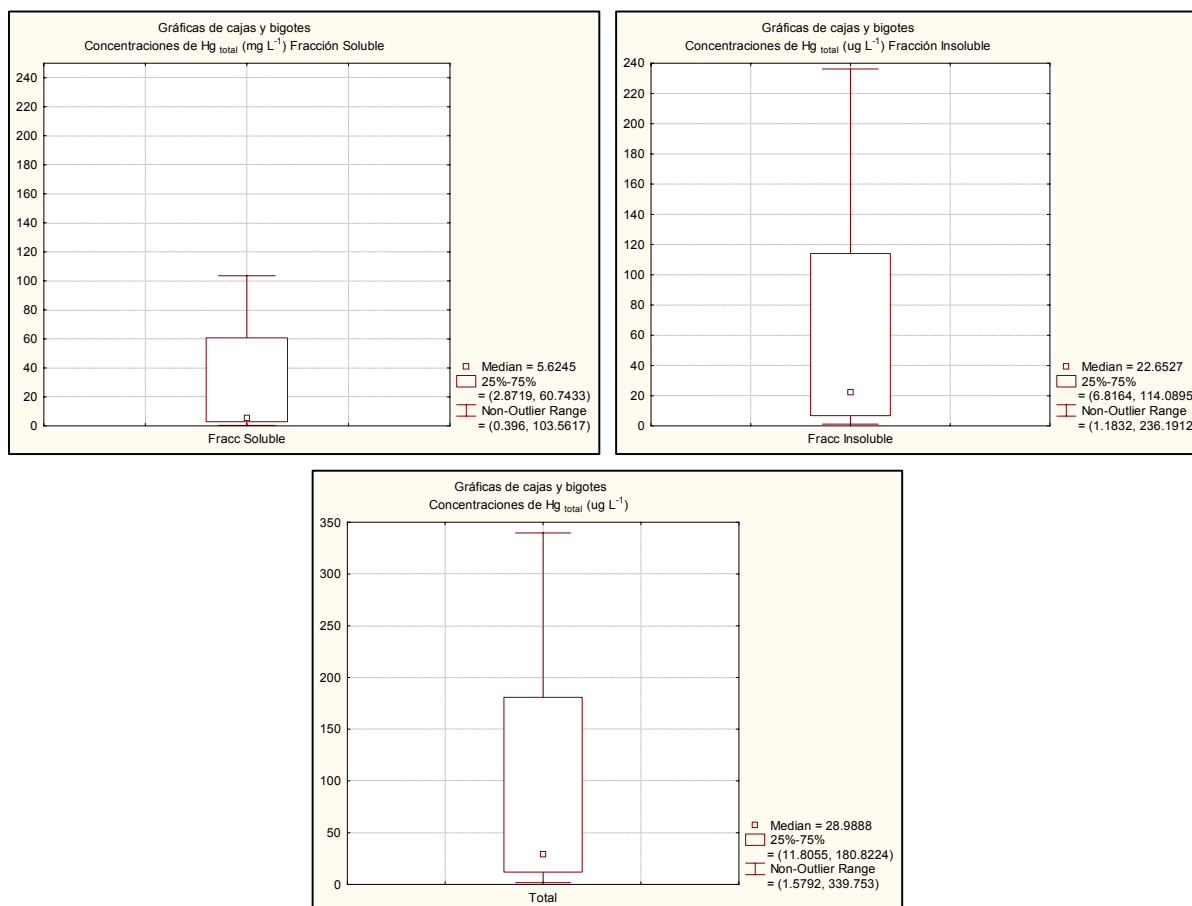


Fig. 5.4 Gráfica de caja de mercurio

Igualmente para las concentraciones de Hg_{Total} en agua de lluvia obtenidas por estación, se aplicó un análisis estadístico convencional. En la Tabla 5.3, se presenta las concentraciones promedio (CP), desviación estándar de la concentración promedio (DECP), mediana de las concentraciones (MEDC), mínimo (Mín) y máximo (Máx) en $\mu g L^{-1}$, de las concentraciones de mercurio fracción soluble, insoluble y total, por sitio de monitoreo.

Tab. 5.3 Concentraciones promedio (CP), desviación estándar de la concentración promedio (DECP), mediana de las concentraciones (MEDC), mínimo (Mín) y máximo (Máx), en $\mu g L^{-1}$, de mercurio total (Hg_{Total}), en agua de lluvia colectada en los tres sitios de monitoreo durante el periodo secas frías y calientes 2009- 2010.

Sitio 1.- Zona arqueológica Ranas.							
		N	CP	DECP	MEDC	Mín	Máx
Hg_{Total}	Insoluble	8.00	54.72	61.34	23.31	4.01	165.60
	Soluble	8.00	38.90	55.57	5.58	2.83	153.86
	Σ (sol + insol)	8.00	93.62	115.69	27.25	6.84	319.46

Sitio 2.- Zona arqueológica Toluquilla							
		N	CP	DECP	MEDC	Mín	Máx
Hg_{Total}	Insoluble	8.00	53.97	60.31	21.52	1.18	142.42
	Soluble	8.00	38.01	57.60	6.33	0.40	165.11
	Σ (sol + insol)	8.00	91.98	113.12	25.92	1.58	300.91

Sitio 3.- Hotel ubicado en la cabecera municipal San Joaquín							
		N	CP	DECP	MEDC	Mín	Máx
Hg_{Total}	Insoluble	8.00	72.72	85.48	29.74	2.73	236.19
	Soluble	8.00	32.57	42.97	5.62	0.67	103.56
	Σ (sol + insol)	8.00	105.29	127.54	33.72	3.40	339.75

En la Figura 5.5 se muestra gráficamente la dispersión de mercurio por sitio de muestreo tanto para fracción soluble, como para la insoluble y total. La gráfica representa una caja cuyo tamaño es la región donde se encuentra el 50% de las muestras, las líneas que salen de la caja representan una extensión de la región del intervalo percentil, dando el valor máximo y mínimo al final de cada línea. El punto dentro de la caja, muestra la ubicación de la mediana, los puntos que se encuentran fuera de esta región se consideran observaciones extremas.

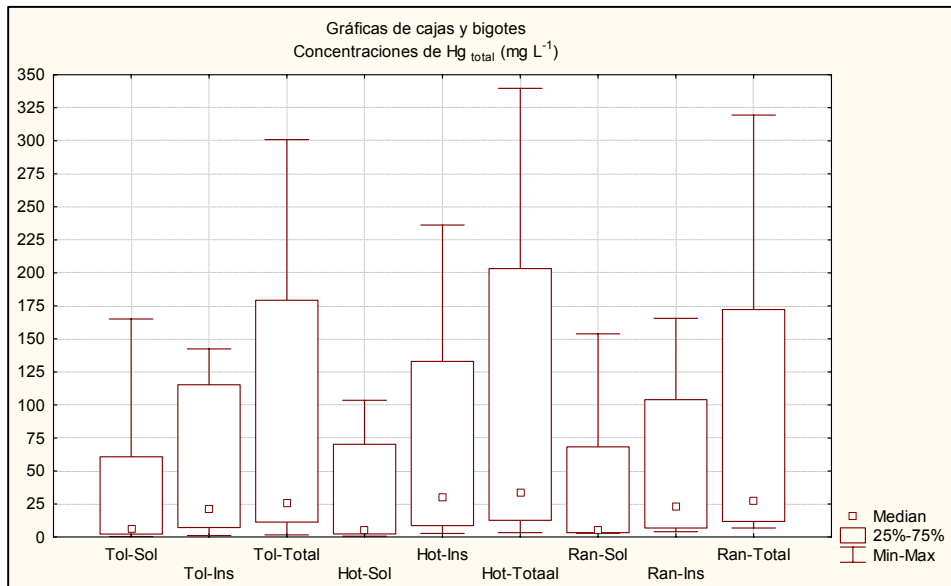


Fig. 5.5 Gráfica de caja y bigotes de mercurio por sitio de muestreo.

5.3 PRUEBAS DE COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DE RANGOS DE SPEARMAN (r_s)

El objetivo principal de la aplicación de este estadístico fue para obtener información de una posible fuente en común entre iones o bien, si los resultados obtenidos se encuentran asociados a un proceso de neutralización entre especies alcalinas y ácidas.

Primeramente las concentraciones obtenidas para cada ión se asocian en una categoría de valores desde 1 hasta n (asignando 1 al valor más pequeño de X) al igual que con los valores de Y (Siegel y Castellan, 2005), expresando así los datos en rangos.

Se calcula “**di**” para cada par de observaciones, restando el rango Xi del rango Yi.

$$d_i = (\text{intervalo } X_i) - (\text{intervalo } Y_i)$$

Se eleva al cuadrado cada valor de **di** y se calcula $\sum (d_i)^2$. El coeficiente de Correlación de Spearman se determina de la siguiente manera:

$$r_s = 1 - \frac{\sum (d_i)^2}{n(n^2-1)}$$

Se considera un coeficiente de correlación significativo con $r_s > |0.60|$. En la Tab. 5.5, se presenta la matriz de correlación de Rangos de Spearman (r_s), con una nivel de significancia del 95% ($\alpha=0.05$), se marcó de color rojo los $r_s > |0.60|$ (Tabla 5.5) estableciendo una dependencia de una variable con respecto de otra.

La correlación se hizo para todos los iones inorgánicos y Hg_{Total} , fracción soluble como insoluble. En la siguiente **Tabla 5.4** se presentan los iones fracción soluble e insoluble, que presentan una dependencia significativa de un ion con respecto de otro, obtenidos a partir del cálculo de la matriz de de correlación, con una $r_s > |0.60|$.

La dependencia entre iones inorgánicos con un $r_s > |0.60|$, muestran que existe una tendencia-relación-correlación; es decir, cuando las concentraciones de “X” son altas las concentraciones de “Y” son altas también y cuando las concentraciones de “X” son bajas, también las concentraciones de “Y” son bajas.

Tab. 5.4 Correlación de iones inorgánicos con un $r_s > 0.6$

Correlación de Spearman, $r_s > 0.6$, para Fracción Soluble	
SO_4^{2-}	NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}
NH_4^+	NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}
Ca^{2+}	NO_3^- , Cl^- , K^+ , Mg^{2+}
NO_3^-	Cl^- , K^+ , Mg^{2+}
Cl^-	K^+ , Mg^{2+}
K^+	Mg^{2+}
Correlación de Spearman, $r_s > 0.6$, para Fracción Insoluble	
SO_4^{2-}	NO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+}
Ca^{2+}	Mg^{2+} , NO_3^-
K^+	Mg^{2+}

Tab. 5.5 Matriz de Correlación de Rango de Spearman (r_s) Nivel de Significancia <.05000

	SO ₄ -insol	Cl-insol	NO ₃ -insol	Na-insol	K-insol	Ca-insol	Mg-insol	NH ₄ -insol	Hg-insol	SO ₄ -sol	Cl-sol	NO ₃ -sol	Na-sol	K-sol	Ca-sol	Mg-sol	NH ₄ -sol	Hg-sol
SO ₄ -insol	1.00																	
Cl-insol	0.33	1.00																
NO ₃ -insol	0.78	0.04	1.00															
Na-insol	0.34	0.41	0.10	1.00														
K-insol	0.45	0.53	0.25	0.53	1.00													
Ca-insol	0.80	0.25	0.69	0.48	0.43	1.00												
Mg-insol	0.66	0.41	0.47	0.44	0.69	0.83	1.00											
NH ₄ -insol	0.42	-0.11	0.52	0.04	0.09	0.35	0.23	1.00										
Hg-insol	-0.17	0.25	-0.25	-0.08	-0.10	-0.15	0.04	-0.34	1.00									
SO ₄ -sol	0.17	-0.05	0.25	-0.31	-0.07	-0.11	-0.12	-0.16	0.24	1.00								
Cl-sol	0.36	0.19	0.29	0.09	0.18	0.15	0.17	0.09	0.38	0.78	1.00							
NO ₃ -sol	0.03	-0.16	0.04	-0.20	-0.20	-0.12	-0.15	-0.23	0.16	0.79	0.61	1.00						
Na-sol	0.23	0.24	0.16	0.18	0.36	0.08	0.22	-0.27	-0.04	0.31	0.26	0.31	1.00					
K-sol	0.13	0.20	0.14	-0.05	0.10	-0.13	-0.04	-0.12	0.35	0.84	0.83	0.68	0.47	1.00				
Ca-sol	0.02	0.07	0.13	-0.28	-0.04	-0.11	-0.03	-0.05	0.33	0.83	0.70	0.71	0.37	0.88	1.00			
Mg-sol	0.05	0.10	0.11	-0.27	-0.02	-0.11	-0.02	-0.10	0.33	0.86	0.73	0.74	0.40	0.90	0.99	1.00		
NH ₄ -sol	0.16	0.06	0.21	-0.17	-0.02	-0.01	0.01	0.06	0.33	0.84	0.81	0.78	0.39	0.87	0.92	0.92	1.00	
Hg-sol	0.42	0.04	0.42	0.16	0.03	0.52	0.40	0.35	-0.04	-0.26	-0.17	-0.34	-0.45	-0.37	-0.38	-0.42	-0.31	1.00

La dependencia entre iones con una $r_s > |0.60|$, se expresa mediante gráficas de regresión lineal. Para la realización de las gráficas se parte de que la variable independiente, es el ion de mayor concentración conjeturando que este ion domina el proceso.

En la Figura 5.6 se muestran las gráficas de regresión lineal entre iones de la fracción insoluble: SO_4^{2-} - NO_3^- , SO_4^{2-} - Ca^{2+} , SO_4^{2-} - Mg^{2+} , Ca^{2+} - NO_3^- , Ca^{2+} - Mg^{2+} y K^+ - Mg^{2+} .

