



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

**COMPORTAMIENTO DEL MERCURIO TOTAL EN LOS
SISTEMAS TERRESTRES DEL DISTRITO MINERO DE SAN
JOAQUÍN, QRO. APLICACIÓN DE MODELOS
GEOESTADÍSTICOS Y DE REGRESIÓN CON ÁRBOLES DE
DECISIÓN.**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA

SERGIO MARTÍNEZ TRINIDAD

TUTOR

DR. JUVENTINO MARTÍNEZ REYES (CENTRO DE GEOCIENCIAS, UNAM)

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. GILBERTO HERNÁNDEZ SILVA (CENTRO DE GEOCIENCIAS, UNAM)

DR. LUIS MIGUEL MITRE SALAZAR (CENTRO DE GEOCIENCIAS, UNAM)

CAMPUS UNAM JURQUILLA, ENERO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A G R A D E C I M I E N T O S

A Dios por darme su bendición siempre y dejar que logre mis ideales.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad para seguir superándome profesionalmente.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), organismo promotor de la investigación en México, por la beca otorgada para los estudios de doctorado.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico que a través de los Proyectos de Apoyo para la Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) me concedió una beca para el término de la escritura de la tesis a través del Proyecto PAPIIT No. IN114910-3: Ciclo biogeoquímico del mercurio y su relación con el gas radón en los sistemas terrestres, al sur de la Sierra Gorda, México.

A la Coordinación de Estudios del Posgrado (CEP) por el apoyo otorgado para la impresión de la tesis.

Al Dr. Gilberto Hernández Silva y al Dr. Juventino Martínez Reyes, por sus enseñanzas, consejos y el gran apoyo que me han brindado siempre.

A los sinodales, Dra. Silke Cram Heydrich, Dr. Francisco Martín Romero y Dr. Luis Fernando Vassallo Morales, por sus sugerencias y correcciones que contribuyeron a la mejora de la presente tesis.

A la M. en C. Sara Solís Valdez y al Ing. Gregorio Solorio Munguía, por su apoyo y orientaciones en el laboratorio de edafología del Centro de Geociencias.

Al Dr. Gustavo Cruz Cárdenas, por su amistad, enseñanzas y motivación para adentrarme en el área de la geoestadística multivariada.

Al Instituto Geología de Hungría por los análisis realizados con el equipo AMA-254, en especial al Dr. Peter Sharek. Al Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA) del Instituto Nacional de Ecología (INE) por los análisis realizados con el equipo TEKRAN-2537A, en especial a la Dra. Martha Elena Ramírez Islas.

A Marta Pereda, asistente del Posgrado en Ciencias de la Tierra del Centro de Geociencias, por su gentileza y apoyo en la realización de todos los trámites durante mi estancia doctoral.

A todos mis Amigos y Compañeros por brindarme una amistad sincera.

DEDICATORIA

Este trabajo es dedicado a mi familia: a mi padre Gervasio Martínez y a mi madre María Gloria Trinidad, personas maravillosas porque gracias a su amor, apoyo y confianza, me han estimulado para concluir una etapa más en mi vida.

Con cariño a mis hermanos y cuñadas: Francisco y Norma, José y Griselda, Tomás y Lizbeth, por la confianza y el apoyo incondicional que siempre me han demostrado.

Para mis pequeños sobrinos: Angélica, Aarón, José Isaac y Paco, por su alegría que es un aliento para seguirme superando.

Para Alejandra, por su amor, apoyo y comprensión.

CONTENIDO

	Pág.
ÍNDICE DE CUADROS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ii
RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	6
III. MARCO TEÓRICO	7
Generalidades del mercurio	7
Mercurio en el componente atmosférico	9
Mercurio en el componente terrestre	11
Mercurio en el componente acuático	13
Mercurio en el componente biota	14
Efectos del mercurio en el ambiente	15
Aspectos de Toxicología	16
Normatividad	18
IV. MARCO FÍSICO DEL ÁREA DE ESTUDIO	19
Minería del mercurio	19
Fisiografía	22
Geología	23
Climas	27
Hidrología	28
Suelos	29
Vegetación y uso del suelo	30
V. MATERIALES Y MÉTODOS	32
Área de estudio	32
Mercurio en terreros de mina, suelos y sedimentos	35
Mercurio en la planta de maíz	36
Mercurio en el agua de lluvia	37
Mercurio en agua potable	38
Mercurio en aire	38
Análisis estadístico descriptivo del mercurio en los sistemas terrestres	39
Propiedades físico-químicas	39
Regresión con árboles de decisión	40
Modelos geoestadísticos	41
Análisis combinatorio con sistemas de información geográfica	42
Variables ambientales	43
Regresión kriging	44

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
a) Mercurio total en los sistemas terrestres (aire-suelo-planta-agua) en la región minera de San Joaquín, Querétaro	46
Mercurio total en terreros de mina	49
Mercurio total en dos usos del suelo y en sedimentos	50
Mercurio total en el cultivo de maíz	52
Mercurio total en agua de lluvia	54
Mercurio total en aire	56
Mercurio total en agua potable	58
b) Mercurio total y su relación con las propiedades físico-químicas del sistema terrestre aplicando árboles de decisión y modelos geoestadísticos	60
Mercurio total y propiedades físico-químicas	60
Regresión con árboles de decisión	65
Mapas con modelos geoestadísticos	66
Análisis combinatorio con sistemas de información geográfica	71
c) Dispersión de mercurio total y su relación con variables ambientales empleando regresión kriging	73
Mercurio total y variables ambientales	73
Relación del mercurio total con las variables ambientales	74
Dispersión de mercurio total usando regresión kriging	77
VII. CONCLUSIONES	79
a) Mercurio total en los sistemas terrestres (aire-suelo-planta-agua) en la región minera de San Joaquín, Querétaro	79
b) Mercurio total y su relación con las propiedades físico-químicas del sistema terrestre aplicando árboles de decisión y modelos geoestadísticos	80
c) Dispersión de mercurio total y su relación con variables ambientales empleando regresión kriging	81
VIII. CONCLUSIONES FINALES	83
1. Conclusiones fundamentales de la investigación	83
2. Aportaciones originales de la tesis	84
3. Temas para futuros trabajos de investigación	85
IX. REFERENCIAS	86
ANEXO A. Análisis de mercurio total en los sistemas terrestres	98
ANEXO B. Propiedades físico-químicas de los terreros, suelos y sedimentos	100

ÍNDICE DE CUADROS

	Pág.
Cuadro 1. Generalidades de la toxicidad del mercurio.	17
Cuadro 2. Procedimiento para realizar la regresión kriging en el software R.	44
Cuadro 3. Mercurio total en los componentes de zonas mineras altamente reconocidas por su producción de mercurio.	48
Cuadro 4. Mercurio total en las diferentes estructuras de la planta de maíz, muestras colectadas cerca y lejos de las minas.	54
Cuadro 5. Propiedades físico-químicas en terreros de mina, suelos y sedimentos.	62
Cuadro 6. Estadística descriptiva de la concentración de mercurio total y las propiedades edáficas.	62
Cuadro 7. Parámetros geoestadísticos de las principales propiedades físico-químicas y del mercurio.	68

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ubicación geográfica del área de estudio.	1
Figura 2. Ciclo biogeoquímico del mercurio.	9
Figura 3. Regiones mineras en el estado de Querétaro.	20
Figura 4. Región minera de San Joaquín.	21
Figura 5. Provincias fisiográficas que ocupan el territorio del estado de Querétaro.	22
Figura 6. Imagen radar de la Sierra Gorda queretana en el Distrito Minero de San Joaquín que muestra las principales características fisiográficas y morfológicas de la región.	23
Figura 7. Carta geológica de la Sierra Gorda queretana entre los ríos Extórax y Moctezuma.	24
Figura 8. Climas en la región de San Joaquín.	28
Figura 9. Hidrología en la región de San Joaquín.	29
Figura 10. Suelos en la región de San Joaquín.	30
Figura 11. Vegetación y Uso del Suelo en la región de San Joaquín.	31
Figura 12. Metodología de la investigación.	32
Figura 13. Microcuencas en la región de San Joaquín.	33
Figura 14. Fuentes de contaminación: terreros hidrotermales, terreros skarn y terrero + suelo.	33
Figura 15. Muestras de suelos agrícolas, suelos forestales y sedimentos.	34
Figura 16. Muestras de aire, agua de lluvia, agua potable y plantas de maíz.	34
Figura 17. Procedimiento del análisis combinatorio en sistemas de información geográfica.	43
Figura 18. Distribución del contenido de mercurio total en el ambiente de la región minera de San Joaquín, Querétaro, México.	47
Figura 19. Diagrama y estadística descriptiva del contenido de mercurio en los terreros de minas.	50
Figura 20. Diagrama y estadística descriptiva del contenido de mercurio en los suelos agrícolas, suelos forestales y sedimentos.	52
Figura 21. Contenido de mercurio en sedimentos del arroyo Azogues desde su nacimiento (A) hasta su desembocadura con el río Extórax (B).	52
Figura 22. Diagrama y estadística descriptiva del contenido de mercurio en plantas de maíz.	54
Figura 23. Diagrama y estadística descriptiva del contenido de mercurio en la fracción insoluble y soluble en el agua de lluvia durante los meses de diciembre 2009 a junio de 2010.	56
Figura 24. Diagrama y estadística descriptiva del contenido de mercurio en el aire.	57
Figura 25. Diagrama y estadística descriptiva del contenido de mercurio en el agua potable.	59
Figura 26. Árbol de clasificación y regresión para predecir las propiedades físico-químicas más asociadas al contenido de mercurio.	66

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 27. Variograma de las propiedades físico-químicas y de mercurio.	69
Figura 28. Distribución de los contenidos de las propiedades físico-químicas y de mercurio.	70
Figura 29. Integración espacial de las propiedades físico-químicas y de mercurio.	72
Figura 30. Distribución de las muestras colectadas para la medición de mercurio total y las características de las variables ambientales.	75
Figura 31. Relación de las concentraciones de mercurio total con las características de las variables ambientales.	76
Figura 32. Variograma con los datos originales y con los residuales.	77
Figura 33. Dispersión de mercurio total empleando regresión kriging.	78

RESUMEN

El Distrito Minero de San Joaquín, ubicado al sur de la Sierra Gorda de Querétaro, representa una región con un historial de más de dos mil años de antigüedad en la explotación del cinabrio (HgS), ya que desde épocas prehispánicas se aprovechaba este mineral en la región. En las décadas de los sesentas y setentas del siglo pasado alcanzó su mayor producción. Los residuos mineros abandonados a cielo abierto, representan un problema ambiental y de salud pública, ya que son fuentes permanentes de emisiones de mercurio. Este trabajo evalúa el contenido de mercurio total en los cuatro sistemas terrestres (aire-suelo-agua-planta) y su comportamiento en el medio ambiente.

Para conocer el grado de exposición y establecer los niveles de mercurio en el medio ambiente se cuantificó el mercurio total en cuatro sistemas terrestres (aire-suelo-agua-planta). La determinación de mercurio total (Hgt) en terreros de mina, suelos y sedimentos se hizo con el analizador AMA-254; la caracterización físico-química de los terreros de mina, suelos y sedimentos, consistió en la determinación del contenido de arcilla, pH, conductividad eléctrica, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico, carbonatos, bicarbonatos (HCO_3), cloruros, sulfatos y potencial redox (Rx). Estos análisis se hicieron con base en los procedimientos establecidos en la NOM-121-RECNAT-2000. En plantas de maíz y agua potable se utilizó espectrometría de masas acoplada a plasma por inducción (ICP-MS); en agua de lluvia se empleó espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES); en aire se determinó con el analizador TEKRAN-2537A.

Debido a que la estadística paramétrica (correlación y regresión) no permitió establecer la relación del mercurio total con las propiedades físico-químicas del sistema terrestre (terreros, suelos y sedimentos), se procedió a emplear el análisis de regresión con árboles de decisión y modelos geoestadísticos usando el software R versión 2.11.1., y el ArcGIS 9.3. Esto permitió la integración y vinculación de las propiedades con los contenidos de mercurio total. Con el fin de establecer el alcance de la dispersión del Hg total en la región de estudio se utilizó el modelo de regresión kriging, debido a que esta técnica de interpolación proporciona una mejor predicción de la variable de interés. Esta técnica se basó en la regresión de los contenidos de mercurio total sobre información espacial auxiliar, empleándose el software R versión 2.11.1, el ArcGIS 9.3, Quantum GIS y SAGA-GIS.

La presencia de numerosas minas contribuyó a la dispersión del contaminante en suelos y sedimentos, especialmente en áreas cercanas a las minas. El mapa de mercurio total mostró tres áreas con alto grado de contaminación. La MO, el pH, los HCO_3 y el potencial Rx fueron las propiedades que exhibieron una relación significativa con respecto al mercurio total. Los altos contenidos de MO favorecen la retención del Hg; los pH que van de neutros a alcalinos, ayudan a la poca movilidad y los HCO_3 a la neutralización del Hg en los suelos; aunado a todo esto, el Rx intermedio le proporciona una estabilidad a la no contaminación dentro de la región de estudio. Se sugiere que la acumulación de mercurio en las diversas estructuras de la planta de maíz, trae como resultado el ingreso del elemento a la red trófica. El 63% de la deposición de mercurio atmosférico fue a través de la captación de agua de lluvia, derivada del transporte de partículas suspendidas (aerosoles). Por otro lado, existe una continua volatilización de vapor de mercurio en los numerosos terreros enriquecidos con mercurio, que se encuentran a cielo abierto y dispersos en la zona de estudio. Los niveles de mercurio encontrados en suelos, en grano de maíz y en aire, resultaron superiores a los estándares reportados; en cambio en el agua potable las concentraciones fueron menores. Únicamente el 2% del área total de estudio podría ser susceptible a la movilidad de mercurio. La integración espacial del mercurio y las propiedades físico-químicas podrían utilizarse para indicar áreas prioritarias para futuros trabajos de remediación de suelos.

ABSTRACT

The Mining District of San Joaquin, located in the South of the Sierra Gorda in Queretaro, represents a region with a history of over two thousand years in cinnabar (HgS) exploitation, since even in pre-Hispanic times this mineral was extracted in the region. In the Sixties and Seventies, last century, it reached its greatest levels of production. Mine residues left in the open air represent an environmental and public health problem since they are permanent sources of mercury emissions. The present work evaluates the total mercury content in four terrestrial systems (air-soil-water-plant), and its behavior in the environment.

In order to know the degree of exposition and determine the mercury levels in the environment, total mercury was quantified in four terrestrial systems (air-soil-water-plant). Total mercury (Hg) determination in mine tailings, soils, and sediments was done with the AMA-254 analyzer. The physicochemical characterization of the mine tailing, soils, and sediments consisted of the determination of clay content, pH, electric conductivity, organic matter (MO), capacity for cationic exchange, carbonates, bicarbonates (HCO_3), chlorides, sulfates, and potential redox (Rx). These analyses were made based on procedures established by the NOM-121-RECNAT-2000. For corn plants and drinking water, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used. For rainwater, inductively coupled plasma optic emission spectrometry (ICP-OES) was used. For air, the TEKRAN-2537A analyzer was used.

Since parametric statistics (correlation and regression) did not allow to establish the relationship between total mercury and the physicochemical properties of the terrestrial system (tailings, soils, and sediments), we proceeded to use the regression analysis with decision trees and geostatistical models using the R software, version 2.11.1, and ArcGIS 9.3. This allowed to integrate and link the properties with the total mercury contents. In order to establish the reach and spread of total Hg in the study region, the regression-kriging model was used, since this interpolation technique gives a better prediction of the interest variable. This technique is based on the regression of total mercury contents on auxiliary spatial information, using R version 2.11.1, ArcGIS9.3, Quantum GIS, and SAGA-GIS software.

The presence of numerous mines contributed to the spreading of the pollutant into soils and sediments, especially in areas near the mines. The map of total mercury showed three areas with a high degree of contamination. MO, pH, HCO_3 , and Rx potential were the properties that showed a significant relationship with total mercury. The high MO contents favor Hg retention; pH ranging from neutral to alkaline helps little mobility and HCO_3 helps Hg neutralization in soils; moreover, intermediate Rx provides stability to non-contamination in the study region. Mercury accumulation in the diverse structures of the corn plant suggests the resulting incorporation of the element into the trophic chain. 63% of atmospheric mercury deposition happened through rainwater catchment, derived from the transportation of suspended particles (aerosols). On the other hand, there is a continuous volatilization of mercury vapor in the numerous tailings enriched with mercury, found in the open air throughout the study zone. The mercury levels found in soils, corn grains, and air were greater than the reported standards. However, the concentrations found in the drinking water were lower. Only 2% of the total study area could be susceptible to mercury mobility. The spatial integration of mercury and its physicochemical properties could be used to indicate priority areas for future works regarding soil remediation.

I. INTRODUCCIÓN

Este trabajo doctoral de investigación se inserta dentro del Proyecto PAPIIT IN114910-3: *Ciclo biogeoquímico del mercurio y su relación con el gas radón en los sistemas terrestres, al sur de la Sierra Gorda, México*. Impacta principalmente al Distrito Minero de San Joaquín, estado de Querétaro.

El Distrito Minero de San Joaquín se localiza al sur de la Sierra Gorda, al sureste del estado de Querétaro. Se circunscribe entre las siguientes coordenadas geográficas: los paralelos 20°50' y 21°2' de latitud N y los meridianos 99°30' y 99°39' de longitud W (Figura 1). Al norte colinda con el municipio de Pinal de Amoles y al sur con el municipio de Cadereyta de Montes.

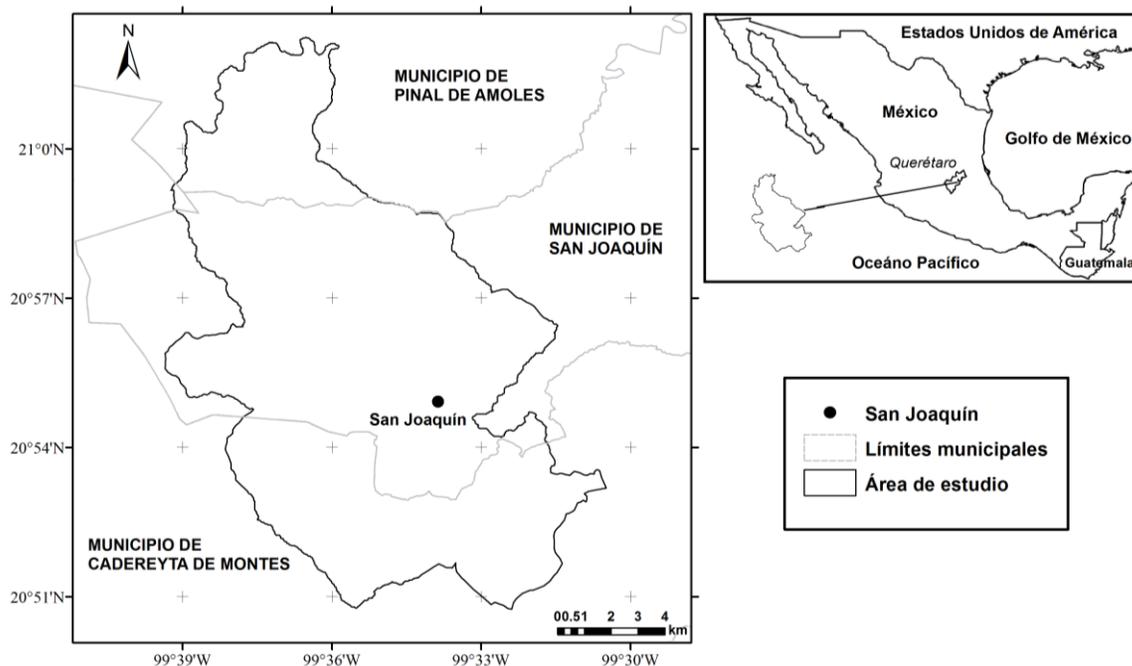


Figura 1. Ubicación geográfica del área de estudio.

La actividad minera en el Distrito Minero de San Joaquín se remonta al período prehispánico. En esos tiempos los habitantes de la región ya empleaban el cinabrio (HgS) como colorante, constituyéndose también en un material (mineral) importante en sus

ceremonias religiosas. Desde entonces esta región se ha constituido como una zona importante de producción nacional de cinabrio (HgS), mineral que es la mena principal del elemento mercurio (Hg).

La importancia del mercurio en los procesos industriales y metalúrgicos en las décadas de los sesentas y setentas del siglo pasado, hizo que la explotación del cinabrio en el Distrito Minero de San Joaquín tuviera su auge más importante, produciendo semanalmente hasta 3.9 toneladas de mercurio, lo que permitió que México llegara a ocupar el cuarto lugar a nivel mundial como productor de ese elemento metálico (Langenscheidt, 2006). Por su toxicidad y polución al ambiente, actualmente la explotación de mercurio está vedada a nivel mundial.

A través de procesos naturales como el intemperismo físico (disgregación de las rocas) y químico (disolución/precipitación, reacciones acido-base, formación de complejos, hidrólisis y oxidación-reducción) pueden propiciar que el mercurio se establezca en el entorno o sea transportado a grandes distancias. En las minas y terreros de cinabrio, así como en los derivados de los procesos metalúrgicos utilizados para beneficiarlo (jales), incluso después de muchos años de inactividad pueden encontrarse cantidades elevadas de mercurio (Parsons y Percival, 2005; García-Sánchez et al., 2009).

En el ambiente, el mercurio se encuentra de manera natural como cinabrio (HgS), pero las actividades humanas como la minería, contribuyen a la dispersión del elemento hacia los sistemas atmosférico, terrestre, biótico y acuático (Mason, 2002; Selin, 2009). El efecto de la minería del cinabrio representa una preocupación ambiental, ya que las minas abandonadas y a cielo abierto y sus terrenos enriquecidos, se consideran fuentes permanentes de emisiones atmosféricas de mercurio. El drenaje de las minas pueden contener niveles elevados de mercurio que afectan la calidad del agua y permite su acumulación en la biota; asimismo, los terreros de cinabrio enriquecen de mercurio a los suelos y sedimentos de las cuencas hidrográficas (Rytuba, 2000; Kocman and Horvat, 2011).

Por otro lado, el hombre puede ser receptor del mercurio mediante la inhalación de partículas del aire, contacto directo o ingestión a través de la acumulación de este elemento en la cadena trófica. Estos mecanismos han operado en tiempos pasados y operan en el presente (Wasserman, 2003; Pyatt et al., 2005). La exposición al mercurio aún a bajos niveles se relaciona con intoxicaciones agudas y crónicas, resultando una serie de enfermedades como problemas neurológicos, infartos al miocardio, afectación al sistema nervioso, lesiones en riñones y autismo (Li et al., 2008; Bose-O'Reilly et al., 2010). Afecta también la biota y, por lo tanto, la cadena trófica (UNEP, 2002).

En el Distrito Minero de San Joaquín aún existen cantidades muy elevadas de mercurio fuera de toda norma, tanto en el hombre como en el ambiente; por ejemplo, en huesos de la población prehispánica 17.6 ppm, en los suelos agrícolas 314.6 ppm, en los terreros de mina 4164.4 ppm y en el aire 414.8 ng m⁻³ (Hernández-Silva et al., 2009a).

El estudio de la contaminación requiere del análisis de las propiedades físico-químicas en el sistema terrestre, debido a que la movilidad o fijación del contaminante depende de algunas propiedades como el pH, potencial redox, materia orgánica y minerales de arcilla (Boulding, 1994; Domènech y Peral, 2006). De igual manera, la distribución espacial del contaminante es importante conocerla, porque determina el grado de la contaminación que podría encontrarse en el ambiente circundante (Webster y Oliver, 2001).

En la región de estudio se elaboraron pruebas con estadística paramétrica (correlación, regresión lineal, regresión lineal múltiple) para establecer la relación existente entre la concentración de mercurio total y las propiedades físico-químicas, sin embargo, no se obtuvieron resultados satisfactorios. Por consiguiente, fue necesario buscar técnicas alternativas que permitieran su estudio, como el análisis de regresión con árboles de decisión.

Las técnicas lineales tradicionales como la regresión lineal múltiple son sólo capaces de identificar un número limitado de variables debido a las limitaciones de multicolinealidad, es decir, las variables de respuesta deben mostrar una relación lineal en

toda su área, en contraparte, los modelos basados con árboles de decisión permiten interacciones complejas entre las variables de respuesta, sin hipótesis de linealidad (Rothwell et al., 2008).

Los árboles de decisión son procedimientos no paramétricos, que construye un conjunto de reglas de decisión para la identificación de variables de respuesta de un grupo (Breiman, 1984). Se han empleado para predecir propiedades físico-químicas (Henderson et al., 2005), para la modelación de la sorción y retención de metales pesados (Vega et al., 2009) y para identificar posibles relaciones causales en una variedad de datos ambientales (Bennett et al., 2006), pero no ha sido utilizado para estudiar las relaciones de las propiedades físico-químicas del sistema terrestre con la presencia del mercurio en diferentes niveles de concentración.

Entender la problemática ambiental requiere de la espacialización de la contaminación, resultando un proceso necesario aunque muy costoso. La geoestadística comprende un conjunto de técnicas y herramientas que sirven para analizar y predecir los valores de una variable que se muestra distribuida en el espacio de una forma continua (Moral, 2004). Los modelos kriging son utilizados para estimar los patrones espaciales del contaminante sin medir datos sobre toda la zona de estudio (Lin et al., 2011). La aplicación de la geoestadística se ha utilizado para la generación de mapas de diversos contaminantes (Rodríguez Lado et al., 2008) y propiedades físico-químicas (Goovaerts, 1999).

La regresión kriging es una técnica de interpolación espacial que combina una regresión de la variable dependiente sobre las variables auxiliares con kriging simple (Hengl et al., 2007). Las variables auxiliares pueden ser parámetros de superficie de la tierra, imágenes de sensores remotos o mapas temáticos. La incorporación de variables auxiliares a un modelo de predicción, incrementa proporcionalmente su capacidad predictiva.

La interpolación híbrida denominada regresión kriging es una derivación del kriging, consiste en establecer una relación entre las muestras de campo y la base de datos

secundaria (variables auxiliares), y posteriormente usa el kriging para predecir los valores de los residuales del modelo de regresión para mejorar la predicción (Odeh et al., 1995; Hengl et al., 2004, 2007).

La regresión kriging tiene varias ventajas en comparación con otros interpoladores, como es el uso de métodos de regresión arbitrariamente complejos, incluye los modelos lineales generalizados que son utilizados en otros interpoladores y además permite la interpretación separada de dos componentes interpolados (Hengl et al., 2007). Sin embargo, la aplicación de esta técnica, requiere el conocimiento de sistemas de información geográfica y percepción remota, así como del software R.

La técnica de regresión kriging se ha utilizado con éxito en muchas aplicaciones, para predecir propiedades del suelo (López-Granados et al., 2005; Li et al., 2010), para predecir atributos de la cubierta vegetal (Berterretche et al., 2005; Karl, 2010) y en el monitoreo de contaminantes en aire y suelo (Briggs et al., 1997; Romic et al., 2007). A pesar de su utilidad, todavía es poco utilizada en el área de las geociencias.

De aquí surge la importancia de esta investigación, la realización de un análisis más amplio sobre el comportamiento del mercurio total en los sistemas terrestres; así como estudiar la relación del mercurio con las propiedades físico-químicas, ya que dependerá su movilidad o fijación en el sistema terrestre; y determinar la dispersión del mercurio pero considerando su entorno físico, a través de algunas variables ambientales.

II. OBJETIVOS

Objetivo General

- Evaluar el contenido de mercurio total en los cuatro sistemas terrestres (aire-suelo-agua-planta) para conocer su comportamiento en el medio ambiente del distrito minero de San Joaquín, Querétaro, México.

Objetivos Específicos

- Establecer los niveles de mercurio total en los sistemas terrestres (aire-suelo-agua-planta) para conocer el grado de exposición en el medio ambiente.
- Caracterizar las propiedades físico-químicas de los suelos, sedimentos y terreros para integrar y vincular sus propiedades en relación con los contenidos de mercurio total.
- Aplicar modelos geoestadísticos para mapear la distribución de las propiedades de los materiales estudiados en la superficie terrestre.

III. MARCO TEÓRICO

Generalidades del mercurio

El mercurio (Hg) es un metal pesado, elemento metálico de color plateado que permanece en estado líquido a temperatura ambiente. De entre sus propiedades físico-químicas, cabe mencionar que el Hg tiene un número atómico de 80, un peso atómico de 200.59 g/mol, una temperatura de fusión de -38.87°C , una temperatura de ebullición de 356.58°C , a 20°C su gravedad específica es 13.456 g/ml y la presión de vapor 0.16 Pa. Tiene una elevada tensión superficial, bastante mal conductor del calor y buen conductor de la corriente eléctrica (The Merck Index, 2001).

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

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

El mercurio inorgánico puede ser transformado en mercurio orgánico mediante la intervención de los microorganismos. La mayoría de los compuestos orgánicos de Hg no son solubles a excepción del hidróxido de metilmercurio debido a la gran capacidad del

grupo hidroxilo para formar puentes de hidrógeno. Por otro lado, las especies mercúricas inorgánicas presentan una gran variabilidad de solubilidades, como el cloruro mercúrico que es muy soluble en agua, mientras que el sulfuro mercúrico es muy poco soluble (Gaona-Martínez, 2004).

El sistema terrestre está compuesto por la atmósfera, la geosfera, la hidrósfera y la biosfera, que se interrelacionan entre sí y continuamente están interactuando dando como resultado un complejo (Kump et al., 2009). Los procesos químicos asociados al sistema terrestre permiten explicar una gran cantidad de fenómenos relacionados con el comportamiento y destino de los contaminantes (Domènech y Peral, 2006).

El ciclo del mercurio se define como el flujo continuo de Hg entre los compartimentos inter-conectados de la atmósfera, el terrestre, el acuático y el biótico. Cada compartimento está ligado a los otros por una serie de ciclos biogeoquímicos que se controla por la especiación y el flujo del mercurio (Krabbenhoft et al., 2005). Este ciclo del Hg está basado en el comportamiento del Hg en los diferentes medios, en las reacciones químicas implicadas, así como en parámetros de transporte y su destino final (Figura 2). La cantidad de Hg presente en el ambiente estará en función del ciclo global natural, del ciclo global perturbado por la actividad humana, por las fuentes regionales y locales de mercurio.