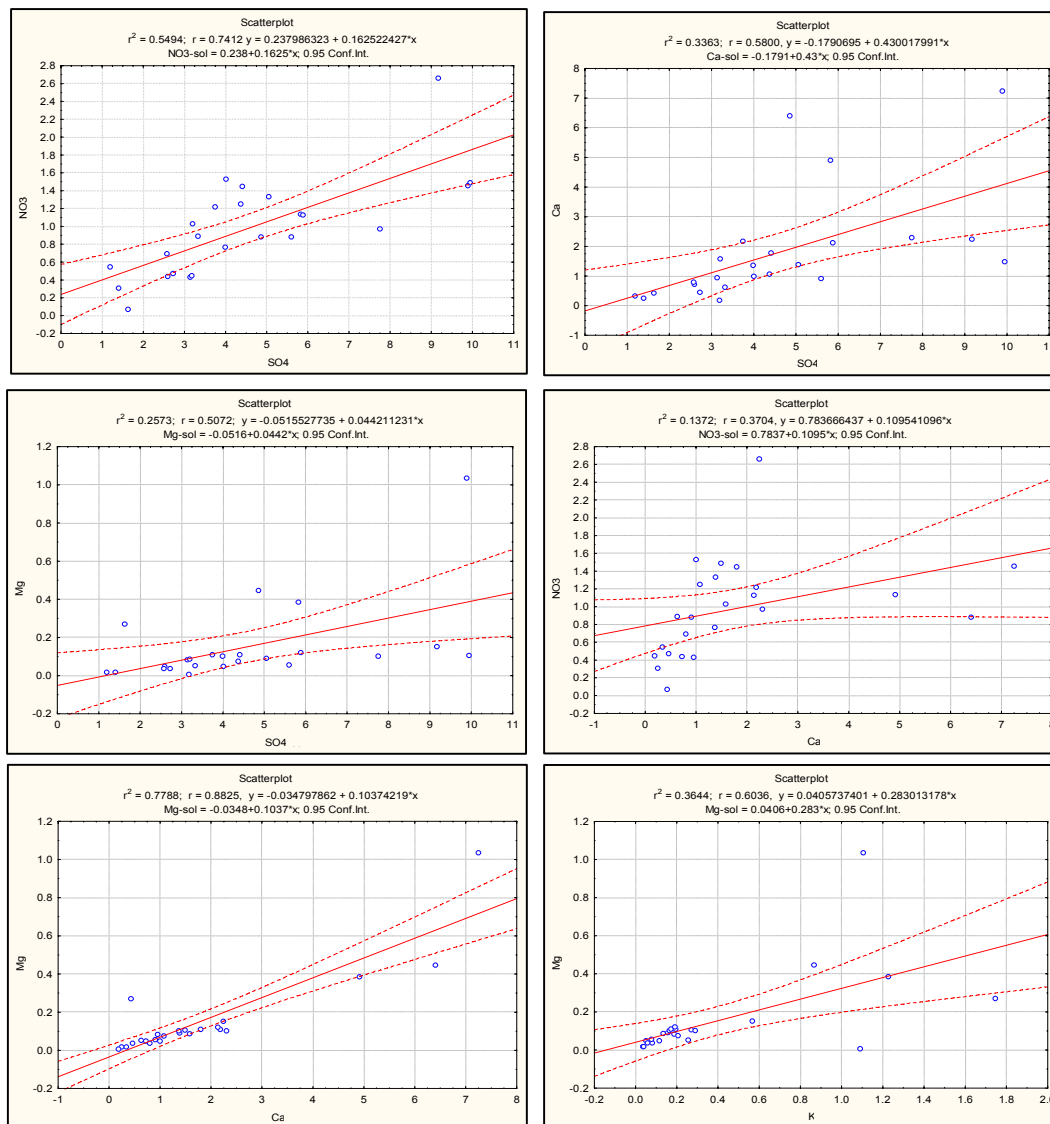


Fig. 5.6 Gráficas de regresión lineal para iones fracción insoluble.

En la Figura 5.7, se muestran las gráficas de regresión lineal entre iones fracción soluble: SO_4^{2-} - NO_3^- , SO_4^{2-} - NH_4^+ , SO_4^{2-} - Cl^- , SO_4^{2-} - Ca^{2+} , SO_4^{2-} - K^+ y SO_4^{2-} - Mg^{2+} .

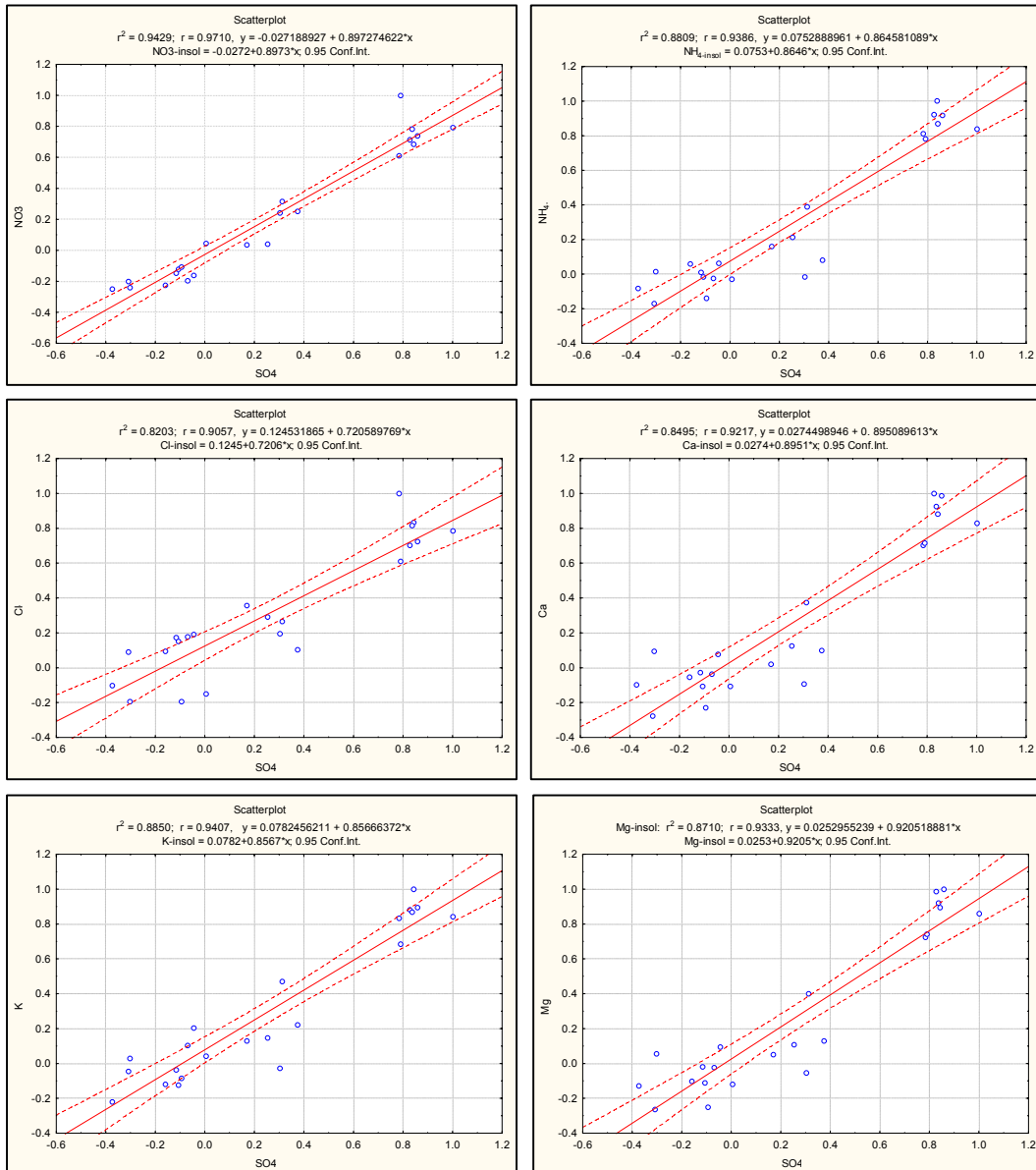


Fig. 5.7 Gráficas de regresión lineal para iones fracción soluble (a).

En la Figura 5.8 se muestran las gráficas de regresión lineal entre iones fracción soluble: NH_4^+ - NO_3^- , NH_4^+ - Cl^- , NH_4^+ - Ca^{2+} , NH_4^+ - K^+ y NH_4^+ - Mg^{2+} .

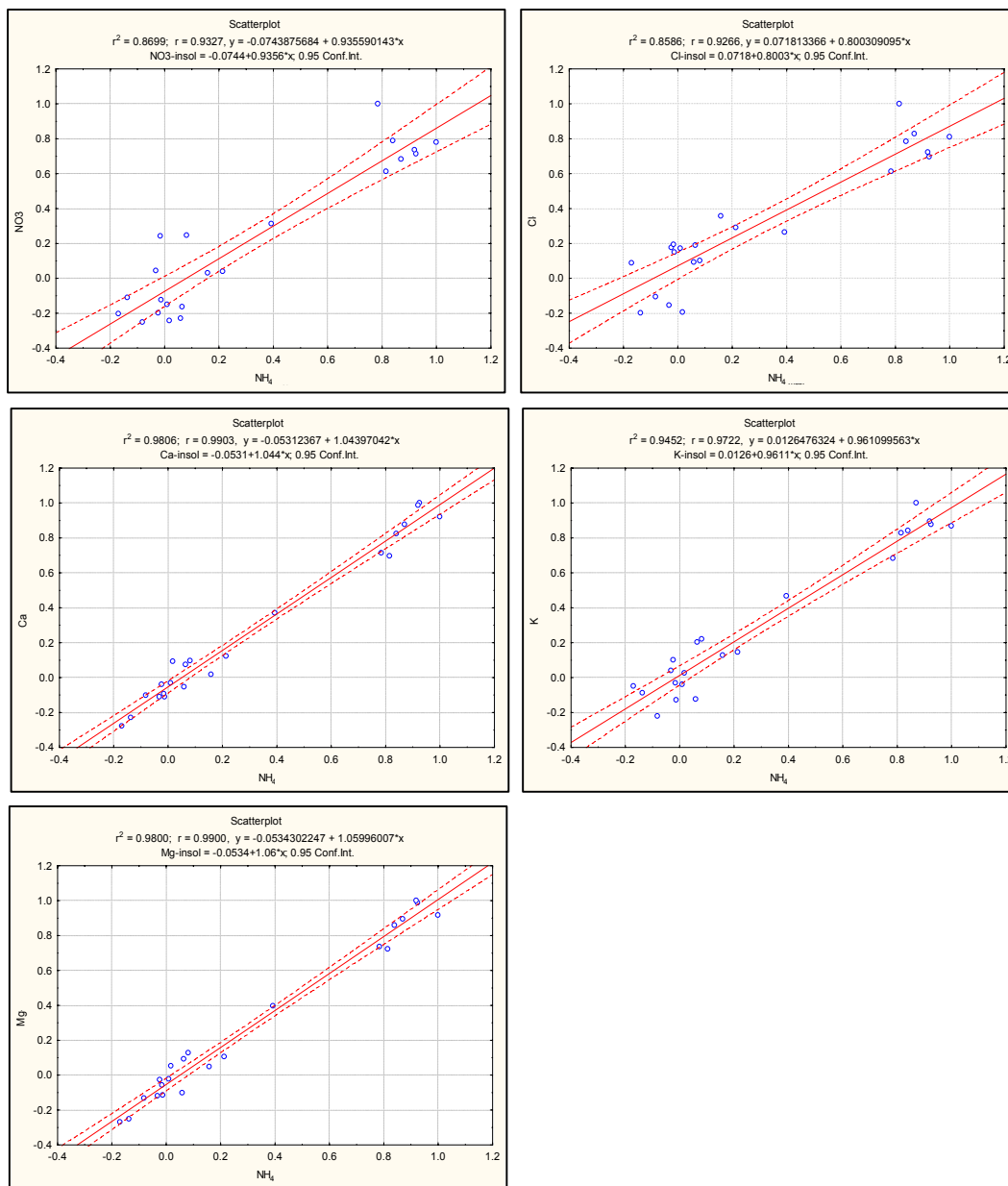


Fig. 5.8 Gráficas de regresión lineal para iones fracción soluble (b).

En la Figura 5.9 se muestran las gráficas de regresión lineal entre iones fracción soluble: Ca^{2+} - NO_3^- , Ca^{2+} - Cl^- , Ca^{2+} - K^+ y Ca^{2+} - Mg^{2+} .

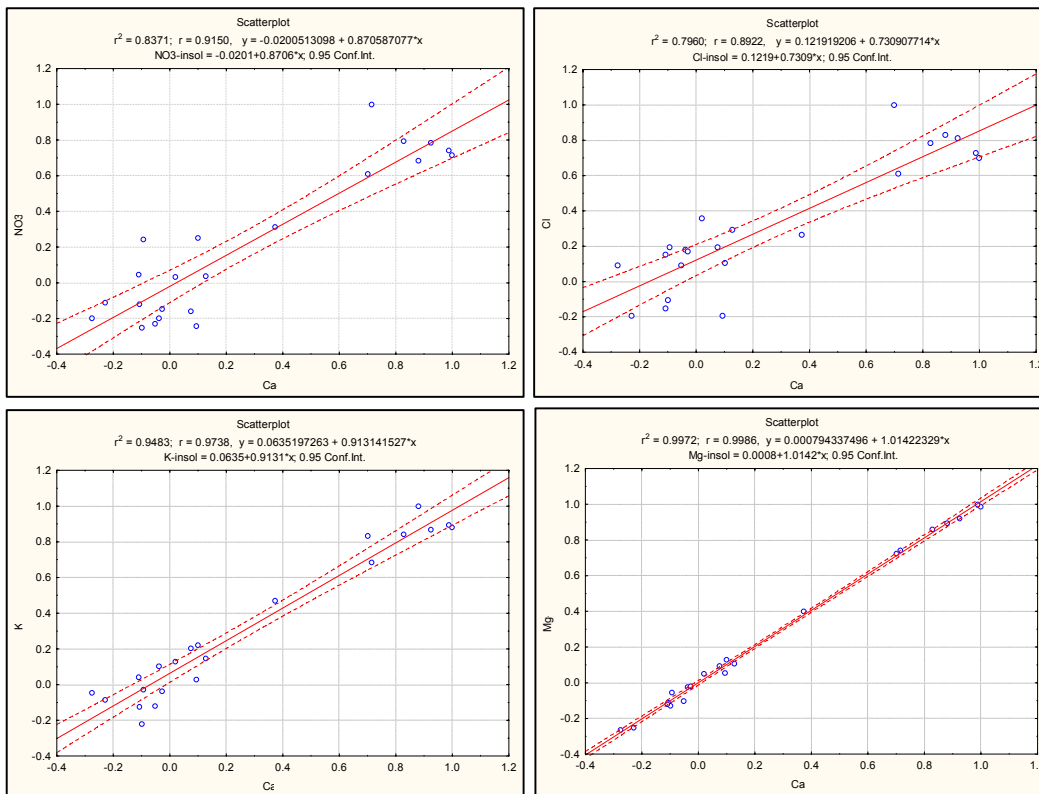


Fig. 5.9 Gráficas de regresión lineal, para iones fracción soluble (c).

En la Figura 5.10 se muestran las gráficas de regresión lineal entre iones fracción soluble: NO_3^- - Cl^- , NO_3^- - K^+ y NO_3^- - Mg^{2+} .

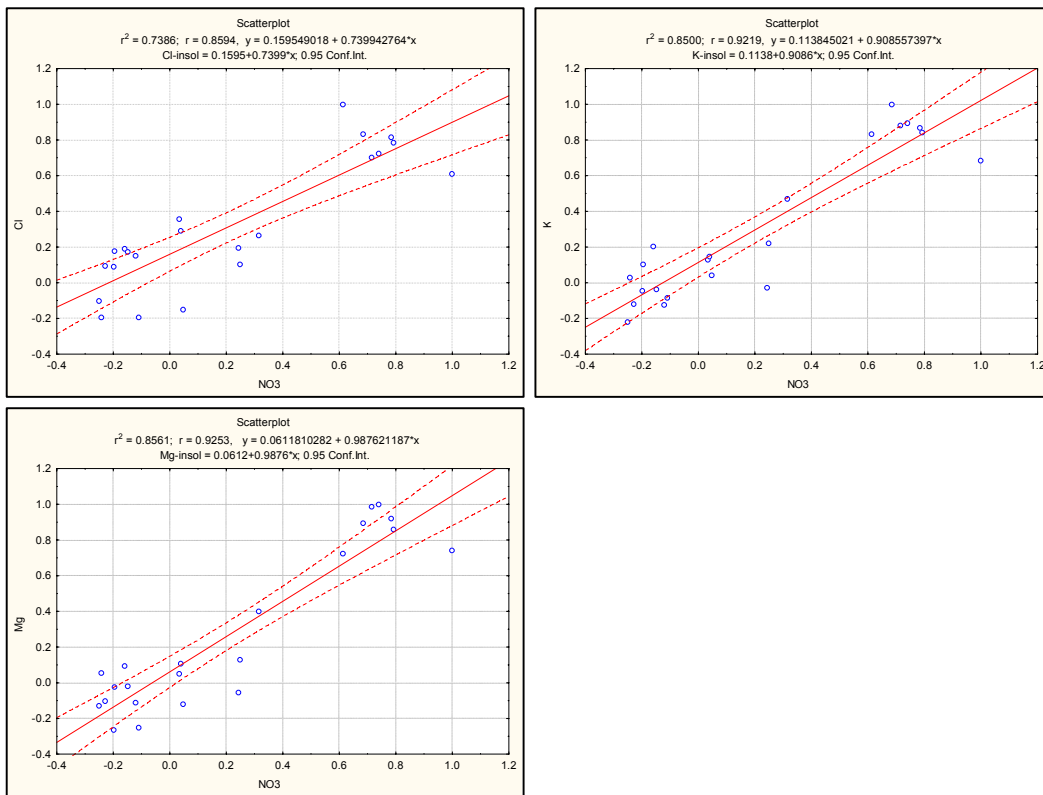


Fig. 5.10 Gráficas de regresión lineal para iones fracción soluble (d).

En la Figura 5.11 se muestran las gráficas de regresión lineal entre iones fracción soluble: $\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{K}^+$ y $\text{NO}_3^- - \text{Mg}^{2+}$.

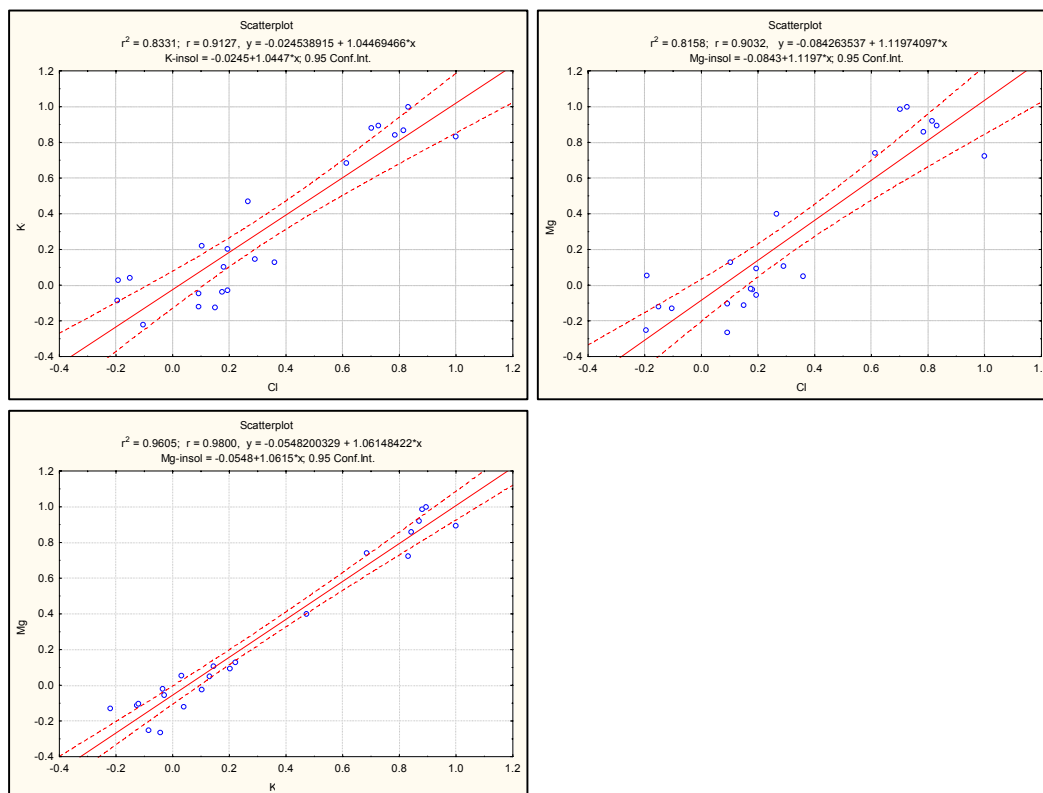


Fig. 5.11 Gráficas de regresión lineal para iones fracción soluble (e).

5.4 MODELO HYSPLIYT

La aplicación del modelo HYSPLIT tuvo como objeto la obtención tanto de trayectorias como información sobre el transporte de masas de aire y el análisis de los flujos de depósitos del Hg_{Total} .

En el Anexo III, se muestran los resultados de la aplicación del modelo HYSPLIT. Se utilizaron datos archivados en el sistema para hacer el análisis de trayectorias tipo regresivas. Fueron modeladas a 2000 y 2500 m con una duración de 72 horas. En total se obtuvieron 41 trayectorias en el período de monitoreo.

En el Anexo IV, se observan las trayectorias a mayor escala con respecto a los sitios de muestreo; modeladas a 500, 1000 y 2000 m con una duración de 24 horas y una periodicidad de cada 15 días y en formato KMZ para poder observarlas en google earth.

5.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El pH en el agua de lluvia para ambas fracciones no fue significativamente diferente presentando valores de 5.66 para soluble y 5.77 para insoluble.

De los tres sitios de monitoreo solo la zona arqueológica Ranas, presenta lluvia ácida con un pH 4.86 considerando como lluvia ácida, valores entre 4.70 – 5.60 (Galloway *et al.*, 1982; Jaconson, 2002). Los otros sitios no presentaron un pH de lluvia ácida ya que sus valores fueron de 5.93 para la zona arqueológica Toluquilla y 6.00 para el sitio el Hotel ubicado en la cabecera municipal San Joaquín.

La lluvia ácida está asociada a la incorporación de SO_x , NO_x por la influencia de actividades antropogénicas así como la presencia de otros ácidos precursores.

En el área de estudio la lluvia puede ser neutralizada por componentes como carbonatos, bicarbonatos y amonio (Galloway, 2001).

Iones inorgánicos

Las concentraciones de aniones obtenidas en las fracciones solubles ordenadas de acuerdo a su mayor concentración fueron:



Las concentraciones de cationes en las fracciones solubles fueron de:



La relación de aniones en las fracciones insolubles de mayor a menor fue similar a la fracción soluble:



Para las fracciones insolubles las concentraciones de Na^+ y K^+ variaron, siendo mayor el K^+ que Na^+ en esta fracción:



De acuerdo a las gráficas de caja de la figura 5.1, se tiene que el 50% de las concentraciones de la fracción soluble del SO_4^{2-} están entre 2 y 4 mg L^{-1} , con un máximo valor de 7.60 mg L^{-1} y una concentración promedio de 3.16 mg L^{-1} .

Las concentración media fracción soluble del Cl^- fue 0.35 mg L^{-1} y los valores se localizaron entre 0.25 y 0.50 mg L^{-1} .

Para el NO_3^- , las concentraciones se mantuvieron entre 0.5 y 1.0 mg L^{-1} , con un máximo valor de 2.70 mg L^{-1} y una concentración promedio de 0.78 mg L^{-1} .

En el caso del NH_4^+ las concentraciones se localizan entre 1.20 y 2.00 mg L^{-1} , presentado una concentración máxima de 3.65 mg L^{-1} y un promedio de 1.66 mg L^{-1} .

El valor promedio del Ca^{2+} fue de 1.05 mg L^{-1} , las concentraciones estuvieron entre 0.50 y 1.50 mg L^{-1} .

Para los aniones Na^+ , K^+ y Mg^{2+} , sus concentraciones fueron menores de 0.58 mg L^{-1} , tendiendo valores promedio de 0.15 , 0.09 y 0.07 mg L^{-1} respectivamente.

En la Figura 5.2 se muestra la distribución de las concentraciones de la fracción insoluble, teniendo que las concentración promedio del SO_4^{2-} están entre 3.00 y 5.50 mg L^{-1} , con un máximo de 9.95 mg L^{-1} y una concentración media de 4.56 mg L^{-1} .

El segundo anión más abundante en la fracción insoluble fue el Cl^- y la mayor parte de sus concentraciones estuvieron entre 0.40 y 0.70 mg L^{-1} con un valor promedio de 0.51 mg L^{-1} .

Para el NO_3^- , las concentraciones se mantuvieron mayormente entre 0.50 y 1.20 mg L^{-1} , con un máximo valor de 2.66 mg L^{-1} y una concentración media de 0.98 mg L^{-1} .

El catión mas abundante NH_4^+ en la fracción insoluble tuvo valores entre 1.00 y 3.00 mg L^{-1} , presentado una concentración máxima de 4.45 mg L^{-1} y promedio de 2.18 mg L^{-1} .

El Ca^{2+} su valor promedio fue de 1.78 mg L^{-1} , con un valor máximo de 7.25 mg L^{-1} .

Para los aniones K^+ , Na^+ y Mg^{2+} , sus concentraciones fueron menores de 1.0 mg L^{-1} , con excepción del potasio con un máximo valor de 1.75 , tendiendo valores promedio de 0.39 , 0.32 y 0.15 mg L^{-1} respectivamente.

Lo que se observa en las gráficas de cajas y bigotes es que hay una gran dispersión entre las concentraciones. La diferencia relativamente grande que hay entre la media y mediana, refleja que los datos no presentan una simetría por la forma de las cajas, de manera que los datos no tienen una distribución normal.

Las concentraciones altas del ion SO_4^{2-} , puede deberse a la existencia en la zona de estudio de minerales ricos en sulfatos metálicos; además, pueden hacerse presentes los procesos de oxidación-reducción de los sulfuros para la liberación de sulfatos.

El ion NH_4^+ fue el más abundante, con una concentración media total de 3.85 mg L^{-1} seguido por el Ca^{2+} con una concentración promedio de 2.83 mg L^{-1} . Las menores concentraciones fueron para Na^+ , K^+ y Mg^{2+} con 0.47 , 0.48 y 0.22 mg L^{-1} respectivamente.

La abundancia del Ca^{2+} se atribuye a la geología local, compuesta de paquetes gruesos de roca caliza, los cuales son alterados por la meteorización para formar sedimentos y suelos; estos a su vez forman parte de aerosoles atmosféricos que interactúan con procesos físicos y químicos y en la composición química del agua de lluvia. Estos aerosoles atmosféricos pueden ser arrastrados por acción de la lluvia en procesos como, remoción por nucleación (rain out) ó remoción por impacto (wash out).

En la Tabla 5.9, se presenta una comparación de los valores de cationes y aniones obtenidos en comunidades rurales realizados en otros estudios.

Tab 5.9 Concentraciones de iones en zonas rurales en diferentes partes del mundo en mg L^{-1}

ion	Presente Trabajo	Rancho Viejo México (García, 2006)	Nanking China (Tu et. all, 2005)	East India (Das et all, 2005)	Ajlune Jordan (Momani, 2003)	Cd Mexico (García, 2006)
SO₄-T	7.721	1.771	11.756	0.817	3.104	2.436
Cl-T	0.855	0.265	4.114	0.380	1.314	0.383
NO₃-T	1.761	0.304	0.553	0.127	1.056	0.596
Na-T	0.466	0.098	0.529	0.242	1.162	0.316
K-T	0.479	0.257	0.432	0.074	0.434	0.094
Ca-T	2.833	0.160	4.988	0.238	2.162	0.203
Mg-T	0.223	0.074	0.323	0.046	0.375	0.040
NH₄-T	3.845	0.641	3.478	0.315	0.266	1.461

En comparación con trabajos realizados en diferentes lugares, los resultados de este estudio son ligeramente mayores. Esto se puede atribuir a que se trata de muestras compuestas, formadas por varios eventos de lluvia. Además, estos valores son totales; es decir, se les adiciona el valor de la fracción insoluble, concentraciones meramente de material particulado mayor a 0.40 micras.

El anión que sobrepasa con mayor magnitud al resto de los iones (Tabla 5.9), es el SO_4^{2-} , con excepción de Nanking, China (Tu *et al.*, 2005). Estos autores mencionan que la región está influenciada por importantes industrias ubicadas alrededor de Nanking, donde el carbón es el generador de energía más importante, afirmando que es el responsable de las altas concentraciones de SO_4^{2-} .