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

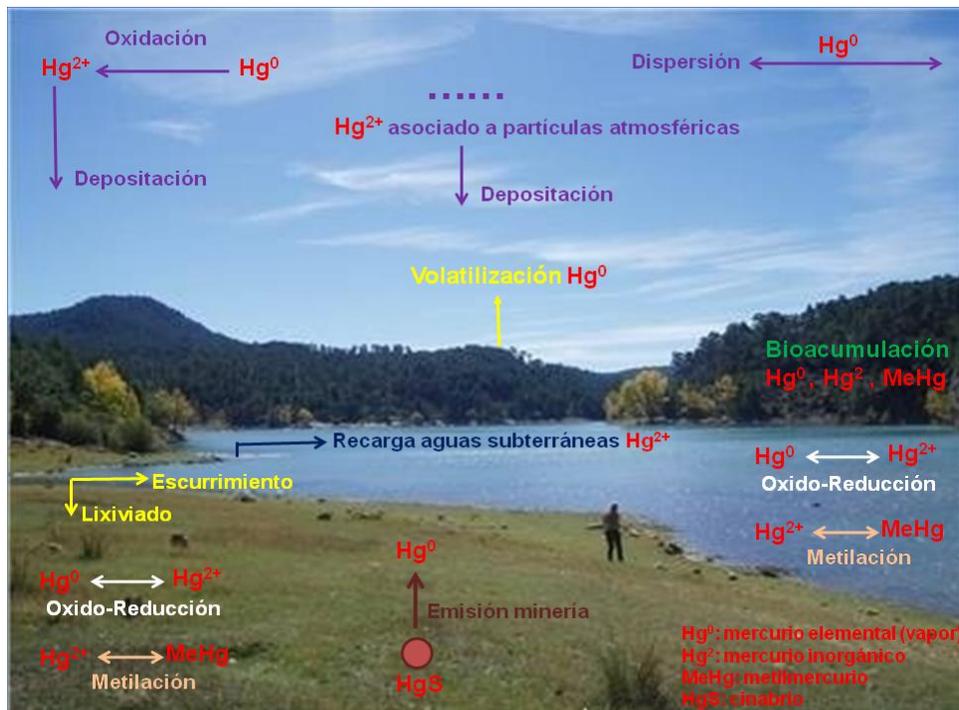


Figura 2. Ciclo biogeoquímico del mercurio (la figura está basada en el esquema propuesto por el Environment Canada, 2010).

Mercurio en el componente atmosférico

El mercurio atmosférico está casi completamente compuesto de formas inorgánicas de mercurio. La especie dominante de mercurio en la mayor parte de los sitios es el mercurio elemental (Hg^0), aunque existen algunas partículas asociadas al Hg^{2+} también conocidas como mercurio gaseoso reactivo (RGM, por sus siglas en inglés). Entre algunas especies químicas se encuentran el cloruro mercúrico $HgCl_2$ y el nitrato mercúrico $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$; se piensa que es formado de la interacción del Hg^0 con haluros reactivos en la atmósfera, por ejemplo el cloruro de bromo $BrCl$ y el ácido hipocloroso $HOCl$. Pequeñas cantidades de especies orgánicas de mercurio (metilmercurio CH_3Hg y dimetilmercurio $(CH_3)_2Hg$) han sido detectadas en el aire (Schroeder y Munthe, 1998; Stratton et al., 2001).

El predominio del Hg^0 en la atmósfera es resultado de sus propiedades fisicoquímicas y de la especiación de las emisiones de mercurio tanto antropogénicas y naturales, las cuales son en su mayoría Hg^0 . Las emisiones de mercurio de suelos terrestres y compartimientos oceánicos son casi exclusivamente Hg^0 , con trazas de formas iónicas

Hg^{2+} . En tanto que, las fuentes de mercurio antropogénicas emiten la siguiente especiación de 53% Hg^0 , 37% RGM y 10% como partículas asociadas de mercurio (Pacyna y Pacyna, 2005).

El Hg^0 presenta una alta volatilidad y baja reactividad, esto ocasiona que aún a distancias relativamente cortas y lejos de las fuentes de contaminación, el Hg^0 sea la especie dominante en la atmósfera. La baja reactividad del Hg^0 hace que las tasas de depositación sean menores que las formas oxidadas del mercurio Hg^{2+} . En el caso de las formas iónicas de mercurio, sus depósitos son a pocos cientos de kilómetros del sitio de emisión, mientras que el Hg^0 tiene distancias de transporte global de decenas de miles de kilómetros. El Hg^0 tiene un tiempo de residencia en la atmósfera de 0.5 a 1 año aproximadamente, mientras que el mercurio oxidado Hg^{2+} oscila entre horas y una semana (Schroeder y Munthe, 1998).

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

La deposición de Hg de la atmósfera puede ser por vía seca o húmeda. La deposición seca es el proceso que no está influenciado por la precipitación, por consiguiente, ocurre por deposición directa en la fase gaseosa (Hg^{2+} en suspensión) y en menor medida, en partículas atmosféricas que contienen Hg. La deposición húmeda se origina principalmente de la oxidación del Hg^0 en fase acuosa por el ozono O_3 , ocurriendo en las gotas de agua de las nubes. Otras vías de oxidación del Hg^0 ocurren por los OH^- y cloruros (HOCl/OCl^-) (Lin y Pehkonen, 1999). El arrastre del Hg particulado por el agua de lluvia contribuye a la deposición en húmedo. La forma química dominante en la deposición en húmedo es el Hg^{2+} en disolución (Lindberg et al., 2007).

La atmósfera es un medio importante para el transporte y distribución del mercurio hacia los ecosistemas naturales, aunque aún se desconoce los mecanismos de las re-emisiones del mercurio atmosférico; es decir, emisiones de mercurio de las superficies terrestres o acuáticas hacia la atmósfera pero que había sido previamente depositado por diferentes actividades de manera natural o antropogénica (Obrist et al., 2004).

Mercurio en el componente terrestre

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

Las investigaciones actuales muestran que las emisiones de mercurio gaseoso por parte de los suelos y roca parental enriquecidos de mercurio son importantes contribuidores en los inventarios atmosféricos a escala regional y global. La volatilización de mercurio

gaseoso del compartimento terrestre está fuertemente controlada por la humedad del suelo, la luz incidente y la temperatura del suelo, influyendo en los procesos de desorción y reducción fotoquímica de especies (Gustin et al., 2003; Johnson et al., 2003). Los suelos terrestres representan un gran almacén de mercurio y la especiación de mercurio es predominantemente dominado por especies de Hg(II). Las condiciones del suelo (pH, temperatura, contenido en ácido húmico, etc.) son normalmente favorables para la formación de compuestos inorgánicos de Hg(II) como cloruro mercúrico (HgCl_2), hidróxido de mercurio ($\text{Hg}(\text{OH})_2$) y compuestos inorgánicos de Hg(II) complejados con aniones orgánicos. Las formas menos reactivas de mercurio en el suelo son el sulfuro mercúrico (HgS) y el óxido mercúrico (HgO), con una menor tendencia a la metilación que las anteriores. Los compuestos inorgánicos de Hg(II) suelen formar complejos con la materia orgánica (ácidos húmicos y fúlvicos) y los minerales de arcilla; este comportamiento limita en gran medida la movilidad del mercurio en suelos. Sin embargo, una parte del Hg(II) puede ser adsorbido por ligandos orgánicos solubles u otras formas de carbono orgánico disuelto, facilitando la partición del mercurio hacia la fase acuosa. El metilmercurio es otra especie de mercurio presente en proporciones muy pequeñas en suelos, pero de gran importancia debido a su toxicidad y capacidad para la bioacumulación. Su proporción media respecto al total de mercurio presente en suelos suele ser inferior al 1% y presenta una gran afinidad por la materia orgánica, limitando su movilidad en el ambiente (Mason et al., 1994; Gaona-Martínez, 2004).

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

(Skylberg et al., 2000; Heyes et al., 2004). Los minerales de arcilla tienen un papel importante en la inmovilización del mercurio, especialmente en suelos neutros y pobres en materia orgánica (Desauziers et al., 1997). En suelos ácidos (pH 3 a 5), los complejos de mercurio con materia orgánica soluble tienen una contribución elevada a la solubilidad del mercurio, aunque en suelos neutros o con poca materia orgánica, la solubilidad estará dominada por los óxidos de hierro y los minerales de la arcilla, y la movilidad del mercurio aumentará al disminuir el pH. Por encima de pH 5 en suelos y en condiciones moderadamente oxidantes, la especie de mercurio en solución que predomina es el mercurio elemental (Hg^0), aunque su solubilidad es relativamente baja. En condiciones ligeramente reductoras, el mercurio elemental (Hg^0) precipita como sulfuro (HgS), cuya solubilidad es aún menor que la anterior. Existe un incremento en la sorción de Hg^{2+} en pH 2-4, con una sorción máxima entre pH 4-5, mientras que la mínima desorción se encuentra en pH 5-7 y la desorción se incrementa con pH 7-9 (Jin et al., 2007). Los cloruros reducen la retención de Hg^{2+} mediante la formación de especies solubles $\text{Hg}^{2+}\text{-Cl}$ que tienen la mínima afinidad por las superficies de carga variable. El mercurio alcanza sus mayores solubilidades en ambientes muy bien oxigenados (350 a 400 mV) (Summers y Silver, 1978; Adriano, 2001).

Mercurio en el componente acuático

En el sistema acuático existen constituyentes comunes de mercurio como el mercurio elemental Hg^0 , el mercurio inorgánico Hg^{2+} , el metilmercurio CH_3Hg y el dimetilmercurio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Únicamente una parte pequeña de Hg^0 permanecerá disuelto en el agua mientras que la mayoría pasará a la atmósfera por volatilización. El Hg^{2+} se obtiene por la fotooxidación del Hg^0 . El metilmercurio y el dimetilmercurio es el producto de la metilación del mercurio inorgánico realizado principalmente por las bacterias reductoras de sulfatos (Mason y Fitzgerald, 1997). El metilmercurio es menos reactivo que el mercurio inorgánico. El metilmercurio generalmente se encuentra en la fracción disuelta; esta aparente solubilidad podría relacionarse por la actividad bacteriana (Babiarz et al., 2001).

La especiación química de Hg en agua depende de factores como el pH, el potencial redox y la composición de la matriz del agua. La especiación inorgánica está más ampliamente estudiada que la especiación orgánica (Hurley et al., 1994). En aguas naturales aeróbicas, los enlaces inorgánicos más importantes son el cloro y los hidróxidos, mientras que el carbono orgánico disuelto es el más importante enlace orgánico. Existen enlaces de Hg con el ácido carboxílico pero tienen una unión débil; por el contrario, con los sulfuros tienen una fuerte unión por lo que dominarán la distribución de las especies inorgánicas en la mayoría de las condiciones ambientales. En el caso de las aguas anaeróbicas, las especies reducidas del sulfuro (principalmente el sulfito) son los enlaces inorgánicos más fuertes con el mercurio. El incremento de las concentraciones de sulfitos puede formar complejos estables del Hg con sulfuros y polisulfuros como pueden ser HgS^0 , seguido por HgHS^- y HgS_2^{2-} , y al final $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$ (Benoit et al., 1999).

El mercurio muestra una fuerte afinidad por las partículas suspendidas en ecosistemas acuáticos (Babiarz et al., 2001). Asimismo, el Hg muestra una gran afinidad por el carbono orgánico disuelto (COD). El COD se refiere a todas las formas de carbono orgánico en una muestra acuosa y la composición varía considerablemente de cada ecosistema (Buffle, 1988). Normalmente, las concentraciones de mercurio correlacionan positivamente con la concentración del carbono orgánico disuelto en lagos (Gaona-Martínez, 2004). El mercurio puede entrar a los sistemas acuáticos mediante la deposición atmosférica por vía húmeda o seca, por arrastre de partículas provenientes del suelo y a través del agua subterránea.

Mercurio en el componente biota

El mercurio orgánico (metilmercurio) e inorgánico (Hg^{2+}) son especies biodisponibles para el sistema radicular, mientras que el mercurio elemental (Hg^0) y el sulfuro mercúrico (HgS) no pueden ser absorbidos por las raíces (García-Sánchez et al., 2009). La absorción de mercurio por las raíces de las plantas es proporcional a la concentración de la exposición en el suelo (Temmerman et al., 2009). La bioacumulación depende del mecanismo de absorción de cada especie vegetal, lo cual explicaría que en

algunos casos, la tasa de absorción sea constante e independiente de la concentración de mercurio en el suelo o que no exista una relación entre el contenido de mercurio en el suelo y la planta. Además, que no haya mayor bioacumulación de mercurio en la planta aunque se incremente la concentración de mercurio en el aire o en el suelo (Molina et al., 2006).

El mercurio inorgánico Hg^{2+} se deposita en las hojas de las plantas por deposición húmeda (precipitación). La disolución de mercurio inorgánico en el agua de lluvia podría estar incorporando dentro del tejido foliar (Rea et al., 2004). El otro mecanismo de absorción en las plantas es por deposición seca, mediante la depositación de aerosoles atmosféricos en el follaje de las plantas. El mercurio elemental en forma de vapor Hg^0 se puede acumular en el interior de la hoja a través del intercambio de gases en los estomas, incrementándose su acumulación cuando se elevan las concentraciones atmosféricas de mercurio (Stamenkovic and Gustin, 2009). La contaminación atmosférica podría ser la causa de la acumulación de mercurio en la mayoría de las plantas (Patra and Sharma, 2000; Temmerman et al., 2009).

Efectos del mercurio en el ambiente

Especies de peces tanto de agua dulce como salada acumulan mercurio en sus tejidos musculares, siendo el metilmercurio muy permeable en la pared intestinal de los peces, ocurriendo lo contrario para especies inorgánicas de mercurio. Se han observado anormalidades fisiológicas y bioquímicas en los peces que están expuestos al mercurio, además de afectación en su reproducción. Los peces son una vía directa para el ser humano. Los compuestos de mercurio organometálicos son mucho más tóxicos para las plantas acuáticas que las formas inorgánicas, actuando como un potencial inhibidor del crecimiento de la planta (PNUMA, 2005).

Los invertebrados acuáticos muestran susceptibilidad al mercurio, principalmente en estados larvales son más sensibles a la mortalidad, como sucede con las larvas de ostras. Con respecto a otras clases de animales como reptiles, anfibios, caimán y tortuga, hay pocos datos que permitan sacar conclusiones sobre los niveles de riesgo. En el medio

terrestre afecta a mamíferos, aves y microorganismos; sin embargo, todavía hay poca información. Las plantas terrestres son bastantes insensibles a los efectos tóxicos de los compuestos de mercurio, por consiguiente, el mercurio se acumula en plantas, principalmente en la raíces y en el tejido foliar (Boening, 2000).