En cambio, en el Distrito Minero de San Joaquín, la posible causa de una mayor concentración de este ion en los tres sitios de muestreo, se debe a la influencia de la zona de aprovechamiento de minerales de óxidos y sulfuros de plata, plomo, zinc, cobre, mercurio y antimonio, siendo la fuente puntual, el distrito de Santo Entierro-San Juan Nepomuceno, localizado al Oeste de San Joaquín

Los resultados en este trabajo fueron mayores para las fracciones insolubles que para las fracciones solubles. Probablemente esto se deba a varios factores que intervinieron en la metodología para obtener la muestra como: el uso de colectores pasivos manuales los cuales se mantuvieron abiertos todo el tiempo de recolección, lo que implicó que cada muestra recolectada formara parte de varios eventos de lluvia y que estuviera compuesta por material particulado depositado por acción de gravedad.

Mercurio (Hg_{Total})

De la Figura 5.4 se tiene que los valores para fracción insoluble son mayores que para fracción soluble.

El cincuenta por ciento de las concentraciones de mercurio soluble poseen valores de 2.87 a 60.74 $\mu g L^{-1}$, presentando un máximo de 165.11 $\mu g L^{-1}$ y un promedio de 36.49 $\mu g L^{-1}$.

Para la fracción insoluble los valores fluctúan entre 6.8 y 114.08 $\mu g L^{-1}$ con una concentración promedio de 67.47 $\mu g L^{-1}$ y un máximo de 236.19 $\mu g L^{-1}$. La Figura 5.5 muestra las gráficas de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio por estación. La estación Ranas, presentó la mayor concentración fracción soluble de mercurio con una media de 38.90 $\mu g L^{-1}$ y un valor máximo de 153.85 $\mu g L^{-1}$; la mitad de sus valores están entre 3.34 y 68.32 $\mu g L^{-1}$.

En la estación Toluquilla, el 25 % de sus valores están por encima y debajo de la media, entre 2.22 y 60.7 $\mu g L^{-1}$, con un valor promedio de 38.01 $\mu g L^{-1}$ y con la concentración mayor que fue de 65.70 $\mu g L^{-1}$ en la fracción soluble. Mientras que en la estación Hotel su concentración máxima fue de 103.56 $\mu g L^{-1}$ y una media de 32.57 $\mu g L^{-1}$.

Las concentraciones de mercurio en la fracción insoluble no se comportaron de la misma manera ya que la mayor concentración de $Hg_{(Total)}$ promedio fue para la estación Hotel con 72.72 $\mu g L^{-1}$ y un valor máximo de 236.19 $\mu g L^{-1}$.

En el sitio Toluquilla, el 50% de los datos están entre 7.28 y 115.27 $\mu g L^{-1}$, una media de 53.97 $\mu g L^{-1}$ y con un valor máximo de 142.44 $\mu g L^{-1}$.

El sitio con menor concentración promedio fue Ranas con $54.72 \mu\text{g L}^{-1}$ y un valor máximo de $165.60 \mu\text{g L}^{-1}$.

En la Figura 5.5 los datos de las gráficas de caja y bigotes no presentan una distribución lineal, básicamente por que son pocas muestras y por el tipo de muestra, ya que la mayoría de los datos meteorológicos no presentan una distribución lineal.

Las desviaciones estándar de la concentración promedio (DECP) para los sitios 1, 2 y 3 son 115.69 , 113.12 , $127.54 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente; estas variaciones son significativamente altas. Esto pudo deberse al igual que en iones inorgánicos por el tipo de muestra compuesta y el tiempo de recolección no fue equidistante en la campaña de muestreo.

Las concentraciones de mercurio fueron mayores para la fracción insoluble que la soluble con una diferencia $128.04 \mu\text{g L}^{-1}$, presentando un valor de $165.11 \mu\text{g L}^{-1}$ para la fracción soluble y 236.19 para la fracción insoluble.

Se puede atribuir este comportamiento a una mayor influencia en los procesos de adsorción en la formación de nubes (núcleos de condensación) o arrastre de partículas atmosféricas al precipitar el agua de lluvia, incorporándose por procesos de disolución, de acuerdo con lo reportado por Kocman (2010); así como procesos de deposición de partículas por gravedad, producto del arrastre de material edáfico por procesos de erosión eólica.

Las concentraciones de mercurio obtenidas en este estudio se encuentran muy por arriba de los reportado por Sakata y Maremoto (2005) y Caffrey *et al.*, (2010), donde las concentraciones fueron analizadas en agua de lluvia por evento y atribuyen las concentraciones de mercurio, a las emisiones derivadas de la combustión de carbón, característica diferente a la de este trabajo.

Prestbo y Gay (2009) analizaron mercurio en agua de lluvia por evento, en una campaña de muestreo de cuatro años que se llevó a cabo en varias partes de Estados Unidos y Canadá. La concentración máxima que se encontró fue de 772 ng/L y un promedio de 9.6 ng/L. Estas concentraciones siguen siendo bajas con respecto a las determinadas en este trabajo, por lo que es importante recordar lo siguiente: a) la colecta de muestras de lluvia estuvieron formadas desde 3 hasta 17 eventos de lluvia, implicando una mayor acumulación de material particulado proveniente de la erosión eólica. b) existe un gran número de minas agrupadas en el centro-sureste de la región de estudio, cercanas a los sitios de muestreo como puede observarse en la Figura 5.12. c) las trayectorias regresivas a 500 m indican que las masas de aire pueden arrastrar las partículas de terreros y jales ubicados en el centro-sureste de la zona de estudio (Figura 5.13).

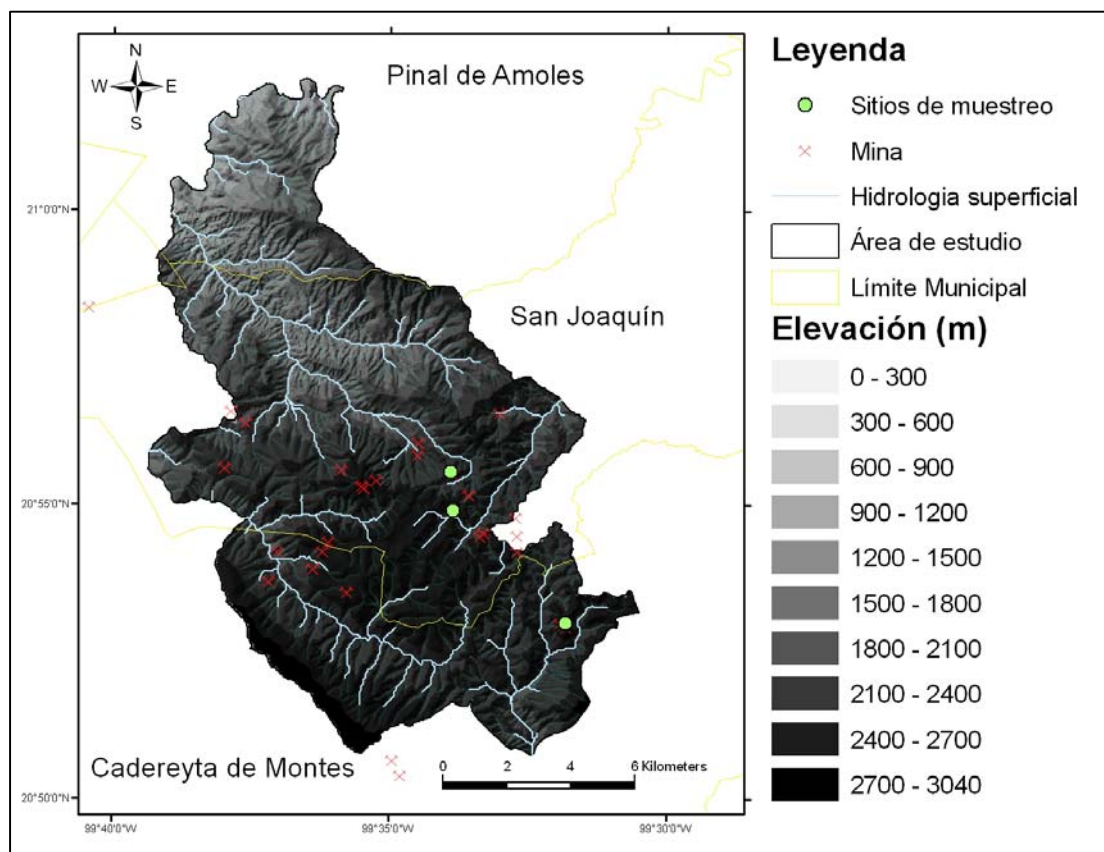


Fig. 5.12 Minas alrededor de la zona de estudio

CORRELACIONES ENTRE IONES INORGÁNICOS

En la Tabla 5.10 se describe la posible relación entre los pares de iones de la fracción soluble.

Tab. 5. 10 Correlación de Spearman, $r_s > 0.6$ para fracción soluble.

SO_4^{2-} --- NO_3^-	La correlación sugiere que existe una fuente común de emisión (Galloway, 2001).
$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$, -- -- $\text{Ca}^{2+}, \text{NH}_4^+$ $\text{Mg}^{2+}, \text{K}^+$	La correlación entre éstas especies es resultado del proceso de neutralización de ácidos fuertes con especies alcalinas presentes en la precipitación (Galloway, 2001).
NH_4^+ --- Ca^{2+} , Mg^{2+}	La correlación para estos iones sugiere la emisión por una fuente en común. Para algunos autores el NH_4^+ , es relacionado con fertilizantes (Basak, 2004).
Ca^{2+} --- $\text{Mg}^{2+}, \text{K}^+$	La correlación sugiere que existe una fuente común de emisión.

Para las fracciones solubles hay una mayor relación entre iones que para las fracciones insolubles. Posiblemente se deba a que estos iones entran en disolución con las muestras, como procesos de neutralización.

En la Tabla 5.11, se describe una relación entre los pares de iones fracción insoluble.

Tab. 5.11 Correlación de Spearman, $r_s > 0.6$, para fracción Insoluble.

SO₄²⁻ --- NO₃⁻	La correlación para estos iones sugiere que tienen una fuente en común de emisión (Galloway, 2001).
SO₄²⁻, NO₃⁻, ---- Ca²⁺, Mg²⁺	La correlación entre estas especies es resultado del proceso de neutralización de ácidos fuertes con especies alcalinas presentes en la precipitación (Galloway, 2001).
Ca²⁺ --- Mg²⁺, K⁺	La correlación para estos iones sugiere una fuente común de emisión; constituyen una gran influencia de partículas de los suelos de la zona.

De acuerdo a la literatura (Warneck, 2000), la composición química del agua de lluvia en ambientes continentales, el polvo de la corteza terrestre es un constituyente importante de la atmósfera, ya que forma parte de los procesos de precipitación del agua de lluvia alterando la composición química de ésta. Los aerosoles atmosféricos están formados por minerales o compuestos que son depositados en procesos de lavado atmosférico; esto es, arrastre por gotas de lluvia o durante la precipitación, lo que contribuye a la neutralización y/o composición química del agua de lluvia.

MODELO HYSPLIT

La aplicación del modelo HYSPLIT (Anexo III) mostró que, en el período diciembre 2009 – mayo 2010, el 75 % de las trayectorias analizadas, presentan una dirección del viento Sur-Oeste y el resto del Sur y Oeste, mientras que para finales de junio presenta una influencia de vientos del Este.

Con respecto al anexo IV se pudo observar que, los flujos de las trayectorias regresivas en tres diferentes alturas (500, 1000 y 2000 m al nivel del suelo), difieren entre ellas. Estas diferencias son producto de la altitud de las masas de aire y la topografía de la zona, por lo que toman direcciones diferentes. Las masas de aire superficiales (500 m) tienen una dirección predominante del SE al NW como se observa en la Figura 5.13. En cambio, las masas de aire de 1000 y 2000 m no muestran una tendencia hacia una dirección específica.

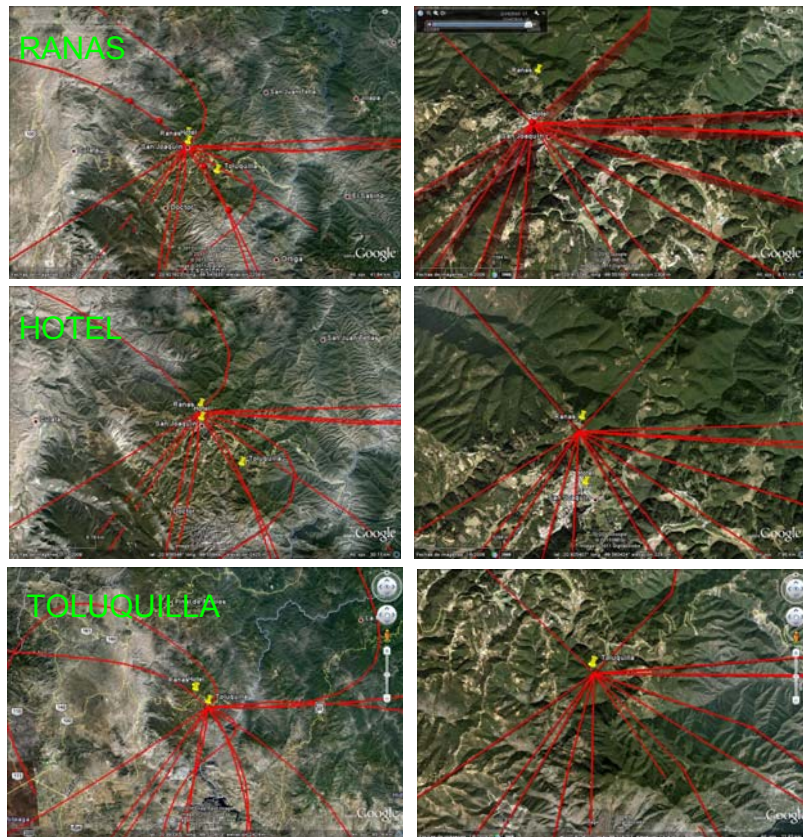


Fig. 5.13 Trayectorias regresivas a 500 m en los tres sitios de monitoreo.