La exposición de mercurio en humanos puede darse por la inhalación de vapor de mercurio, siendo la ruta más importante de penetración en el cuerpo humano, ya que el 80% de mercurio inhalado es retenido por el organismo. Otro mecanismo es a través de la ingesta de mercurio, siendo los compuestos mercúricos (cloruro de mercurio) y el metilmercurio los más importantes. La inhalación prolongada de vapores de mercurio puede ocasionar daños al sistema nervioso central y producir disnea (dificultad en la respiración). Los compuestos mercúricos pueden causar gastroenteritis ulcerosa y afectación al riñón, mientras que el metilmercurio daña al sistema nervioso, la visión y la audición (WHO-IPCS, 2002).

Aspectos de toxicología

La toxicidad del mercurio depende de su forma química, por consiguiente, los síntomas y signos varían según se trate de exposición al mercurio elemental, a los compuestos inorgánicos de mercurio, o a los compuestos orgánicos de mercurio (PNUMA, 2005). El mercurio resulta tóxico a partir de ciertos niveles críticos que dependen fundamentalmente, de un conocimiento de las relaciones dosis-efecto y dosis respuesta; asimismo, depende de las variaciones en la exposición, vías de penetración en el organismo, estado fisicoquímico, absorción, efectos sinérgicos y/o antagónicos de otros agentes, metabolización y excreción en cualquier situación dada (Español-Cano, 2001). Toxicológicamente, el mercurio orgánico y en especial el metilmercurio poseen una toxicidad más elevada que el mercurio elemental y los compuestos inorgánicos. La evaluación mundial sobre el mercurio realizada por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (2005), señala que los efectos tóxicos pueden generarse a concentraciones bajas, y podrían causar una serie de enfermedades, mencionadas en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Generalidades de la toxicidad del mercurio (PNUMA, 2005)

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

Normatividad

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

- La NOM-052-SEMARNAT-1993 establece los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente, siendo la concentración máxima permitida de 0.2 mg/L en el lixiviado.
- La NOM-157-SEMARNAT-2009 establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros, señalándose un límite máximo permisible en el extracto de 0.2 mg/L y en base seca de 4 mg/kg.
- La NOM-098-ECOL/99 establece el límite máximo permisible de emisión a la atmósfera, resultando de 0.07 mg/m³.
- La NOM-127-SSA1-1994 establece el límite máximo permisible en agua potable o agua superficial, teniendo un valor de 0.001 mg/L.
- La NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados; la concentración de referencia para suelos de uso agrícola/residencial/comercial es de 23 mg/kg y para uso industrial 310 mg/kg.

Por su parte, la Organización Mundial de la Salud (WHO-IPCS, 2004; WHO, 2005) hace referencia a los niveles de mercurio que pueden encontrarse en el ambiente, siendo para aire de 2-10 ng/m³, en agua de lluvia de 5-100 ng/L, el promedio en agua potable es de 25 ng/L, en aguas subterráneas y superficiales son inferiores a 0.5 µg/L, mientras que el promedio diario de ingesta en los alimentos oscila de 2-20 µg. Asimismo, establece algunos límites máximos para agua potable de 6 µg/L y para alimentos contaminados de 0.5 mg/kg.

IV. MARCO FÍSICO DEL ÁREA DE ESTUDIO

Minería del Mercurio

En la época prehispánica destacó la explotación de cinabrio en el estado de Querétaro, particularmente por la gran riqueza mineral presente por muchas partes de la Sierra Gorda, esto propició que sus habitantes desarrollaran precozmente las técnicas mineras y metalúrgicas. Estudios arqueológicos señalan explotaciones a cielo abierto desde el siglo XIII a. C. y subterráneas alrededor del siglo X a. C.; entre los siglos IV Y VIII a. C., por las dimensiones de las minas, se supone que estuvieron sujetas a intensos trabajos de extracción de cinabrio (Langenscheidt, 1988).

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

En época de la Colonia, según la Cedula Real de 1557, se descubrieron yacimientos de plata y plomo que condujeron a la fundación de regiones mineras en el estado de Querétaro, como fueron Pinal de Amoles, San Joaquín, Bernal, Querétaro, Cadereyta, Colón y Amealco (Figura 3). La región minera de San Joaquín está conformada por importantes zonas mineras, como Maconí, Santo Entierro, San Juan Nepomuceno y Calabacillas. En estas zonas se explotaron plata, plomo, zinc, cobre, oro y mercurio, aunque la zona de Calabacillas se caracterizó por su explotación de mercurio, obteniéndose una producción entre 1970 y 1974 de 30026 frascos, equivalentes a 1051 toneladas (CRM, 1992; SGM, 2011).

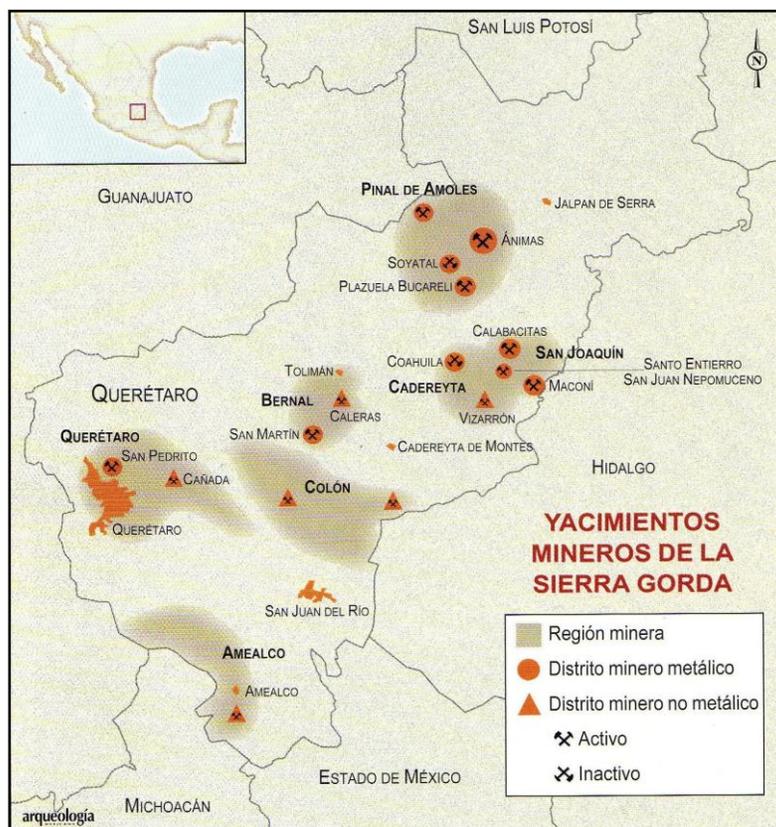


Figura 3. Regiones mineras en el estado de Querétaro (Ilustración basada en el Consejo de Recursos Minerales, 1992, elaborada por Langenscheidt, 2006)

En la década de los sesentas inicia la bonanza del mercurio, colocando a Querétaro como primer productor nacional, siendo San Joaquín, Peña Miller y Pinal de Amoles los principales productores; se estima que la producción mensual fue de 4000 frascos (140 toneladas), que en el mercado internacional se cotizaba entre 550 y 600 dólares por frasco. Entre los años de 1970 a 1974 se tiene registrada una producción de 3712 toneladas de mercurio (SGM, 2011).

Las minas de mercurio más representativas de la región minera de San Joaquín son Calabacillas, La Maravilla, La Lana, La Fe, La Barranca, Esperanza y el Otatal (Figura 4). El mercurio está asociado a depósitos hidrotermales de baja temperatura y fallas profundas con orientación NW-SE de gran desplazamiento amplio y que fueron utilizadas por los fluidos hidrotermales para depositarlo en la corteza terrestre como residuo de cinabrio con calcita (Vassallo, 2000). Por lo tanto, la mineralización ocurre principalmente en las calizas, siendo menos común en las arcillas. Cuando el material de la falla es poroso, este mineral

puede encontrarse diseminado formando menas de un tonelaje considerable. La longitud de la mineralización en las fracturas es pequeño y varía de 10 a 50 m, y su espesor es de unos 10 cm, pero en algunos casos llega hasta 3 m (CRM, 1992).

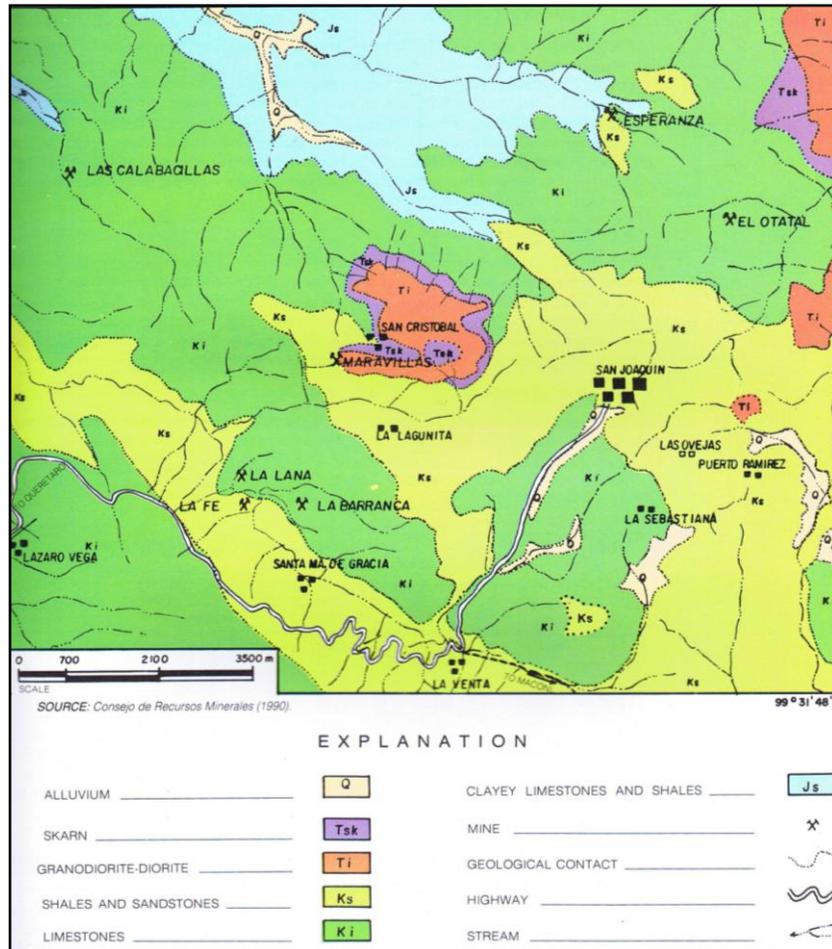


Figura 4. Región minera de San Joaquín (CRM, 1992).

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

Fisiografía

El Distrito Minero de San Joaquín se localiza al sur de la Sierra Gorda queretana, al noreste del estado de Querétaro. La Sierra Gorda forma parte de la Sierra Madre Oriental, unidad fisiográfica y geológica de alcance más regional que ocupa la mitad nororiental del territorio estatal (Figura 5).



Figura 5. Provincias fisiográficas que ocupan el territorio del estado de Querétaro.

La Sierra Madre Oriental es un rasgo orográfico formado por un macizo montañoso rugoso, angosto y alargado, con cumbres que sobrepasan los 3000 m sobre el nivel del mar (Figura 6). Surgió hace aproximadamente 65 Ma (millones de años), a finales del período Cretácico y principios del Paleógeno. Es el resultado del plegamiento y exhumación de rocas pertenecientes a secuencias de formaciones marinas de edades jurásicas y cretácicas. Es la consecuencia de la deformación tectónica producida durante la orogénesis laramídica (Orogenia Laramide).

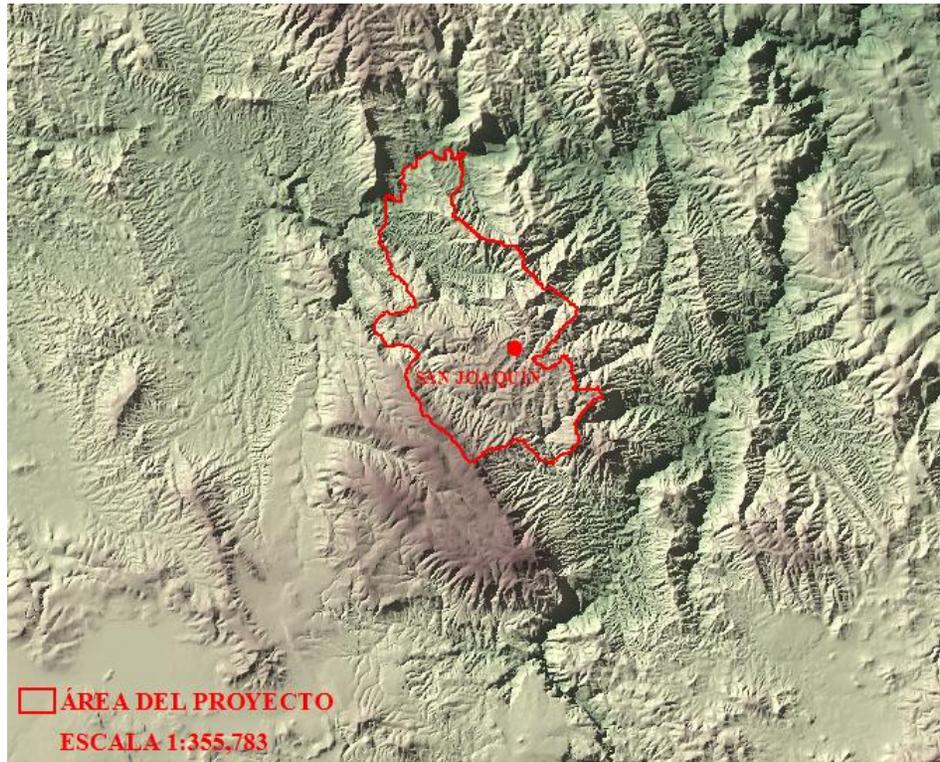


Figura 6. Imagen radar de la Sierra Gorda queretana en el Distrito Minero de San Joaquín que muestra las principales características fisiográficas y morfológicas de la región.