CAPITULO VI CONCLUSIONES

- Las concentraciones de mercurio total encontradas en la precipitación pluvial, son considerablemente más altas en comparación con diversos estudios realizados en sitios urbanos y semi-urbanos en México y otros países. Se sugiere que las altas concentraciones de mercurio total atmosférico provienen de los terreros y/o jales de minas que existen en zona de estudio, probablemente arrastrados por la acción de flujos de masas de aire como se observó en el Modelo HYSPLIT.
- Las fuentes naturales y antropogénicas del mercurio como mineral o compuesto, están influenciadas por las actividades mineras del cinabrio y por las condiciones climáticas y orográficas de la región, contribuyendo a la existencia y persistencia de este metal en la atmósfera.
- Las concentraciones dominantes se obtuvieron en la fracción insoluble, estando este proceso asociado a la deposición atmosférica por influencia de la erosión eólica.
- Los aerosoles atmosféricos producto del enriquecimiento de mercurio en la superficie, son la principal fuente de contaminación de mercurio en el aire.
- Se observó diferencia en las concentraciones de iones inorgánicos en la composición química de la precipitación pluvial, para cada período de muestreo, (probablemente se deba a las condiciones meteorológicas y características de las fuentes antropogénicas y naturales de influencia en la zona). Los aniones más representativos fueron sulfatos, nitratos y en cationes calcio y amonio.

- Las concentraciones de mercurio total se encontraron más altas en las fracciones insolubles que solubles; es probable que el arrastre del material particulado esté dominado por procesos de lavado atmosférico (wash-out).
- La mayor concentración promedio de mercurio total se presentó en el Sitio Hotel, ubicado en la cabecera municipal San Joaquín, ya que aquí se registró el máximo valor: $236.19 \text{ Hg } \mu\text{g L}^{-1}$. Esta concentración promedio mayor puede deberse a la existencia de terreros abandonados a cielo abierto en los alrededores de la cabecera municipal de San Joaquín.

Recomendaciones

- Es recomendable continuar con el estudio de otros metales pesados estableciendo el transporte, deposición, dispersión y mapeo atmosférico de contaminantes en diferentes zonas de San Joaquín, con el objetivo de explicar la remoción de metales pesados y una composición química más amplia de la precipitación pluvial.
- La determinación de Hg en agua de lluvia como contaminante producto de la mermas de la industria minera, es nuevo, por lo que es importante realizar la especiación química del mercurio, para conocer el comportamiento químico del mercurio, así como determinar si existe un problema latente por las posibles concentraciones de metil mercurio en la zona de estudio.

Bibliografía

- Ahrens Donald C., 2007; "Meteorology Today: an introduction to weather, climate, and the environmental", Edit. Thomson, 8a Ed., 537 pp.
- American Heritage Collage dic tion ar y, 4a ed, Houghton Mifflin Company, Boston-New York, 2007.
- Ávila Maldonado, Gustavo Adolfo., 2008: "Historia socioeconómica de Querétaro", Secretaría de Educación de Veracruz, 146 p.
- Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R., Colin, J.-L., 2003: "Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas", *Sci. Total Environ.*, 308, 247–254.
- Baez A. P., Belmont R.D., García R.M, Padilla H.G. and. Torres MC. B, 2009: "Trends in Chemical Composition of Wet Precipitation in Mexico City, Mexico: 1992–2007", *The open Atmospheric Science Journal*, 3, 187-195.
- Báez, A.P., Belmont, R.D., García, R.M., Torres M.C.B., Padilla, H.G., 2006: "Rainwater Chemical Composition at Two Sites in Central Mexico", *Atmos. Res.*, 80, 67-85.
- Baird Colin., 2001: "Química Ambiental", 1ª Ed. Reverté. S.A., 622 pp.
- Barry and Chorley, 1999: "Atmósfera, tiempo y clima". Edit. Omega, 7a Ed., 441 pp.
- Basak, B. and Alagha, O., 2004: "The chemical composition of rain water over Buyukcekmece Lake, Istanbul", *Atmospheric Research*, 71, 275–288.
- Basaldud Cruz Roberto, 2007: "Determinación de emisiones de SO₂ y NO₂ en fuentes puntuales por espectroscopia pasiva de radiación UV/visible", Tesis para obtener el grado de maestro en Ciencias área: Física de las Atmósfera, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM.
- Brady, N.C. and R.R. Weil. 1999: "The nature and properties of soils", 12th ed. Prentice Hall Upper Saddle River, New Jersey, 863 pp.
- Brown L.B., LeMay H.E., Bursten B.E., Murphy C.J., 2009: "QUÍMICA: La Ciencia Central", 11 ed, PEARSON Educación, México, 1117 pp.
- Caffrey, J. M., Landing, W. M., Nolek, S. D., Gosnell, K., Bagui, S. S., and Bagui, S. C., 2010 : "Atmospheric deposition of mercury and major ions to the Pensacola Bay (Florida) watershed: spatial, seasonal, and inter-annual variability", *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 4593-4616. .
- Caupio Pérez Cesar A, Morales A, Nuñez Regalado, 2004. "Explotación de Mercurio en el Distrito Minero de San Joaquín, Querétaro, Mineralogía e Historia". IX COLOQUIO DE MINERALOGÍA, GEOS, Vol. 24, No2.

- Clarkson T.W., Magos L., 2006: "The Toxicology of Mercury and its chemical compounds", *Crit. Rev. in Toxicol*, 36, 609 – 662.
- Concejo de Recursos Minerales, 1987. "La minería en Querétaro", 1a edición, 38 pp.
- Concejo de Recursos Minerales, 1992. "Monografía Geológico – Minera del estado de Querétaro", 1a edición, 108 pp.
- Consejo de Recursos Minerales 2002. Anuario estadístico de la minería mexicana 2001. Consejo de Recursos Minerales, México.
- Das, R., Das, S.N., Misra, V.N., 2005: "Chemical composition of rainwater and dustfall at Bhubaneswar in the east coast of India", *Atmospheric Environment*, 39, 5908-5916.
- Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2011. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Enciclopedia de los Municipios de México, Querétaro, San Joaquín 2005. Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal, Gobierno del Estado de Querétaro (<http://www.e-local.gob.mx/work/templates/enciclo/queretaro/municipios/22015a.htm>).
- Freydier, B. Dupre and J.P. Lacaux, 1998: "Precipitation chemistry in intertropical Africa", *Atmospheric Environment*, 32, 749–765.
- Gabriel M., and Williamson D. 2004: "Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment", *Environmental Geochemistry and Health*, 26, 421–434.
- Galloway, J. N., 2001: "Acidification of the world: Natural and Anthropogenic", *Water, Air, and Soil Pollution*, 130, 17–24.
- Galloway, J. N., G. E. Likens, W. C. Keene, and J. M. Miller 1982: "The composition of precipitation in remote areas of the world", *J. Geophys. Res.*, 87, 8771–8786.
- Gaona Martínez Xavier, 2004. "El mercurio como contaminante global. Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación a medio ambiente", Tesis de Maestría, España, Universidad Autónoma de Barcelona.
- García, E. 1998. Información climática de México, escala 1:1,000,000. CONABIO México, D.F.
- García, Martínez Rocío, 2007, "Determinación de Metales Pesados en la Precipitación Pluvial de una zona Urbana (Ciudad de México) y una Rural (Rancho Viejo, Edo. de México)", Tesis Doctoral en Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, 2007.
- Hall G., Pelchat J., Pelchat P. and Vaive J. 2002: "Sample collection, filtration and preservation protocols for the determination of 'total dissolved' mercury in waters". *Analyst*, 127, 674 – 680.

- Halla B.D., Manolopoulou H., Hurley J.P., Schauer J.J., Louis V.L., St. Kensid D., Graydon J., Babiarz C.L., Cleckner L.B., Keeler G.J., 2005: "Methyl and total mercury in precipitation in the Great Lakes region", *Atmospheric Environment* 39, 7557–7569.
- Harada, 1995. "Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution", *Critical Reviews in Toxicology*, 25, 1, 1-24.
- Henry Glynn and Heinke Gary, 1999. "Ingeniería Ambiental", 2ª Ed. Pearson Education, 778 pp.
- Hernández Silva, *et al*, 2009. "Contenido de mercurio total en suelos, sedimentos y terreros al Sur de la Sierra Gorda de Qro". *Memorias, Mercurio: El Hombre y la Naturaleza al Sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México*, 41 – 48 pp.
- Higson S., y Balderas P., 2007: *Química analítica*. McGraw Hill, 452p.
- Hissler, C., Probst, J.L., 2006: "Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: the important trapping role of the organic matter", *Sci. Total Environ*, 361, 163–178.
- INEGI. 1975. Información cartográfica edafológica del estado de Querétaro, carta San Joaquín F14-C58, escala 1:50,000. México, D.F.
- IUSS Grupo de Trabajo WRB. 2007. Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Primera actualización 2007. Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos No. 103. FAO, Roma. 130 pp.
- Jacobson Marck, 2002: "Atmospheric Pollution: history, science, and regulation", 1st ed. Cambridge University Press, 399 pp.
- Jiménez Cisneros Blanca Elena, 2001: "La Contaminación Ambiental en México", Edit. Limusa, 925 pp.
- Jiménez Escalona José Carlos, 2005: "Interacción entre partículas atmosféricas y gotas en nubes convectivas del Pacífico mexicano", Tesis Doctoral en Posgrado en Ciencias de la tierra, UNAM, 2005.
- Kocman D., Vreca P., Fajon V, Horvat M., 2010: "Atmospheric distribution and deposition of mercury in the Idrija Hg mine region, Slovenia", *Environ. Res.*, 111, 1-9.
- Landis Matthew, Vette and Keeler, 2002: "Atmospheric Mercury in the Lake Michigan Basin: Influence of the Chicago/Gary Urban Area", *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4508 – 4517.
- LEEGEP, La Ley General del Equilibrio Ecológico para la Protección al Ambiente, 2007.

- Lindberg, Zhang, Gustin, Vette, Marsik, Owens, Casimir, Ebinghaus, Edwards, Fitzgerald, Kemp, Kock, London, Majewski, Poissant, Pilote, Rasmussen F., Schaedlich, Schneeberger J., Sommar, Turner, Wallschligera and Xiao, 1999: "Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation ", *Journal of Geophysical Research*, 104, D17, 21879 - 21888.
- Lindberg, Bullock, Ebinghaus, Engstrom, Feng, Fitzgerald, Pirrone, Prestbo, and Seigneur, 2007: "A Synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition", *Journal of the Human Environment*, 36, 19-33.
- Loredó J., Soto J., Álvarez R. and Ordóñez A., 2007: " Atmospheric Monitoring at Abandoned Mercury Mine Sites in Asturias (NW Spain)", *Environ Monit Assess*, 130, 201 – 214.
- Manson R., Fitzgerald W., Morel F., 1994: "The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences", *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 58, 3191-3198.
- Martínez-Reyes J., Mitre S., Hernández S., Hinojo N., 2009. "La mineralización de Mercurio (Hg) en la Sierra Gorda, región de San Joaquín, Querétaro, México. Marco Geológico". *Memorias, Mercurio: El Hombre y la Naturaleza al Sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México*, 5 – 15 pp.
- Mejía Pérez Campos, E. 2009. "Bioacumulación de metales pesados en huesos Prehispánicos de Toluquilla y Ranas: implicaciones laborales". *Memorias, Mercurio: El Hombre y la Naturaleza al Sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México*, 108 – 115.
- Mérida Cruz Armando, 1987. "La Minería en Querétaro". *Concejo de Recursos Mineros, Residencia Qro.* 34 pp.
- Al-Momani I.F., 2003: "Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible source". *Atmospheric Environmental*. 37, 4507-4515.
- NOAA, 2006. *Atmospheric Mercury: Emissions, Transport/Fate, Source-Receptor Relationships*. <http://www.arl.noaa.gov/ss/transport/cohen.html>
- Noelle E. 2009: "Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review", *Annu. Rev. Environ. Resour*, 34, 43–63.
- Parsons M.B. and J. B. Percival, 2005: "Mercury: sources, measurements, cycles and effects", *Association of Canada; Short Course Series Vol. 34*, 298 pp.
- Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R. B., Friedli H. R., Leaner J., Mason R., Mukherjee A. B., Stracher G. B., Streets D. G., and Telmer K., 2010: "Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 5951 – 5964.

- PNUMA, Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Productos Químicos, 2005, "EVALUACIÓN MUNDIAL SOBRE EL MERCURIO". Ginebra, Suiza.
- Prestbo E. M., Gay D. A., 2009: "Wet deposition of mercury in the U.S. and Canada, 1996–2005: Results and analysis of the NADP mercury deposition network (MDN)", *Atmospheric Environment* 43, 4223–4233.
- Rogers, 1977, "Física de las nubes", Edit. Reverté, S. A., 235 pp.
- Raes F., Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J., Seinfeld J., Adams P., 2000: "Formation and cycling of aerosols in the global troposphere", *Atmospheric Environment*, 34, 4215- 4240.
- Real Academia Española, Diccionario de la lengua española, Vigésima segunda edición. <http://www.rae.es/rae.html>.
- Sakata Masahiro, Marumoto Kohji, 2005: "Wet and dry deposition fluxes of mercury in Japan", *Atmospheric Environment*, 39: 3139 – 3146.
- Salomons, W., 1995, "Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention", *Journal of Geochemical Exploration*, 52, 5-23.
- Sarukhán, J., Mass, J.M., 1999:" El sistema de cuencas hidrológicas", *Medio ambiente y desarrollo en México*, Ed. Enrique Leff, CIIH-UNAM, 81-114.
- Schroeder W. and Munthe J., 1998: "Atmospheric Mercury – an overview", *Atmospheric Environmental*, 32, 809 – 822.
- StatSoft, Inc 2003. STATISTICA (Data analysis software system), Version 6.
- Servicio Geológico Mexicano, Secretaría de Economía, 1998: "Carta Geológica Minera San Joaquín F14-C58", escala 1:50,000, Querétaro e Hidalgo, 2a edición.
- Siegel S., Castellan J., 2005: "Estadística no paramétrica, aplicada a las ciencias de conducta", 4a ed, Editorial TRYLLAS, México, 437 pp.
- Síntesis Geográfica, Nomenclátor y Anexo Cartográfico del Estado de Querétaro, Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática, 1986, 1463 pp.
- Skoog D., West D., Holler J., Crouch S., 2005: "Fundamento de Química Analítica", 8a ed, CENGAGE Learning. 1065 pp.
- Spellman, Frank, 1999, "The Science of Environmental Pollution". Publishing Technomic. 248 p.
- Steffen, Douglas, Amyot, Ariya, Aspino, Berg, Bottenheim, Brooks, Cobbett, Dastoor, Dommergue, Ebinghaus, Ferrari, Gardfeldt, Goodsite, Lean, Poulain, C. Scherz, H. Skov, J. Sommar and Temme., 2008:"A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow", *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1445–1482.