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

Geología

Como parte de la Sierra Madre Oriental, la Sierra Gorda queretana está formada geológicamente por el plegamiento de formaciones marinas cretácicas y jurásicas, así como formaciones terciarias del Cenozoico de origen continental. Estas formaciones forman estructuras tectónicas representadas por grandes anticlinales y sinclinales de orientación general Noroeste-Sureste, son de gran tamaño y espesor grueso que se extienden por

cientos de kilómetros (Carrillo-Martínez, 1998). En la región que enmarca el Distrito Minero de San Joaquín (Figura 7) aparece la siguiente sucesión litoestratigráfica:

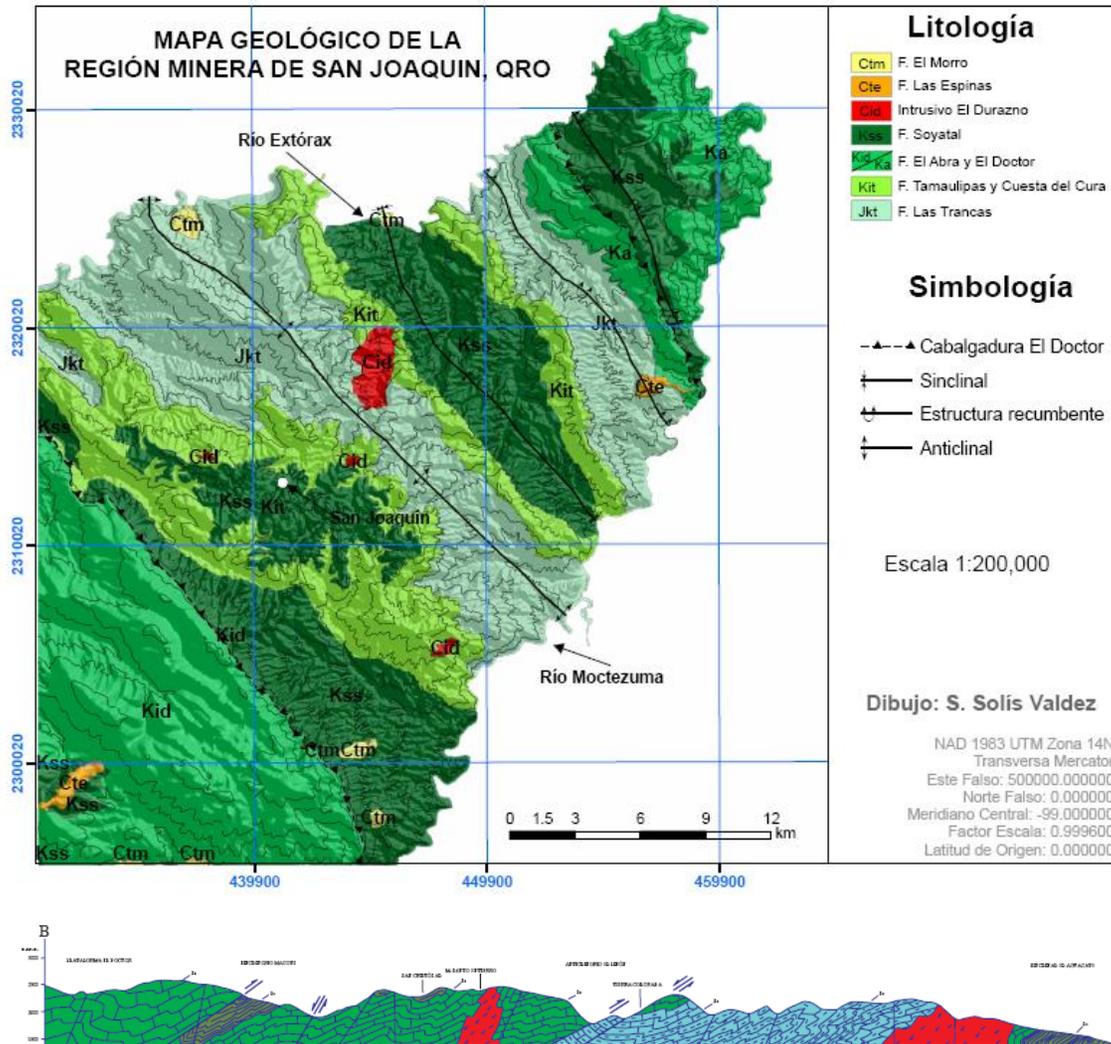


Figura 7. Carta geológica de la Sierra Gorda queretana entre los ríos Extórax y Moctezuma (Martínez-Reyes et al., 2009). Abajo: sección estructural a través de la región del Distrito Minero de San Joaquín (tomada de la Carta Geológico-Minera San Joaquín (F14-C58) a escala 1: 50 000. Servicio Geológico Mexicano, 1998, 2ª edición).

La Formación Las Trancas (J-Kt). Es la unidad estratigráfica más antigua que aflora en la región y aparece formando el corazón de las estructuras anticlinales. Está representada por facies pelítico-calcareas, calcáreo-arcillosas y volcanoclásticas. Se trata de calizas micríticas, lutitas, tobas y areniscas conglomeráticas. Representa un ambiente de cuenca marina con influencia de volcanismo el cual disminuye paulatinamente hacia el Este a favor

de las facies calcáreo pelíticas. El contenido faunístico de esta formación incluye amonitas, radiolarios y esporas de diversos géneros y especies que en su conjunto han permitido asignarle una edad del Jurásico Superior (Kimmeridgiano)-Cretácico Inferior (Barremiano). Esta formación representa la base de la columna (Bernabe, 1994).

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

Formación Tamaulipas (Kit) y Formación Cuesta del Cura (Kic). Estas formaciones representan las facies de talud y cuenca respectivamente, equivalentes a las facies de plataforma de las formaciones El Doctor y El Abra. La Formación Tamaulipas está constituida por estratos de espesor variable de calizas arenosas y calizas brechoides con lentes o nódulos de pedernal; contiene abundante microfauna de calciesferúlidos y foraminíferos. La Formación Cuesta del Cura por su parte está constituida por una secuencia de estratos medianos a gruesos de calizas micríticas y arenosas separados por delgados niveles de lutitas; las bandas y lentes de pedernal son abundantes. Estas facies contienen numerosos radiolarios y foraminíferos cuyos géneros y especies han permitido asignarles, igual que a la Formación Tamaulipas, edades del Albiano-Cenomaniano.

Formación Soyatal (Kss). La formación Soyatal está representada por facies de cuenca marina calcareo-terrágenas que constituyen una secuencia de estratos delgados a medianos de calizas micríticas, calcarenitas, margas y lutitas. Encierra una fauna de rudistas y algas probablemente acarreados desde las formaciones de plataforma pre-existentes. Algunos gasterópodos y amonitas encontrados le asignan una edad del Turoniano (Carrillo, 1997).

Las formaciones anteriores representan los depósitos marinos mesozoicos, jurásicos y cretácicos. En el área de estudio sin embargo aparecen también rocas cenozoicas, aunque en proporciones muy escasas y afloramientos muy reducidos. Son rocas de naturaleza continental que se depositaron sobre las formaciones marinas mesozoicas deformadas y plegadas al final del Cretácico, por lo cual aparecen en discordancia angular.

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

Los vestigios de un magmatismo terciario en el área de estudio están representados por algunos cuerpos intrusivos de composición granodiorítica como el *Intrusivo El Durazno (Cid)* que es el más grande de ellos. Estos cuerpos están encajonados en las formaciones cretácicas y se les ha asignado una edad del Eoceno-Oligoceno. Otro vestigio de este magmatismo lo representan también los derrames de lavas andesítico-basálticas de la *Formación Las Espinas (Cte)* que forman pequeñas mesas y que son atribuidos al Mioceno. El magmatismo terciario está íntimamente relacionado con la mineralización de la región (González y Carrillo, 1986).

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

Después de los efectos de plegamientos y cizallamientos de la deformación laramídica, la tectónica terciaria se hace sentir en esta parte de la Sierra Gorda, a través de un fallamiento de tipo normal en diversas direcciones acompañado de un intenso fracturamiento. Este régimen tectónico terciario conjuntamente con el activo magmatismo de la época, favorecieron el emplazamiento de cuerpos intrusivos y el volcanismo presentes en la región (Carillo, 1989).

La mineralización del Distrito Minero de San Joaquín tiene relación directa con los fenómenos tectónicos y magmáticos cenozoicos, a través de los diversos procesos hidrotermales que han sido propuestos para explicar la génesis del mercurio y demás yacimientos minerales de la región. (Consejo de Recursos Minerales, 1992).

Climas

La alta variación de altitudes origina una amplia variación de ambientes con climas semicálidos subhúmedos (A)C(w1) y (A)C(wo), templados subhúmedos C(w2) y C(wo), semiárido templado BS1kw y semiárido semicálido BS1hw. De acuerdo a la cartografía elaborada por García (1998), los climas templados subhúmedos ocupan un 62% del área de estudio, los climas semiáridos un 31% y los semicálidos un 6.3% (Figura 8). Los climas templados se caracterizan por una temperatura media anual entre 12° y 18°C, las temperaturas en el mes más frío fluctúan entre -3° y 18°C; las lluvias predominan en verano, con las máximas entre mayo y octubre, y escasas el resto del año.

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

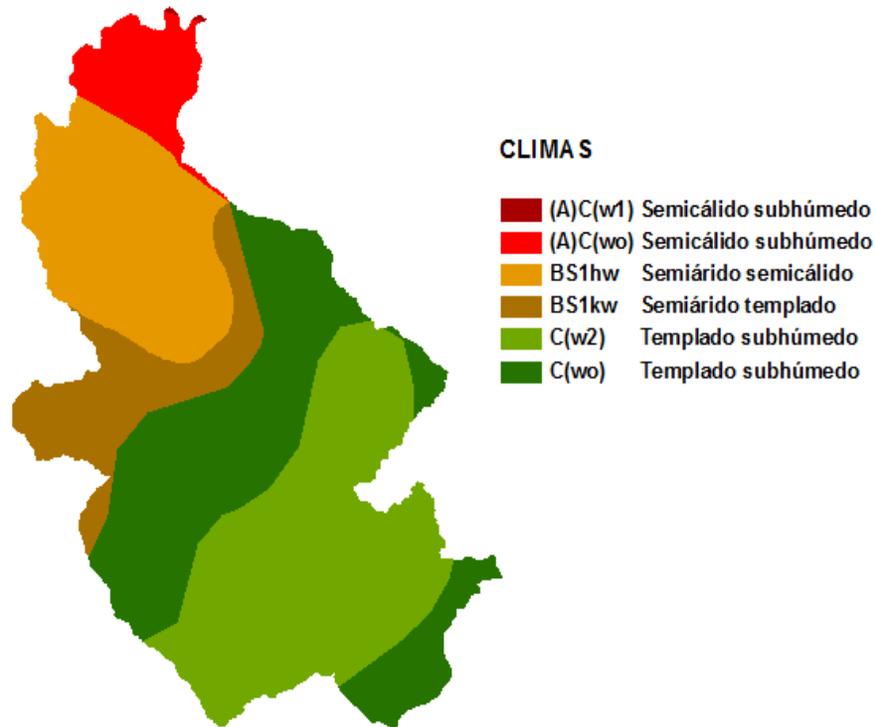


Figura 8. Climas en la región de San Joaquín (García, 1998).

Hidrología

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

La zona de estudio está integrada por nueve microcuencas que convergen sobre el río Extóraz, excepto la microcuenca más meridional que pertenece a la cuenca hidrológica del río Moctezuma (Hernández-Silva, 2009). Las microcuencas están asociadas a los principales arroyos que se encuentran dentro de la región de estudio, como son: Gatos,

Azoguez, Rancho Quemado, Orduña, Agua de Venado, Zahuada, Agua de León, Arroyo Grande y Pondejhe (Figura 9).

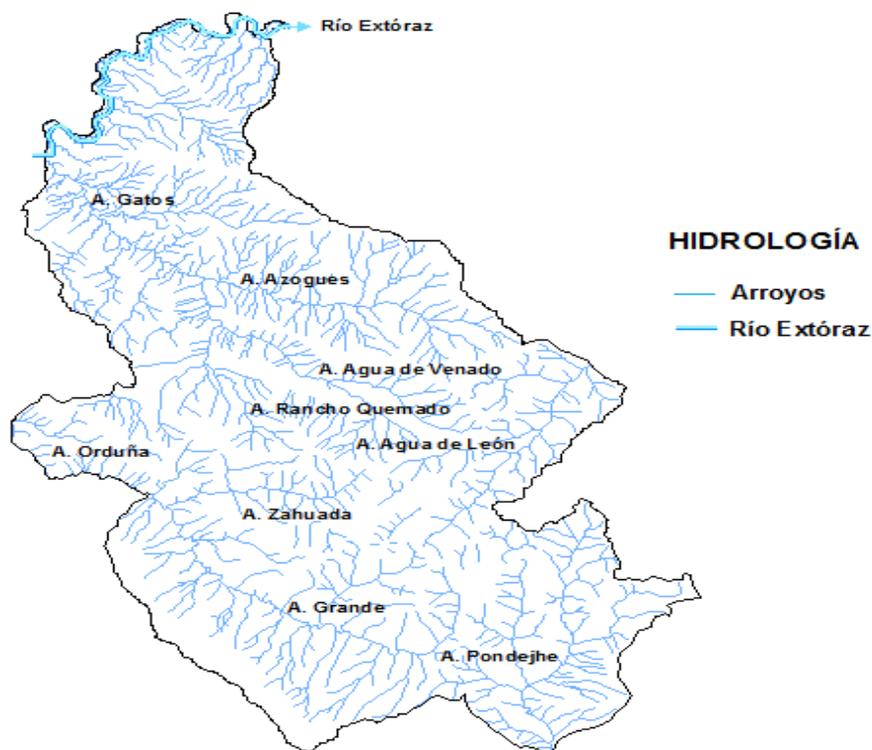


Figura 9. Hidrología en la región de San Joaquín (INEGI, 1973).

Suelos

Los factores de formación del suelo en la región de estudio son variables, por consiguiente, existe una amplia gama de condiciones edáficas para el desarrollo de la vegetación natural, las actividades agrícolas y pecuarias. De acuerdo a la cartografía de los suelos elaborada por INEGI (1975) a escala 1:50,000 (Figura 10), los suelos que se han desarrollado son principalmente Luvisol (48%), Litosol (15.5%), Rendzina (14.5%), Regosol (11%), Cambisol (6.5%), Acrisol (2.5%), Vertisol (1%) y Fluvisol (0.5%).

El sistema de clasificación de la Base Referencial Mundial del Recurso Suelo (IUSS Grupo de Trabajo WRB, 2007), antes sistema de clasificación FAO, describe al Luvisol y Cambisol como suelos moderadamente desarrollados en regiones templadas, en donde las

condiciones ambientales favorecen el desarrollo de las propiedades del suelo. Los suelos Litosol y Rendzina (actualmente agrupados en una sola unidad denominada Leptosoles) se caracterizan por su espesor delgado ≤ 30 cm, con menos del 10% de tierra fina, aparecen fundamentalmente en zonas altas o medias con una topografía escarpada y elevadas pendientes. Los suelos Regosol y Fluvisol son suelos desarrollados débilmente, no presentan horizontes de diagnóstico, debido a que por su distribución de acuerdo con la pendiente del terreno y con el paisaje, se ubican en zonas con constante deposición de materiales o áreas de inundación. El Acrisol es un suelo fuertemente desarrollado por acción de la precipitación pluvial, mientras que el Vertisol es un suelo que aún conserva las características del material parental.

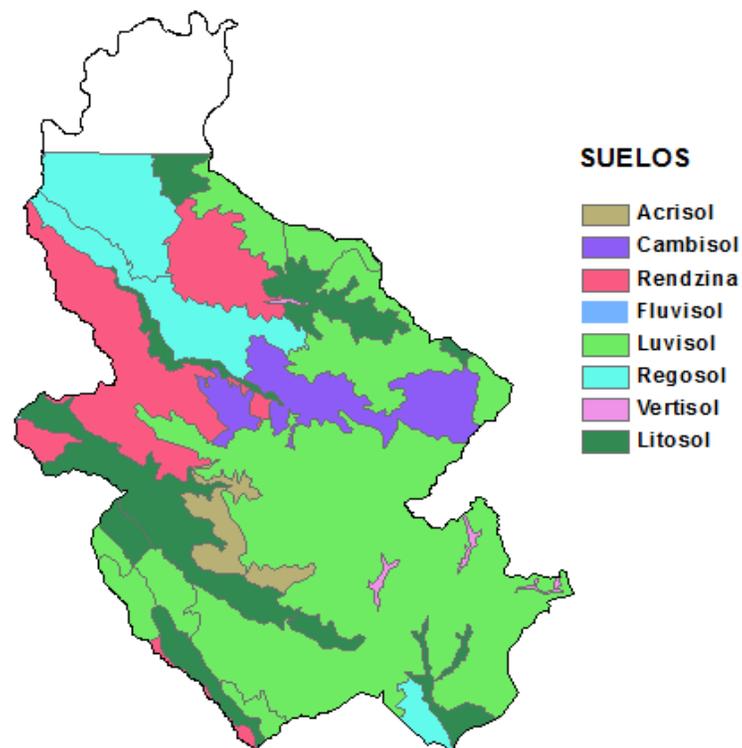


Figura 10. Suelos en la región de San Joaquín (INEGI, 1975).

Vegetación y Uso del Suelo

La distribución de la vegetación y uso del suelo de acuerdo a lo reportado por Palacio et al. (2000) correspondiente al Inventario Forestal Nacional (2000) se puede

observar en la Figura 11. Dentro de la región de estudio hay presencia de bosque de pino-encino (44%), agricultura de temporal (24%), matorral xerófilo (18%), bosque de táscate con especies de Juniperos y Cupressus (12%), pastizal inducido y cultivado (1.2%) y asentamientos humanos (0.5%).

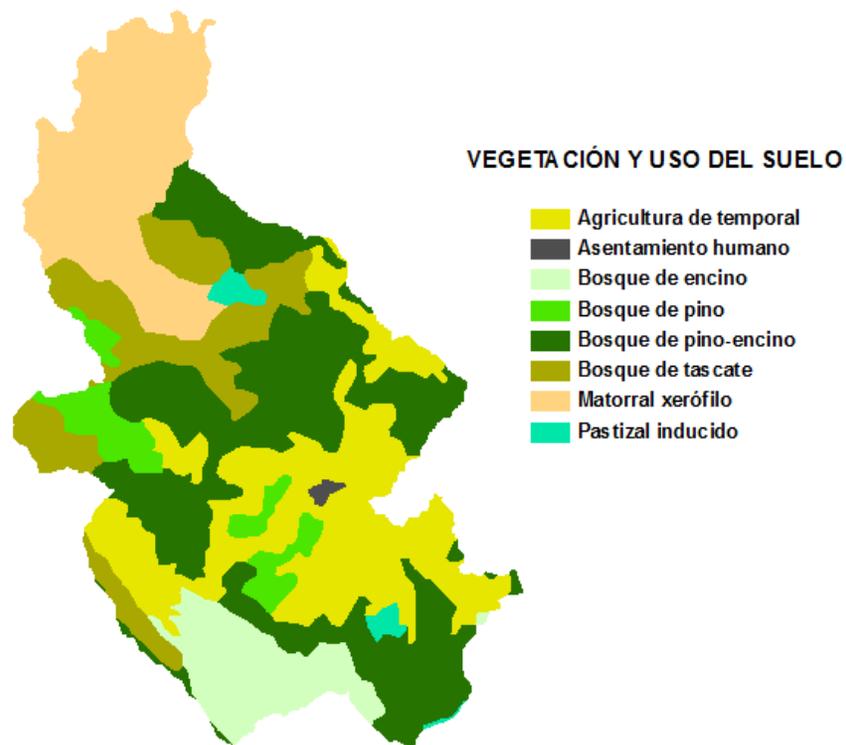


Figura 11. Vegetación y Uso del Suelo en la región de San Joaquín (Palacio et al., 2000).

V. MATERIALES Y MÉTODO

La metodología de la investigación muestra cada una de las etapas elaboradas con la finalidad de cumplir con los objetivos planteados (Figura 12). La investigación consistió en establecer los niveles de mercurio total en los sistemas terrestres para conocer el grado de exposición en el medio ambiente. Posteriormente, la caracterización de las propiedades físico-químicas del sistema terrestre (terceros, suelos, sedimentos) para integrar y vincular sus propiedades en relación con los contenidos de mercurio total. Finalmente, la aplicación de modelos geoestadísticos para mapear la distribución de las propiedades de los materiales estudiados en la superficie terrestre.

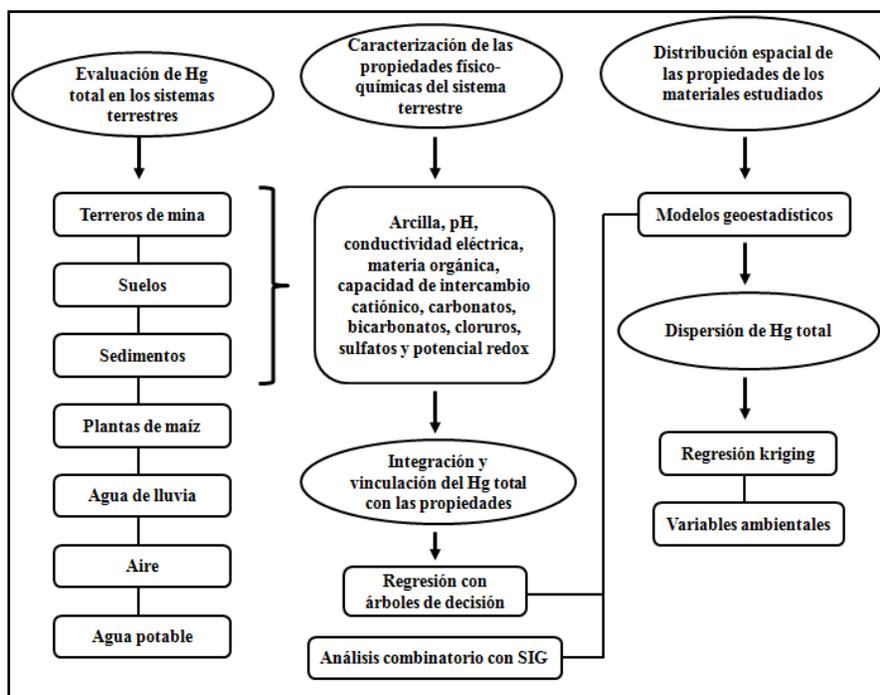


Figura 12. Metodología de la investigación.

Área de estudio

La delimitación del área de estudio se realizó mediante el criterio de cuenca hidrológica (Figura 13); las características de geología, relieve, edáficas, clima y vegetación, también fueron consideradas. Es un marco de referencia para la selección de los sitios de muestreo (Figura 14, 15 y 16).

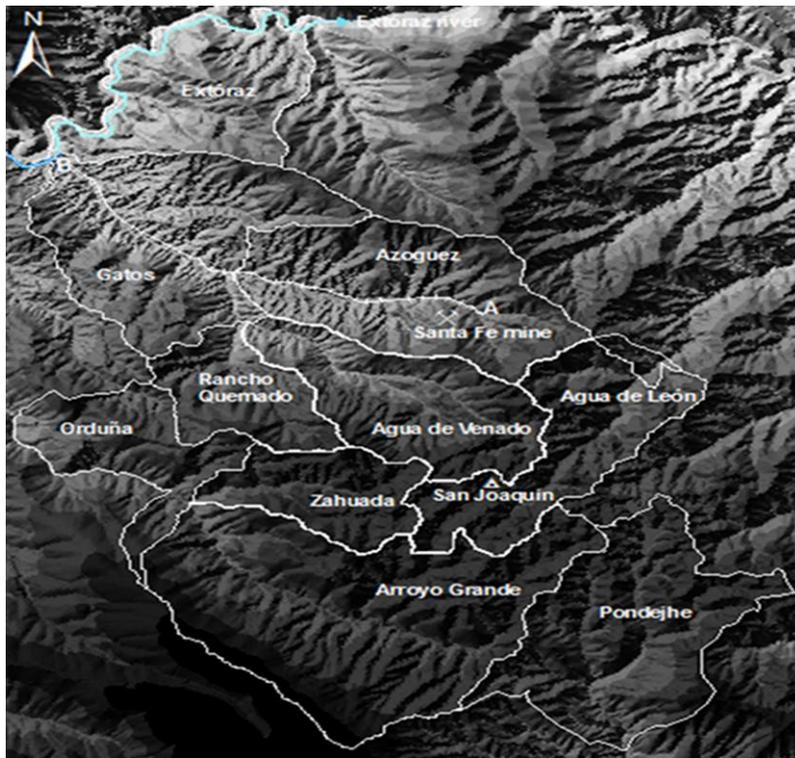


Figura 13. Microcuencas en la región de San Joaquín. El arroyo Azogues de su origen (A) hasta su desembocadura con el río Extóraz (B).

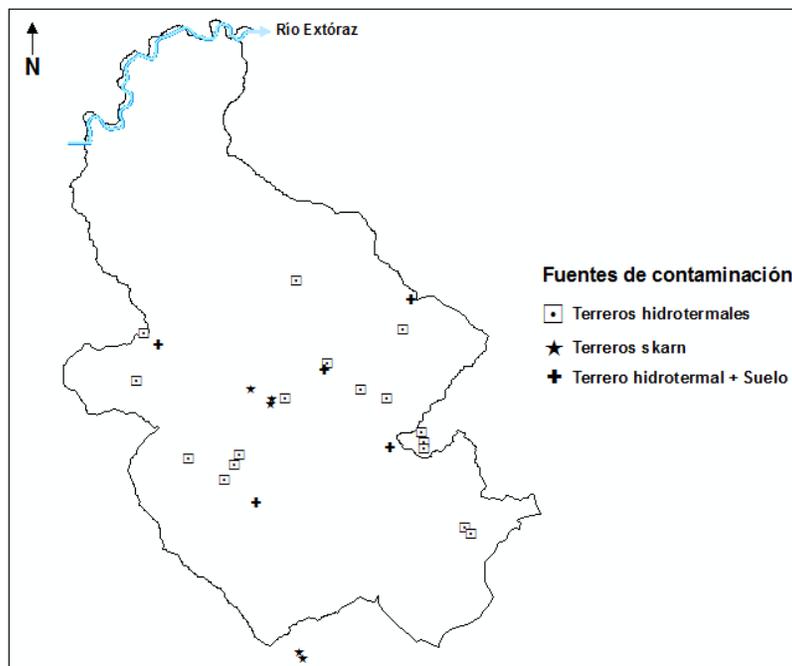


Figura 14. Fuentes de contaminación: terreros hidrotermales, terreros skarn y terrero + suelo.

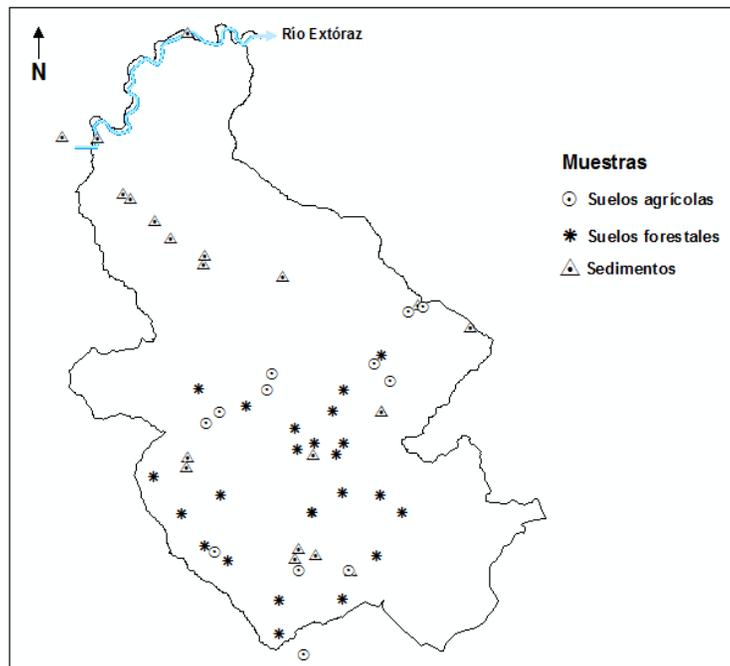


Figura 15. Muestras de suelos agrícolas, suelos forestales y sedimentos.

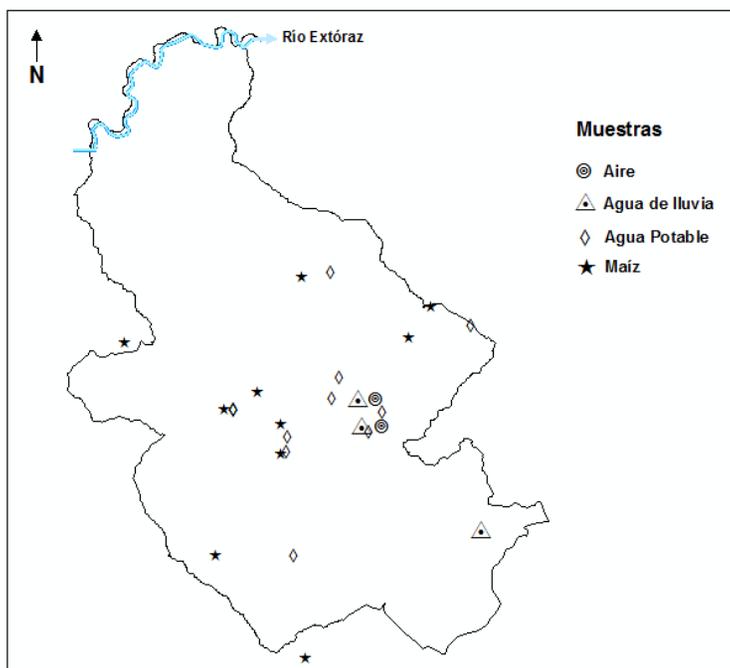


Figura 16. Muestras de aire, agua de lluvia, agua potable y plantas de maíz.

Mercurio en terreros de mina, suelos y sedimentos

La información cartográfica del Servicio Geológico Minero (1998) y la del Consejo de Recursos Minerales (1992) se emplearon para la ubicación de las minas más representativas. Los terreros fueron muestreados en minas tipo hidrotermal y skarn, aunque prevalecen los hidrotermales en la región de estudio. El muestreo de suelos se hizo en función a los dos usos de la tierra predominantes en la región, el área forestal que ocupa el 56% de la superficie y la agrícola, el 24%. Se seleccionó el cauce del arroyo Azogues y se muestreó desde su origen hasta su desembocadura con el río Extóraz, para conocer el transporte del contaminante desde la fuente de contaminación (mina Santa Fe); también se muestrearon otros arroyos y pequeñas terrazas aluviales cercanas a minas.

Cada sitio de muestreo de suelos y terreros representa una muestra de cinco submuestras a distancias de 50 m cada una, y una profundidad de 0-25 cm. Esta profundidad de muestreo suele ser representativa de la capa superficial con motivo de la variación que pueden tener los contaminantes por procesos químicos y biológicos (oxidación, evaporación, degradación biológica). Cinco muestras de sedimentos fueron colectados en un segmento de 100 m, obteniendo una sola muestra representativa del segmento a lo largo de los arroyos y pequeñas terrazas aluviales. De cada sitio de muestreo se colectó 1 kg de muestra con la ayuda de una pala y se colocaron en bolsas de plástico etiquetadas. El transporte de las muestras se hicieron en hieleras y transportadas en frío hasta el laboratorio. En total se colectaron 18 muestras de terrero hidrotermal, 5 de terrero skarn, 5 de terrero hidrotermal + suelo (con la finalidad de saber el grado de incorporación del terrero en el suelo), 13 de suelo agrícola, 26 de suelo forestal y 27 de sedimentos.