- Strangeways Ian, 2007: "Precipitation: Theory, Measurement and Distribution", Cambridge University Press, 290 pp.
- Tu Jun, Heshu Wang, Zifan Zhang, Xin Jin Wenqing Li, 2005: "Trends in chemical composition of precipitation in Nanjin, China, during 1992 – 2003", Atmospheric Research, 73, 283-298.
- U.S. EPA, 1999. Digestion Procedure for Microwave Extraction for Ambient Filter Samples, Method IO-3.1. Office of Research and Development, Washington, D.C.
- US-EPA, 1997, Mercury Study Report to congress, Volume V: Health Effects of Mercury and Mercury Compounds. 349 pp.
- US-EPA, 1999, Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air, 21 pp.
- Warneck Peter, 2000: "Chemistry of the Natural Atmosphere", 2a Ed, International Geophysics Series, Volume 71, 927pp.
- Willard H., Merrit L., Dean J. and Settle F., 1991: "Métodos Instrumentales de Análisis", Editorial Iberoamericana, 879 pp.
- Wright D. and Welmourn P., 2002: "Environmental Toxicology", Cambridge environmental chemistry series: 11, 630 pp.

ANEXO I

Concentraciones de iones inorgánicos de las muestras de lluvia colectada en mg L⁻¹.

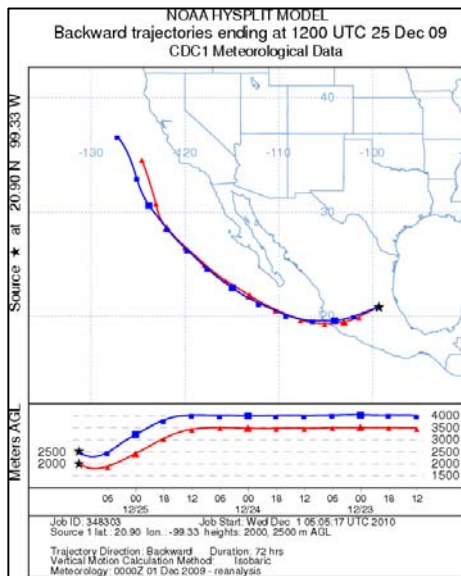
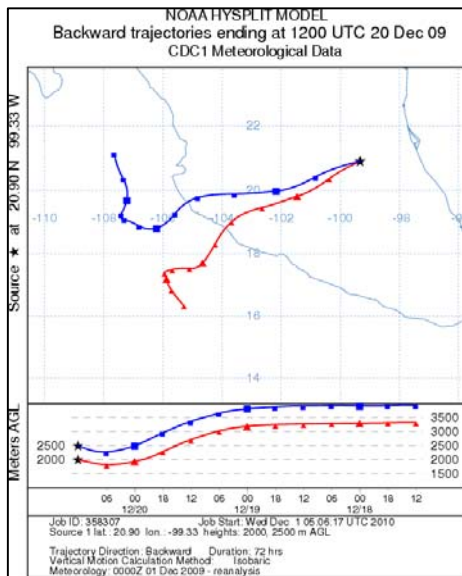
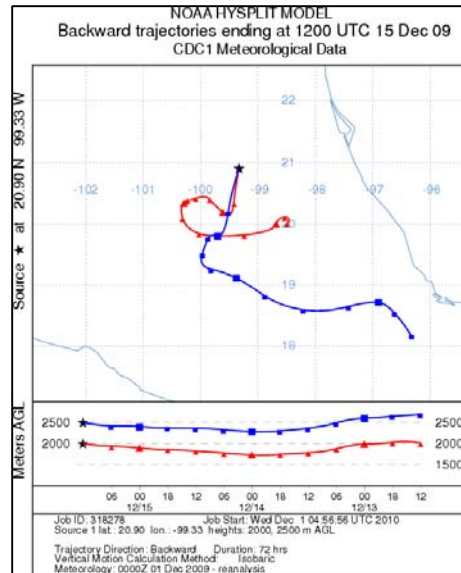
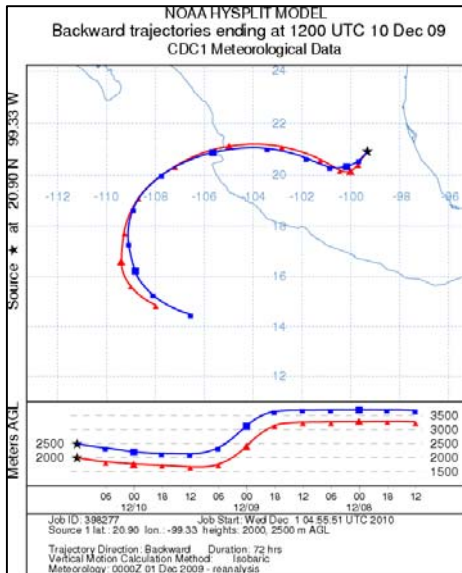
			FRACCIÓN INSOLUBLE									FRACCIÓN SOLUBLE								
MES	DIA	Estación	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	pH	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	pH
12	21	T	3.14	0.52	0.43	0.712	0.187	0.953	0.084	1.04	5.75	0.59	0.11	0.4	0.108	0.032	0.243	0.012	0.89	6.03
12	21	H	4.37	0.31	1.25	0.132	0.205	1.07	0.075	2.68	5.51	0.93	0.083	0.29	0.208	0.011	0.187	0.01	0.97	6.04
12	21	R	9.95	0.38	1.49	0.132	0.269	1.485	0.107	3.87	4.74	3.41	0.21	0.38	0.038	0.044	0.42	0.026	1.29	4.78
2	9	T	3.32	0.48	0.89	0.16	0.254	0.628	0.052	2.64	6.27	3.78	0.44	1.24	0.328	0.18	2.066	0.108	2.68	6.33
2	9	H	9.16	0.73	2.66	0.4	0.568	2.235	0.151	4.45	6.13	5.17	0.47	2.56	0.263	0.319	3.122	0.171	3.63	6
2	9	R	5.05	0.44	1.33	0.157	0.155	1.377	0.092	1.64	4.84	4.57	1.37	0.81	0.082	0.088	0.588	0.038	1.74	4.36
3	4	T	4	0.2	1.53	0.1	0.114	0.998	0.048	2.47	4.92	6.09	0.39	0.66	0.08	0.082	1.776	0.084	1.93	5.74
3	4	H	7.75	0.37	0.97	0.258	0.164	2.304	0.104	3.03	6.16	1.49	0.13	0.44	0.028	0.031	0.335	0.017	1.23	5.88
3	4	R	1.19	0.08	0.55	0.018	0.035	0.332	0.017	1.09	5.66	2.5	0.09	0.7	0.001	0.014	0.385	0.019	0.77	4.52
3	25	T	4.85	0.81	0.88	0.973	0.865	6.41	0.448	2.48	6.84	1.7	0.34	0.34	0.024	0.023	0.375	0.023	1.11	5.7
3	25	H	4.4	0.42	1.45	0.223	0.171	1.791	0.11	3.39	6.1	2.13	0.18	0.36	0.095	0.07	0.999	0.05	1.37	6.02
3	25	R	3.75	0.37	1.22	0.267	0.196	2.178	0.11	3.97	6.52	1.96	0.29	0.27	0.033	0.039	0.691	0.034	1.48	6.03
4	12	T	5.82	0.74	1.14	0.929	1.228	4.908	0.384	0.79	7.1	1.56	0.096	0.086	0.678	0.016	0.06	0.003	0.59	5.16
4	12	H	3.2	0.43	1.03	0.225	0.134	1.58	0.088	3.17	6.27	0.65	0.16	0.28	0.023	0.035	0.44	0.015	1.25	6.25
4	12	R	2.6	0.32	0.44	0.064	0.052	0.726	0.047	1.76	5.92	3.39	0.16	0.52	0.067	0.052	1.04	0.052	1.71	5.92
5	3	T	2.57	0.33	0.69	0.113	0.082	0.801	0.038	2.02	6.3	4.39	0.39	1.36	0.093	0.074	1.375	0.073	2.33	5.16
5	3	H	5.88	0.41	1.13	0.314	0.192	2.132	0.12	3.6	6.2	3.01	0.46	1.21	0.07	0.046	0.912	0.038	2.05	5.04
5	3	R	5.6	0.6	0.88	0.111	0.078	0.909	0.055	2.53	5.1	3.94	0.68	0.46	0.203	0.14	1.417	0.09	2.04	6.26
5	27	T	9.89	1.22	1.46	0.571	1.105	7.245	1.035	0.055	6.44	5.47	0.67	1.77	0.663	0.422	3.122	0.582	2.63	5.15
5	27	H	3.98	0.26	0.77	0.16	0.291	1.36	0.102	0.97	4.76	7.60	0.83	2.70	0.123	0.235	2.386	0.147	2.085	5.66
5	27	R	1.63	0.58	0.07	0.105	1.746	0.428	0.27	1.36	6.4	2.13	0.18	0.36	0.095	0.07	0.999	0.05	1.47	6.02
6	27	T	1.39	0.11	0.31	0.729	0.038	0.249	0.018	0.66	5.08	3.09	0.19	0.74	0.099	0.074	0.749	0.044	1.62	6.67
6	27	H	3.18	0.98	0.45	0.742	1.089	0.188	0.005	2.11	5.07	2.99	0.34	0.34	0.042	0.081	0.538	0.033	1.28	5.21
6	27	R	2.72	1.03	0.47	0.091	0.058	0.455	0.039	0.66	4.42	3.39	0.16	0.52	0.067	0.052	1.04	0.052	1.71	5.92

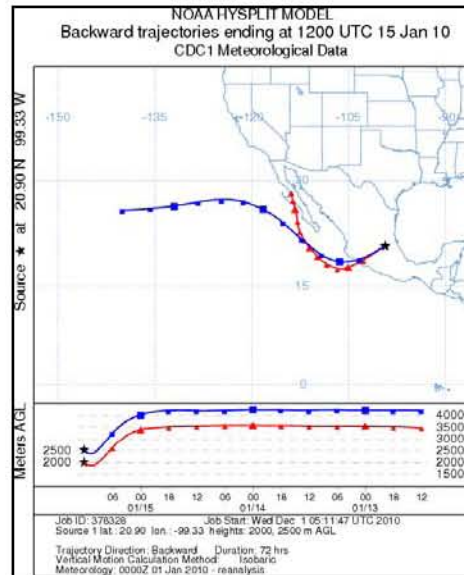
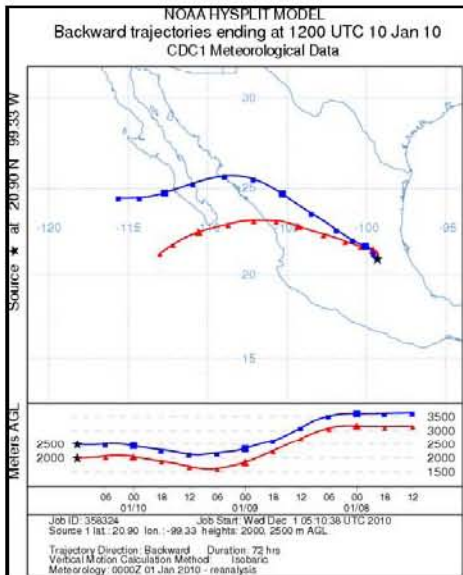
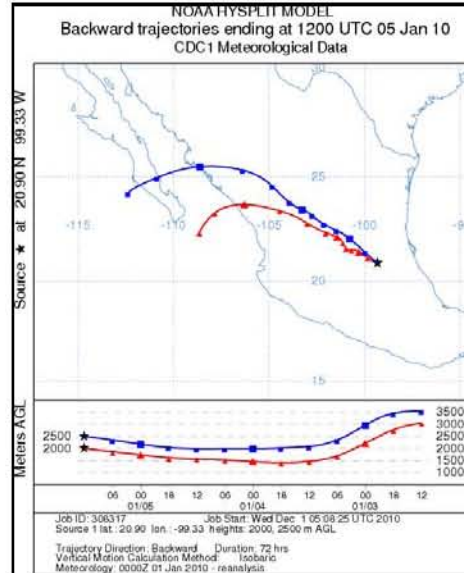
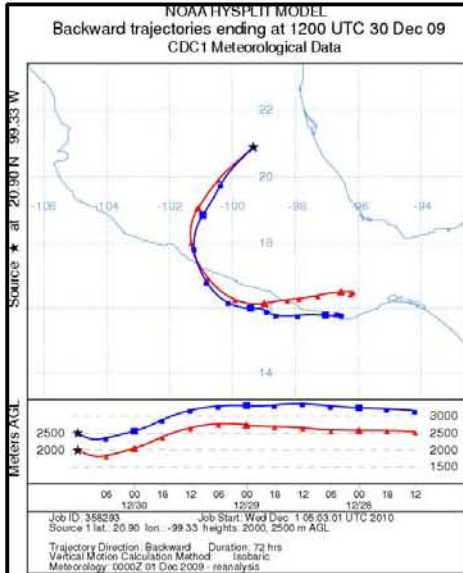
ANEXO II