Todas estas muestras se secaron a temperatura ambiente y se tamizaron en malla 10 (2mm). Una parte de la muestra fue molida con un mortero para obtener una muestra homogénea y fina. De cada muestra se pesó 0.1 g por triplicado y se colocaron en el analizador avanzado de mercurio AMA-254 de medición directa, emplea la técnica de incineración generando vapor de mercurio. Se trata de un espectrómetro de absorción atómica para la determinación de mercurio en muestras sólidas o líquidas sin tratamientos

previos. El límite de detección del equipo es 0.01 ng en el caso de la muestra de 0.1 g (0.1 ppb). La solución patrón de mercurio fue una solución monoelemental de BDH, grado espectro. La calibración del equipo se hizo con estándares de MOSTAR Hungarian stream sediment standard, Slovakian reference material (ISE 982) y WEPAL monitor simple (ISE 921). Los parámetros de medición fueron: longitud de onda 253.65 nm, detector diodo de silicio UV, gas portador oxígeno, presión de entrada 200-250 kpa, velocidad de flujo 200 ml/min, tiempo de análisis 5 minutos (Bartha y Varga-Barna, 2002).

Mercurio en la planta de maíz

Como en cualquier parte del país, la población de San Joaquín consume maíz como alimento básico, cultivándolo en sus parcelas agrícolas de temporal. En cinco parcelas aledañas a las minas se colectaron plantas de maíz, al igual que en otras nueve parcelas pero alejadas de la fuente de contaminación, considerando a estas muestras como referencia. Se utilizó una pala para extraer la planta del suelo, posteriormente las plantas fueron separadas por estructura en raíz, tallo, hoja y mazorca, colocándolas en bolsas de papel etiquetadas previamente. El muestreo de plantas de maíz se hizo en tres períodos distintos, octubre 2006, noviembre 2007 y 2010, obteniéndose 15 muestras de raíz, 17 de tallo, 11 de hoja y 18 de grano.

En laboratorio, cada estructura se lavó con HNO₃ diluido al 10%, enjuagadas con agua desionizada y secadas a temperatura ambiente (22°-25°C). El material vegetal fue molido y tamizado hasta obtener un tamaño de partícula debajo de 0.13 mm. Se pesó 0.1 g y se adicionó 5 ml de HNO₃ concentrado para la digestión mediante un horno de microondas MARSPRESS. A la digestión se le agregaron gotas de HCl concentrado y se aforó a 200 ml con agua desionizada 18.2 µS/cm. Se mantuvieron a 4°C hasta su medición.

La cuantificación de mercurio total se realizó por espectrometría de masas acoplada a plasma por inducción (ICP-MS) equipo Thermo Series X2. El límite de detección del equipo es 0.005 µg/l. Se utilizó la solución de referencia para ICP –MS, 10 mg/l Hg. Los

parámetros de medición fueron: potencia 1.4 Kw, flujo de plasma 17 l/min, flujo gas auxiliar 1.65 l/min y flujo de aire 0.99 l/min.

Mercurio en el agua de lluvia

Las microcuencas Agua de Venado, Agua de León y Pondejhe fueron elegidas para la instalación de colectores de agua de lluvia debido a que pertenecen a microcuencas diferentes con corrientes atmosféricas diferentes, número de minas diferentes y porque presentan características orográficas distintas. En la microcuenca Agua de Venado se instaló el colector en el sitio arqueológico denominado Ranas, en la microcuenca Agua de León se colocó el colector en la cabecera municipal de San Joaquín, mientras que en la microcuenca Pondejhe se situó el colector en el sitio arqueológico denominado Toluquilla, permitiendo la seguridad de los equipos instalados. La ubicación geográfica de los sitios de muestreo permite que los campos de viento obedezcan en gran medida a una abertura orográfica casi libre de obstáculos en la región nororiental. También se recabó información de una estación meteorológica con el fin de determinar la predominancia de la dirección de vientos.

Los colectores se ubicaron a una altura de 1.5 m de la superficie del suelo para prevenir contaminación por salpicadura. Las muestras de agua de lluvia fueron compuestas, cada muestra incluye todos los eventos de un mes. Se colectaron 24 muestras de diciembre 2009 a junio de 2010. Las muestras de lluvia se filtraron a través de una membrana de policarbonato de 0.4 μm de poro, usando un sistema de filtración magnético (Gelman de 47-mm). El filtrado se acidificó a un $\text{pH} = 1.8$ con HNO_3 0.016N y 60 ml de la muestra que se transfirió a botellas de polietileno de alta densidad, obteniéndose la fracción soluble. La fracción insoluble es la parte que queda en los filtros utilizados para el proceso de filtración de la fracción soluble. Estos filtros se sometieron a digestión ácida, adicionando 15 ml de HNO_3 3M con un tiempo de digestión de 45 min, en horno de microondas MARS PRESS. Las muestras digeridas se filtraron y aforaron a 25 ml con agua desionizada, obteniendo una acidez final del HNO_3 de 0.45N. Ambas fracciones (solubles e insolubles) se mantuvieron en refrigeración a 4°C hasta su cuantificación.

La concentración de mercurio total se determinó por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), con el equipo Varian 710-ES Axial. El límite de detección del equipo es 1 µg/l. Se utilizó la solución de referencia ICP-200.7-6 solución B, mencionada en el método de la EPA 200.7. Los parámetros de medición fueron: longitud de onda 253.65 nm, potencia 1.2 Kw, flujo de plasma 16.5 l/min, flujo de gas auxiliar 1.5 l/min, presión del plasma 200 psi, presión del gas argón a 100 lb/pul².

Mercurio en agua potable

En nueve poblaciones del municipio de San Joaquín se muestreó agua potable de pozos. De los pozos se bombea el agua potable a contenedores de concreto ubicados en la superficie del terreno. Los contenedores presentan accesos al agua acumulada, extrayéndose las muestras mediante la inmersión de las botellas de Nalgene limpias y descontaminadas. El monitoreo se hizo en época de secas (marzo, 2007) y al final de la época de lluvias (noviembre, 2007) para conocer si hay variaciones en los contenidos de mercurio total derivada de la época de lluvias. En cada población se colectó una muestra en época de secas y de lluvias, obteniendo 18 muestras en total. La preservación de las muestras se hizo con ácido nítrico INSTRA y en refrigeración a 4°C hasta su medición. La cuantificación de mercurio total se realizó por espectrometría de masas acoplada a plasma por inducción (ICP-MS) equipo Thermo Series X2.

Mercurio en aire

Las concentraciones de mercurio atmosférico (mercurio elemental en fase vapor) se midieron en 2 sitios de muestreo; el primero se estableció dentro de la comunidad de San Joaquín haciéndose mediciones de manera continua durante 17 días (marzo 2011); mientras que, el segundo sitio se ubicó en una casa dentro de la microcuenca de Agua de Venado con mediciones durante 21 días (abril-mayo 2011). Estos meses de medición servirán para tener una idea del mercurio volátil que proviene de los terrenos enriquecidos con mercurio.

El equipo TEKTRAN modelo 2537A es un espectrómetro de fluorescencia atómica que determina el contenido de vapor de mercurio en aire de forma directa. La colocación de los embudos donde el equipo extrae muestras de aire se colocaron a una altura de 1.5 m del techo de las casas con dirección contraria al viento. El límite de detección del equipo es 0.2 ng/m³. La calibración se realizó con una inyección manual de aire permeado de vapor de mercurio, utilizando la unidad de calibración 2505 de vapor de mercurio (Tekran Inc., Toronto, Ontario). Los parámetros de medición fueron: volumen de muestra 7.5 l, la velocidad de flujo 1.5 l/min, gas argón de 99.996%, tiempo de medición cada 5 minutos.

Análisis estadístico descriptivo del mercurio en los sistemas terrestres

Se realizaron análisis estadísticos descriptivos del contenido de mercurio total en los componentes de terreros, suelos, sedimentos, plantas de maíz, agua de lluvia y aire. Este análisis permite determinar el alcance de la contaminación de mercurio en cada componente ambiental, así como detectar los umbrales máximos y mínimos de mercurio. Para un mejor entendimiento de la distribución del mercurio en cada componente se elaboraron gráficas de caja y bigotes. Estos análisis fueron elaborados con el programa STATISTICA Versión 10.

Propiedades físico-químicas

Las determinaciones físico-químicas fueron las siguientes: la textura se determinó por el método de Bouyoucos, el pH en agua (relación suelo-agua 1:2) y en el extracto de saturación se determinaron con un potenciómetro BECKMAN, la conductividad eléctrica se midió con un conductímetro CORNING, la materia orgánica se realizó por el método de Walkley y Black, el potencial redox se midió con un equipo ORP Meter RE300, la capacidad de intercambio catiónico se cuantificó con el método de versenato. Se prepararon pastas de saturación para la obtención de extractos y hacer el evaluó de carbonatos, bicarbonatos y cloruros mediante titulación volumétrica, y los sulfatos mediante colorimetría. Se colocaron blancos con agua destilada cada siete muestras para comprobar que los materiales utilizados no presentaban interferencias en los análisis de los mismos,

para detectar algún error en el procedimiento del análisis y para corroborar el buen funcionamiento de los equipos. Los procedimientos de laboratorio fueron los establecidos en la Norma Oficial Mexicana-021-RECNAT, 2000.

Regresión con árboles de decisión

El método empleado fue el CART (árboles de regresión y clasificación). El proceso puede esquematizarse en 4 etapas: a) construcción del árbol, b) parada del proceso de crecimiento del árbol, c) el podado del árbol haciéndolo más sencillo y dejando sólo los nodos más importantes y, por último, d) selección del árbol óptimo con capacidad de generalización (Breiman, 1984).

La construcción del árbol comienza en el nodo raíz, que incluye todos los registros de la base de datos. A partir de este nodo, el programa debe buscar la variable más adecuada para partirlo en 2 nodos. Para elegir la mejor variable debe utilizarse una medida de pureza en la valoración de los 2 nodos posibles (la variable que consigue una mayor pureza se convierte en la utilizada en primer lugar, y así sucesivamente). Debe buscarse una función de partición que asegure la máxima pureza en los nodos. La función de partición en este estudio fue la Entropía Cruzada o Devianza, que es equivalente a la suma de cuadrados de los errores y está dada por el negativo del doble del logaritmo de la función de verosimilitud.

En el proceso sucesivo de construcción y crecimiento del árbol se debe asignar una clase a cada nodo por medio de una función de asignación, en la que se tiene en cuenta la probabilidad a priori asignada a cada clase. El crecimiento de un árbol continúa hasta que se produce cualquiera de estas 3 posibilidades: sólo hay una observación en cada nodo hoja, todas las observaciones tienen la misma probabilidad asignada en los nodo hoja (es imposible determinar el criterio de máxima pureza), ó se ha fijado un límite externo de la profundidad del crecimiento del árbol (número de niveles máximo).

El árbol complejo que se ha creado debe simplificarse para que alcance la capacidad de generalización, por lo cual se necesita utilizar un método de podado de árbol. La opción parámetro de complejidad se empleó para el podado del árbol con un valor de 0.01; es decir, la reducción en la Devianza del nodo terminal debe ser menor del 1% de la devianza inicial.

El mejor árbol será el que consigue menor error en el ajuste de los registros utilizados en su proceso de análisis. El método más común se denomina validación cruzada (implementado en los programas de mayor utilización). La validación cruzada es un método de remuestreo que aprovecha el total de la información disponible en la base de datos sin prescindir de una parte de sus registros. El software empleado para elaborar el árbol de decisión fue el R versión 2.11.1 (R Development Core Team, 2010).

Modelos geoestadísticos

Los mapas de las propiedades físico-químicas en la zona de estudio se elaboraron con los análisis de los terreros de mina, suelos y sedimentos. El diseño de muestreo fue al azar debido a la complejidad del relieve abrupto y accidentado, a las pocas vías de comunicación (caminos), y a los atributos específicos como minas más representativas y a la distribución de suelos agrícolas, suelos forestales y sedimentos. El área de muestreo comprende aproximadamente 100 km², teniendo un total de 102 muestras debido a que se consideraron 5 muestras de suelos prehispánicos y 3 muestras de vegetación secundaria; esto representa aproximadamente una muestra por cada km², por lo cual se consideró pertinente para la elaboración del kriging.

La geoestadística estudia las variables numéricas distribuidas en el espacio con la finalidad de identificar una estructura particular en su distribución (Díaz-Viera, 2002). La primera etapa consistió en el análisis exploratorio de datos con el propósito de identificar variabilidad, forma y observaciones extremas (Hoaglin et al., 1983). Los histogramas y la kurtosis se emplearon para conocer si las variables presentaban distribución normal. La transformación logarítmica fue necesaria en la mayoría de las variables con el propósito de

normalizarlas. Se utilizaron diagramas de caja y bigotes para detectar observaciones extremas con la finalidad de excluirlas de la base de datos.

La segunda etapa se basó en el análisis de la variación espacial mediante la construcción del variograma experimental, variograma teórico y su validación de ajuste (ampliamente descritos en Goovaerts, 1998). El variograma experimental se realizó con los valores de las variables determinadas sobre la unidad de muestreo; en el variograma teórico se buscó el mejor ajuste entre los modelos de semivariogramas (esférico, exponencial, lineal, logarítmico y gaussiano); la validación cruzada se utilizó para la validación de ajuste del variograma teórico.

La tercera etapa fue la elaboración del kriging, este interpolador genera los resultados más próximos a las observaciones reales (Webster y Oliver, 2001). Los errores estándar se emplearon para seleccionar el mejor kriging (ordinario, simple ó universal) y para testar la precisión del kriging como técnica de interpolación. El análisis geoestadístico se realizó con el software R versión 2.11.1 (R Development Core Team, 2010).

Análisis combinatorio con sistemas de información geográfica

Los mapas ó coberturas de las distintas variables elaboradas con el análisis geoestadístico se utilizaron para el análisis combinatorio (Figura 17). El uso de software para interpretar los resultados de árboles de decisión se convierten en herramientas útiles (Chiu, 2011). Se aplicó el módulo matemático “combinatorial” de la herramienta “spatial analyst tool” del software ArcGIS 10 para el agrupamiento de las variables y la obtención del mapa final.

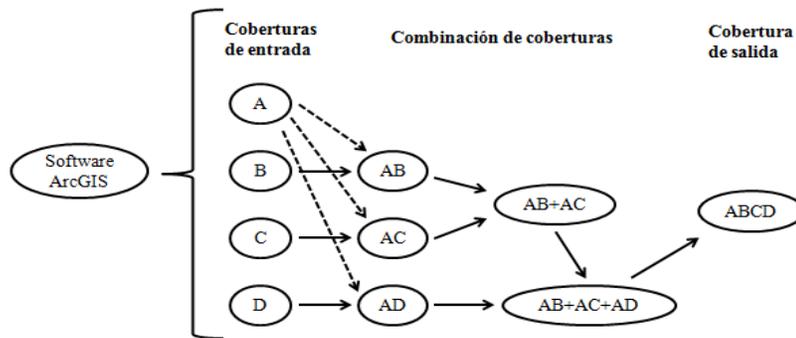


Figura 17. Procedimiento del análisis combinatorio en sistemas de información geográfica.