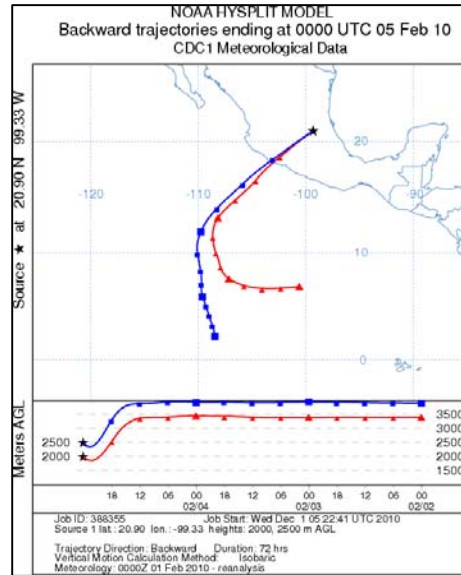
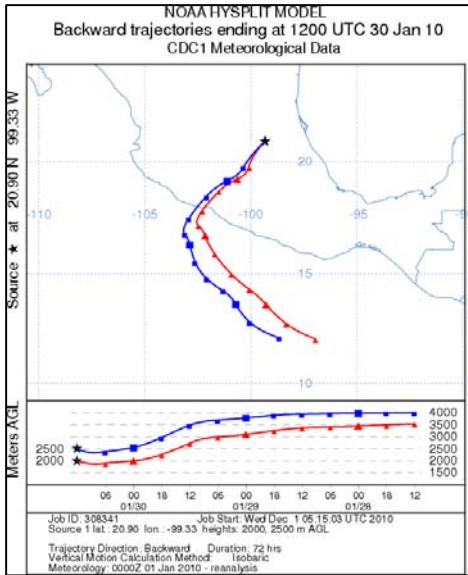
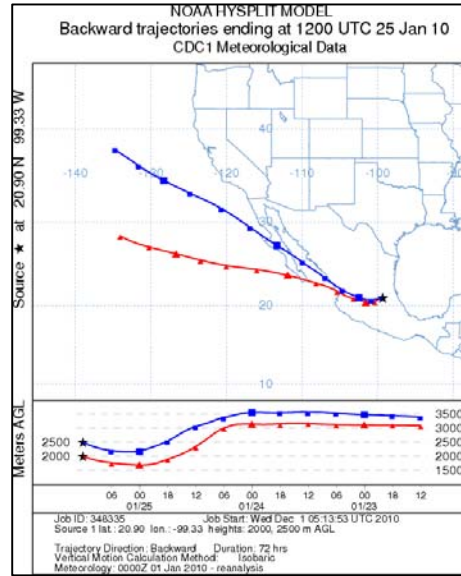
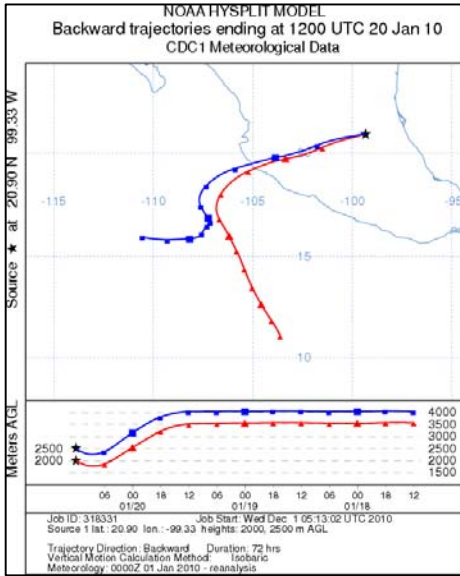
MES	DIA	Estación	FRACCIÓN SOLUBLE Hg ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FRACCIÓN INSOLUBLE Hg ($\mu\text{g L}^{-1}$)
12	21	T	5.349	10.94
12	21	H	5.888	13.82
12	21	R	3.286	28.12
2	9	T	0.396	1.18
2	9	H	0.671	3.33
2	9	R	2.833	4.01
3	4	T	7.311	21.72
3	4	H	2.615	35.89
3	4	R	4.598	18.49
3	25	T	55.778	142.42
3	25	H	50.628	122.71
3	25	R	50.770	105.47
4	12	T	1.489	21.32
4	12	H	5.361	23.58
4	12	R	6.570	9.42
5	3	T	65.708	94.75
5	3	H	103.562	236.19
5	3	R	85.871	102.43
5	27	T	165.113	135.80
5	27	H	89.723	143.35
5	27	R	153.857	165.60
6	27	T	2.911	3.62
6	27	H	2.111	3.45
6	27	R	3.409	4.21

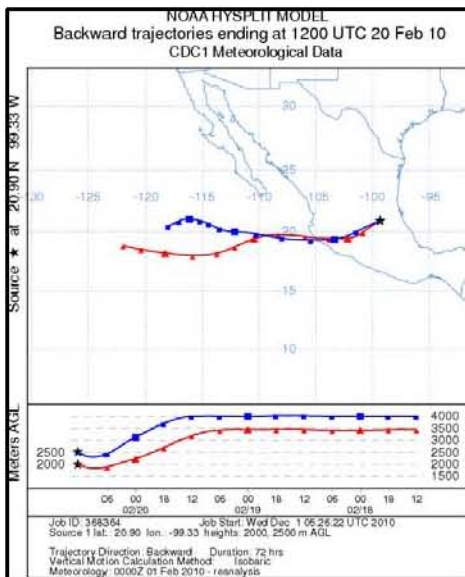
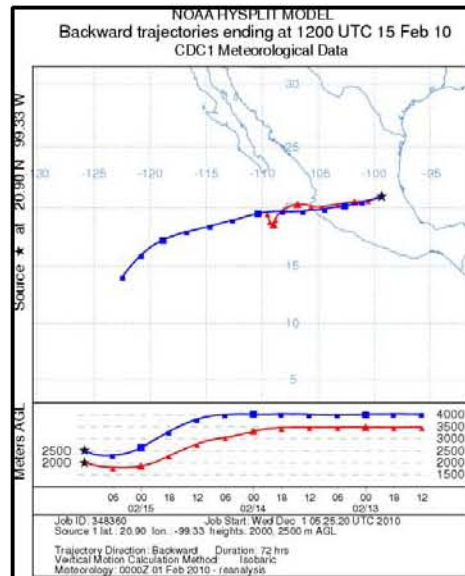
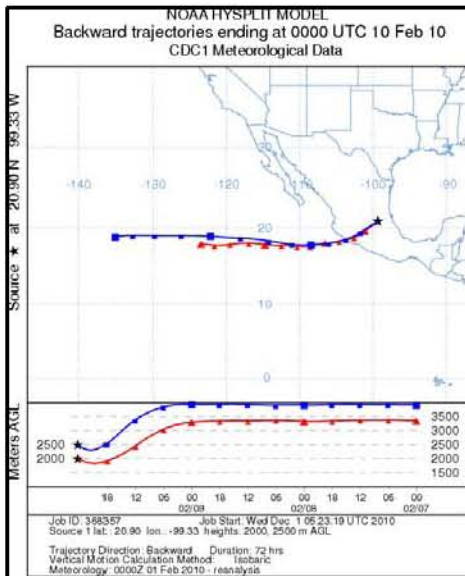
ANEXO III

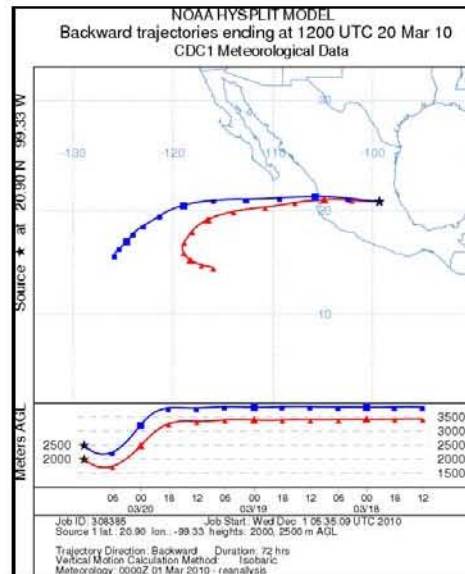
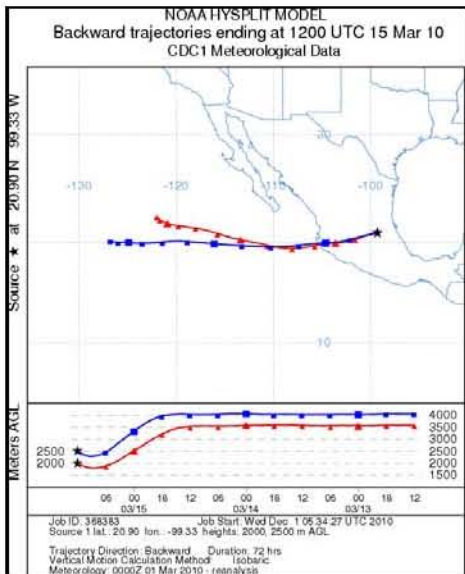
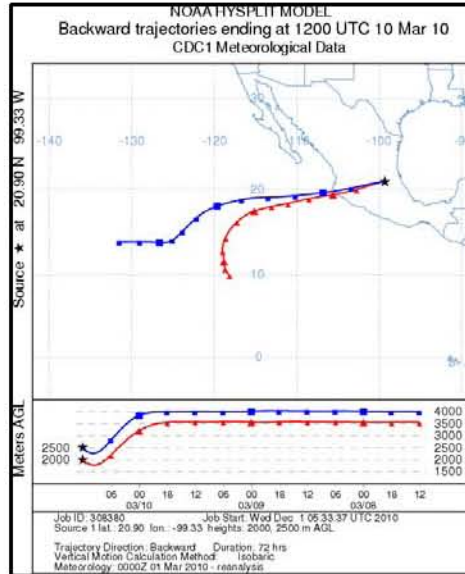
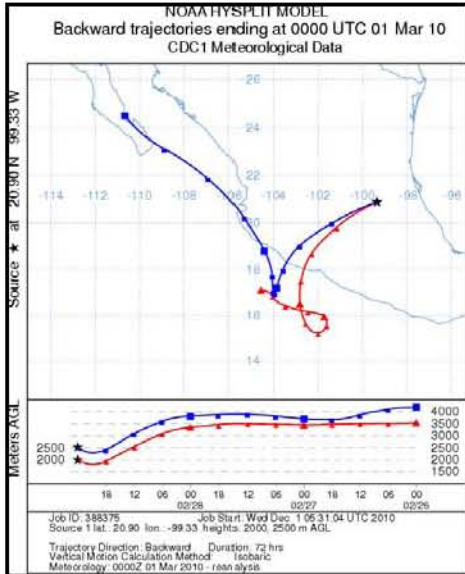
Mapas de trayectorias de las masas de aire en el área de estudio Diciembre 2009 – Junio 2010

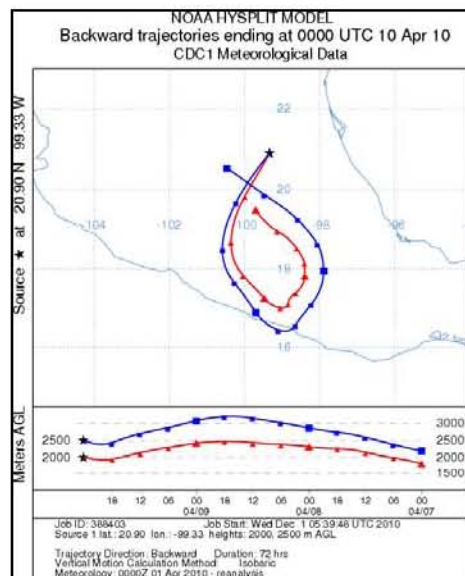
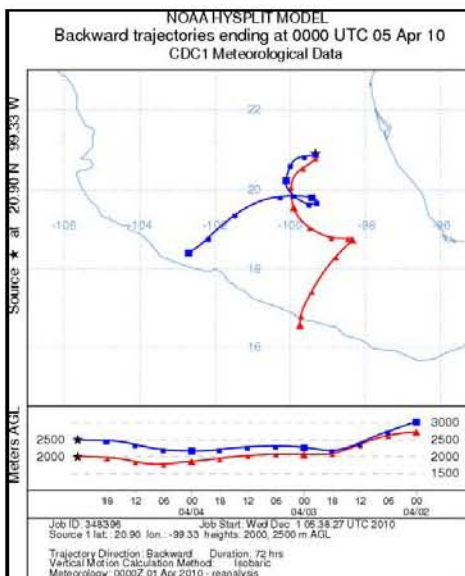
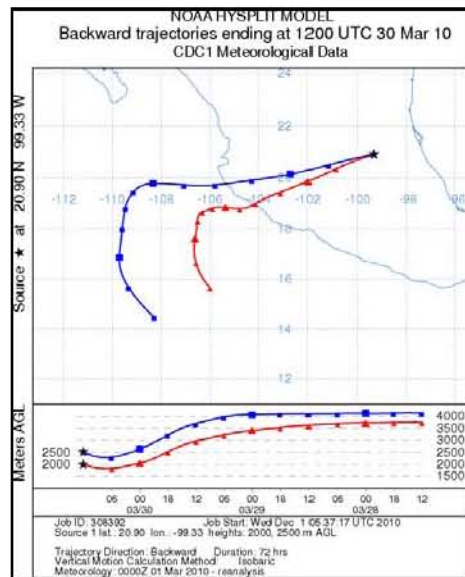
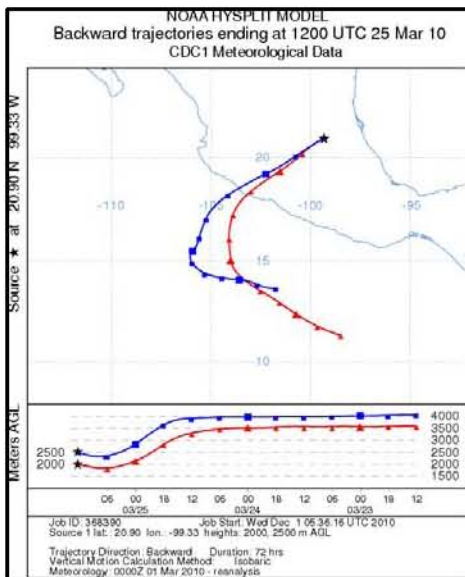


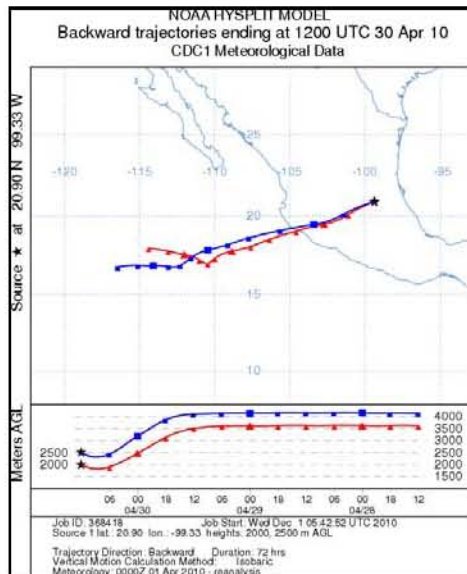
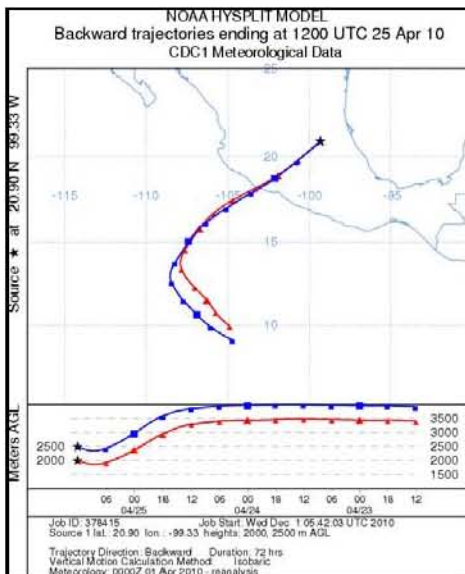
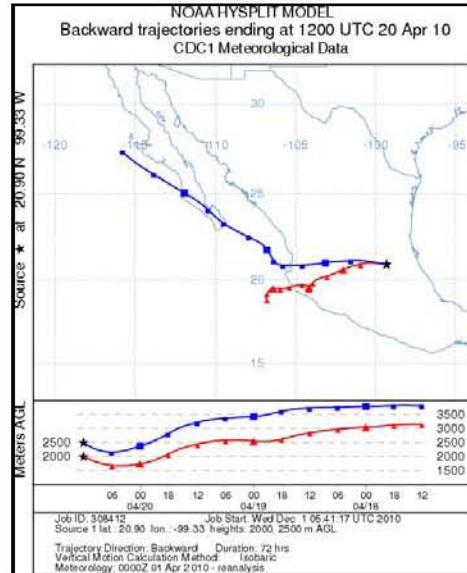
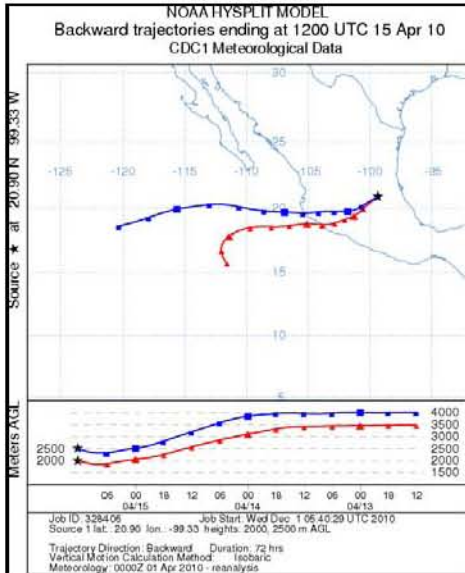


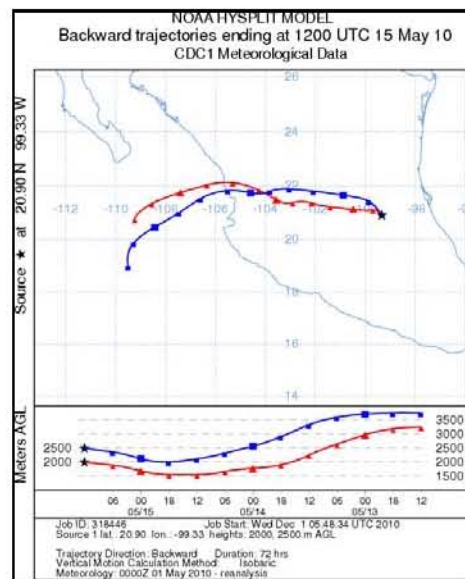
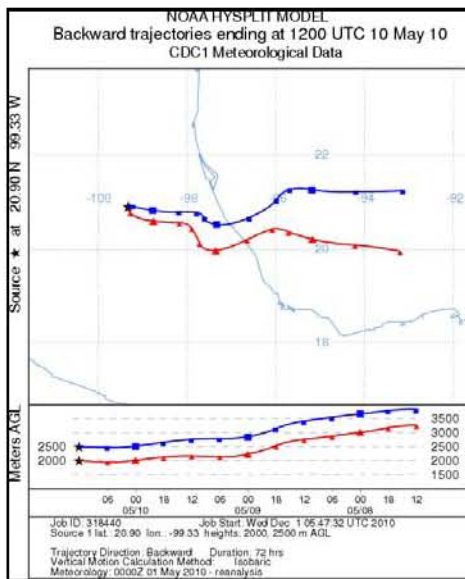
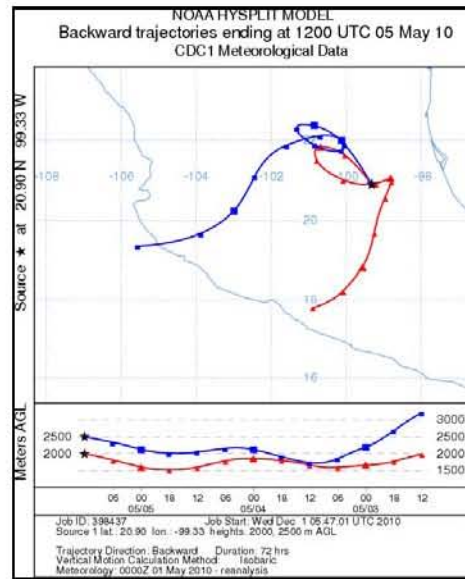
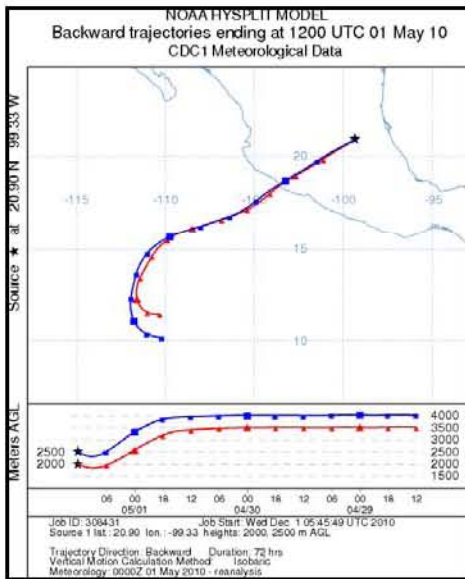


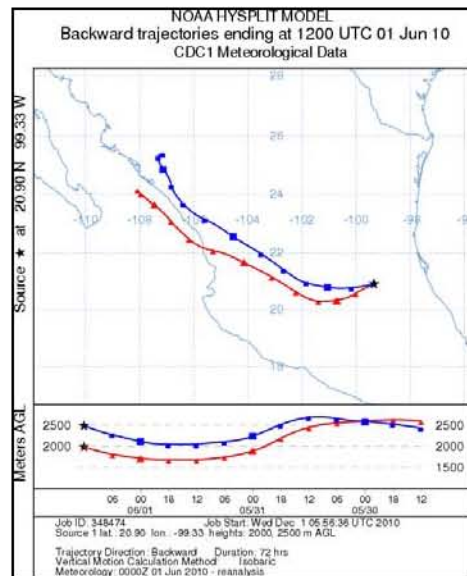
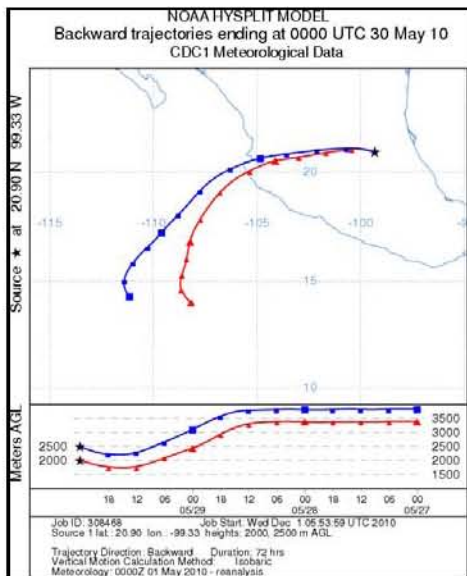
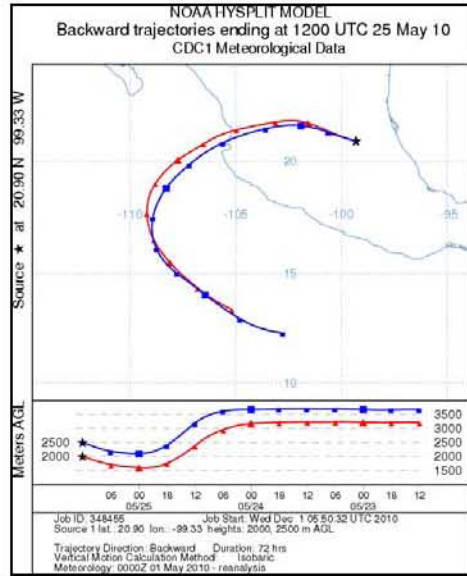
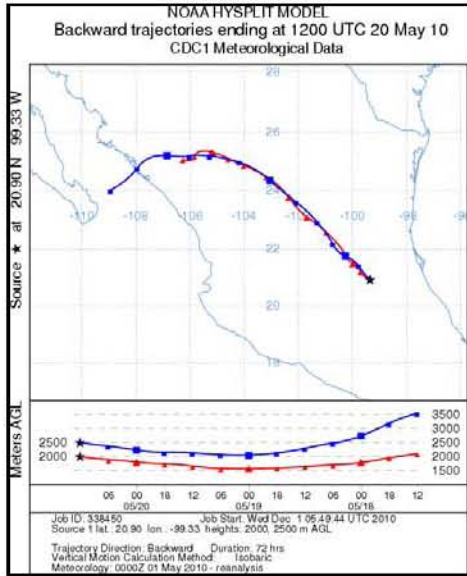


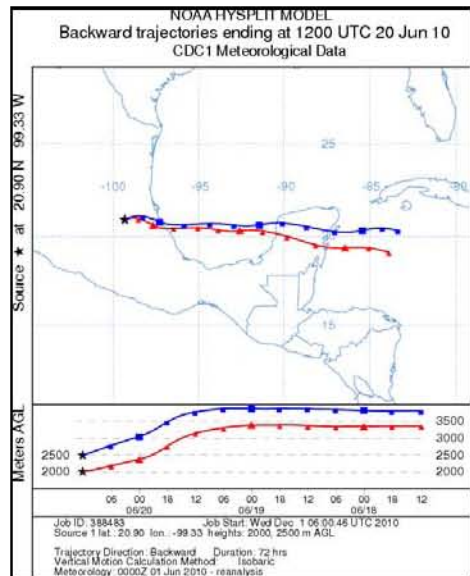
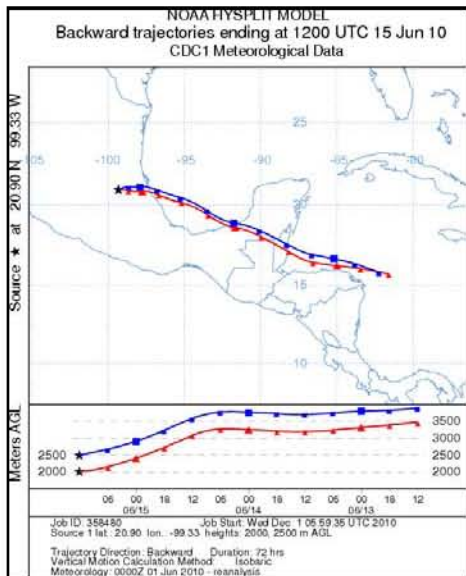
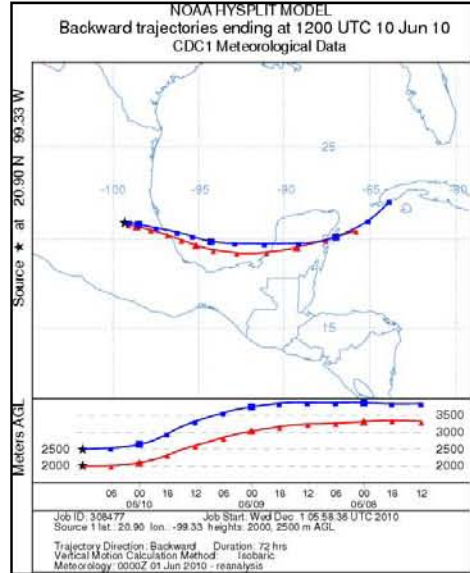
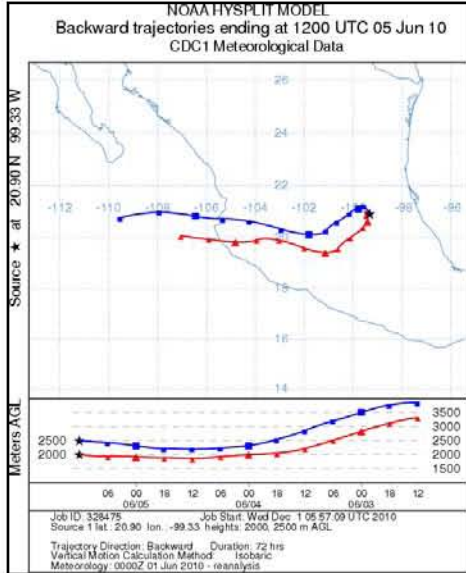


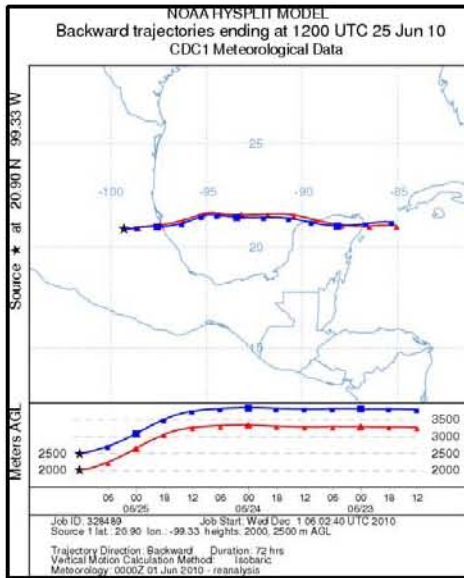












ANEXO VI

TRAYECTORIAS POS SITIO DE MUESTREO