VARIABLES AMBIENTALES

El uso de variables ambientales como parámetros de superficie del terreno, imágenes de sensores remotos o mapas temáticos en un modelo de predicción, incrementa proporcionalmente su capacidad predictiva (Hengl et al., 2007). Se seleccionaron algunas variables ambientales con influencia potencial sobre la dispersión del mercurio en el sistema terrestre, con la finalidad de utilizarlas en el modelo de regresión-kriging. Las variables de la superficie del terreno fueron la altitud, la pendiente, el aspecto de la pendiente y el índice de humedad topográfico. Estas variables se obtuvieron a partir del modelo de elevación digital a escala 1:50,000 y se calcularon con los algoritmos implementados en el software SAGA-GIS (System for Automated Geoscientific Analyses). El índice de vegetación de diferencia normalizada (NDVI) se utilizó como un estimador de la variabilidad espacial de la biomasa vegetal. Esta variable se obtuvo a partir de la escena de Landsat 4-5 TM de 2009 y calculada con la siguiente expresión: $NDVI = [(A - B) / (A + B)]$, donde A es la reflectividad de la celda i en la banda del infrarrojo cercano (banda 4 del sensor ETM+) y B es la reflectividad de la celda i en la banda del rojo (banda 3 del sensor ETM+), para esta operación se utilizó el software Quantum GIS (Open Source Geographic Information System).

Regresión kriging

Los sitios de muestreo fueron georeferenciados y se les asignó su respectiva concentración de mercurio total. La base de datos de las variables ambientales fue guardada en formato ASCII. La transformación logarítmica de los datos de mercurio fue necesaria para normalizar su distribución. Las relaciones del mercurio total con las variables ambientales y la regresión kriging se realizó con el software R versión 2.11.1 (R Development Core Team, 2010). Se utilizó la metodología de Hengl (2009) para desarrollar la regresión kriging en el software R (Cuadro 2).

Cuadro 2. Procedimiento para realizar la regresión kriging en el software R.

```
#Cargar librería
library(sp)
library(lattice)
library(rgdal)
library(gstat)

#Puntos de muestreo
hg<- read.csv("H:/Variables ambientales/hgp.csv")
str(hg)
#Convertir a estructura SpatialPointsDataFrame
hg.coor=hg
coordinates(hg.coor)=~x+y
str(hg.coor)

#Cargar variables ambientales
va=readGDAL("H:/Variables ambientales/Capas utm/mde.asc")
va$slope=readGDAL("H:/Variables ambientales/Capas utm/slope.asc")$band1
va$aspect=readGDAL("H:/Variables ambientales/Capas utm/aspect.asc")$band1
va$iht=readGDAL("H:/Variables ambientales/Capas utm/IHT.asc")$band1
va$ndvi=readGDAL("H:/Variables ambientales/Capas utm/ndvi2.asc")$band1
str(va)

#Graficar todas las coberturas
spplot(va, scales=list(draw=T), sp.layout=list("sp.points", hg.coor, pch="+"))
#Crear hoja de datos de las variables ambientales
va.ov = overlay(va,hg.coor)
str(va.ov@data)

#Copiar valores de variables
hg$band1 =va.ov$band1
hg$slope =va.ov$slope
hg$aspect =va.ov$aspect
hg$iht =va.ov$iht
hg$ndvi =va.ov$ndvi

#Regresión
#prueba de normalidad
shapiro.test(hg$Hg)#no-normal
shapiro.test(log(hg$Hg))#normal
```

Cuadro 2. Continuación.

```
#Regresión de Hg con variables ambientales
lm.hg <- lm(log(Hg)~band1+slope+aspect+iht+ndvi,hg)
summary(lm.hg)

#Crear variograma experimental de Hg
hg.svar=variogram(log(Hg)~1,hg.coor)
plot(hg.svar)
#Ajustar variograma de Hg
null.vgm <- vgm(var(hg.coor$Hg), "Sph", sqrt(areaSpatialGrid(va))/4, nugget=0)#parametros iniciales
hg.vgm=fit.variogram(hg.svar,model=null.vgm)
#Crear variograma experimental de residuales
hg.rsvar=variogram(residuals(lm.hg)~1,va.ov)
#Ajustar variograma de residuales
hg.rvgm=fit.variogram(hg.rsvar,model=null.vgm)

#Graficar variogramas
hg.vgm.plt=plot(hg.svar,hg.vgm,pch="+",pl=T,col="black",main="log(Hg)")
hg.rvgm.plt=plot(hg.rsvar,hg.rvgm,pc="+",pl=F,col="black",main="residuales")
hg.rvgm.plt$x.limits <- hg.vgm.plt$x.limits
hg.rvgm.plt$y.limits <- hg.vgm.plt$y.limits
print(hg.vgm.plt, split=c(1,1,2,1), more=TRUE)
print(hg.rvgm.plt, split=c(2,1,2,1), more=FALSE)

#Predicción espacial con RK
hg.coor2=hg
coordinates(hg.coor2)=~x+y
proj4string(hg.coor2)=va@proj4string
#krige
hg.rk=krige(log(Hg)~band1+slope+aspect+iht+ndvi,hg.coor2,va,hg.rvgm)
#grafica
spplot(hg.rk)

#Transformación
hg.rk$Hg=exp(hg.rk$var1.pred)
#grafica
spplot(hg.rk["Hg"])

#Exportar
rk.hg=hg.rk["Hg"]#dispersion de mercurio
writeGDAL(rk.hg,"H:/Variables ambientales/rkhg2.tif",drivername="GTiff",options=NULL)

##Gráficas##
scatter.smooth(hg$band1,log(hg$Hg),span=18/19,ylab="Log(Hg)",xlab="Elevación")
scatter.smooth(hg$aspect,log(hg$Hg),span=18/19,ylab="Log(Hg)",xlab="Aspecto")
scatter.smooth(hg$slope,log(hg$Hg),span=18/19,ylab="Log(Hg)",xlab="Pendiente")
scatter.smooth(hg$iht,log(hg$Hg),span=18/19,ylab="Log(Hg)",xlab="Indice de humedad topográfica")
scatter.smooth(hg$ndvi,log(hg$Hg),span=18/19,ylab="Log(Hg)",xlab="Indice de vegetación")
```

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a) Mercurio total en los sistemas terrestres (aire-suelo-planta-agua) en la región minera de San Joaquín, Querétaro.

El mercurio presenta interacciones constantes de flujos del elemento entre los distintos compartimentos ambientales (atmosférico, terrestre, acuático, biótico), ocasionando su movilización, aspecto que influye en la calidad del ambiente y en la salud de los seres humanos; mientras que, el grado de toxicidad está en función de la especie química de mercurio que se encuentre en cada compartimento.

Los contenidos de mercurio total en la región minera de San Joaquín, Qro., México, se presentan en la Figura 18. Este esquema muestra la dinámica de inserción del mercurio en los distintos componentes. Las concentraciones de mercurio en cada componente cambian sustancialmente; puede observarse que la mayor fuente de contaminación del mercurio se encuentra en los terreros de mina, relacionados con el procesamiento deficiente del cinabrio. Estos terreros están expuestos a las condiciones climáticas y a la erosión eólica e hídrica, transportando sus partículas tanto a la atmósfera como a los sistemas terrestres. Esto repercute en el nivel de las concentraciones de mercurio que se presenta tanto en el agua de lluvia como en los suelos forestales, agrícolas y sedimentos.

La presencia de cultivos, en especial el maíz, cerca de las bocaminas es muy recurrente, por consiguiente, está expuesta la planta al mercurio, acumulándose en las diferentes estructuras (raíz, tallo, hoja y grano). El mercurio en el agua potable es una vía directa al ser humano, el consumo constante podría tener alguna repercusión a largo plazo (WHO-IPCS, 2004; Cabrera-Vique et al., 2007). En este documento, se examinan las causas de la distribución del mercurio en la región de estudio y se comparan las concentraciones obtenidas con otras reportadas en otros distritos mineros, considerados como sitios muy contaminados por mercurio (Cuadro 3).

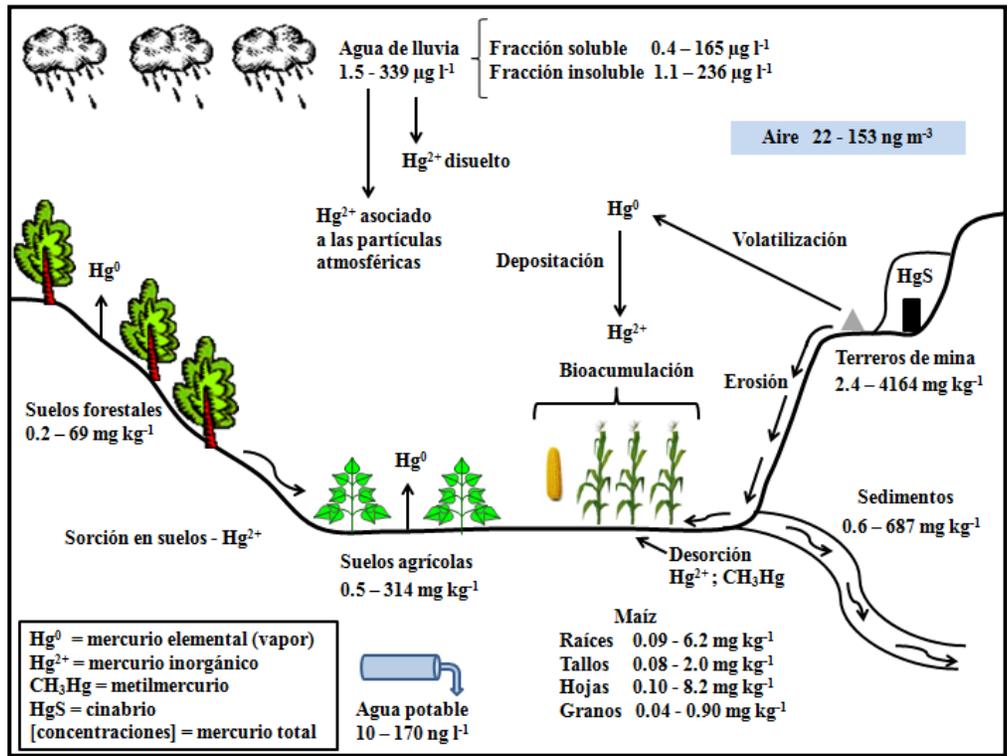


Figura 18. Distribución del contenido de mercurio total en el ambiente de la región minera de San Joaquín, Querétaro, México.

Cuadro 3. Mercurio total en los componentes de zonas mineras altamente reconocidas por su producción de mercurio.

Componente	Ubicación	Mercurio total	Referencias
Terrerros de mina	Almadén, España	160 - 34000 mg kg ⁻¹	Higuera et al. (2003)
	Idrija, Slovenia	42.6 - 1640 mg kg ⁻¹	Biestler et al. (1999)
	Wuchuan, Guizhou, China	5.7 - 4400 mg kg ⁻¹	Qiu et al. (2005, 2006)
	San Joaquin, Qro., Mexico	2.4 - 4164 mg kg ⁻¹	Este estudio.
Suelos	Almadén, España	6.0 - 8889 mg kg ⁻¹	Higuera et al. (2003)
	Idrija, Slovenia	0.39 - 2759 mg kg ⁻¹	Gnamus et al. (2000)
	Wuchuan, Guizhou, China	0.33 - 790 mg kg ⁻¹	Qiu et al. (2005, 2006)
	San Joaquin, Qro., Mexico	0.2 - 314 mg kg ⁻¹	Este estudio.
Sedimentos de arroyos	Almadén, España	0.5 - 16000 mg kg ⁻¹	Higuera et al. (2006)
	Idrija, Slovenia	5.0 - 1000 mg kg ⁻¹	Gosar et al. (1997)
	Wanshan, Guizhou, China	1.1 - 480 mg kg ⁻¹	Lin et al. (2010)
	San Joaquin, Qro., Mexico	0.6 - 687 mg kg ⁻¹	Este estudio.
Maiz	Tongren, Guizhou, China	0.41 mg kg ⁻¹ (grain)	He et al. (1998)
	Tongren, Guizhou, China	1.58 mg kg ⁻¹ (leaf)	He et al. (1998)
	Wuchuan, Guizhou, China	0.026 - 0.56 mg kg ⁻¹	Qiu et al. (2006)
	San Joaquin, Qro., Mexico	0.04 - 8.2 mg kg ⁻¹	Este estudio.
Agua de lluvia	Idrija, Slovenia	3.15 - 24.4 ng l ⁻¹	Kocman et al. (2011)
	Wujiang, Guizhou, China	0.19 - 36 ng l ⁻¹	Guo et al. (2008)
	San Joaquin, Qro., Mexico	1.5 - 339 µg l ⁻¹	Este estudio.
Aire	Almadén, España	100 - 14000 ng m ⁻³	Higuera et al. (2006)
	Idrija, Slovenia	<10 - 5000 ng m ⁻³	Kocman et al. (2011)
	Wanshan, Guizhou, China	17.8 - 1101.8 ng m ⁻³	Wang et al. (2007)
	San Joaquin, Qro., Mexico	22 - 153 ng m ⁻³	Este estudio (mediciones en la comunidad)
Corrientes de agua	Almadén, Spain	7.6 - 20300 ng l ⁻¹	Berzas Nevado et al. (2003)
	Idrija, Slovenia	2.8 - 322 ng l ⁻¹	Horvat et al. (2002)
	Wuchuan, Guizhou, China	22 - 360 ng l ⁻¹	Qiu et al. (2006)
	San Joaquin, Qro., Mexico	10 - 170 ng l ⁻¹	Este estudio (agua potable)

Mercurio total en terreros de minas

Los terreros hidrotermales presentaron contenidos de mercurio total en un rango de 2.4 a 4164 mg kg⁻¹. Puede observarse que los límites son muy amplios; sin embargo, la mayor parte de las concentraciones se ubican dentro de la mediana (233 mg kg⁻¹), siendo el límite superior un valor extremo en la región. Como era de esperarse, los terreros tipo skarn presentaron menor concentración de mercurio que los hidrotermales, ya que presentan concentraciones desde 3.7 a 25.6 mg kg⁻¹. Con el transcurso del tiempo, los terreros se van mezclando con el suelo; este tipo de materiales mostraron altos contenidos de mercurio total desde 14.6 a 1448 mg kg⁻¹ (Figura 19). Estas cantidades de mercurio podría deberse al proceso ineficiente e incompleto de la retorta del cinabrio, a la posible re-absorción de mercurio y a la exposición directa de la chimenea durante varios años (Biester et al., 1999; Navarro et al., 2009).

La NOM-157 (2009) está relacionada con los residuos mineros y señala para mercurio un límite máximo permitido de 4 mg/kg en base seca, esto significa que el 89% de las muestras de terreros se ubican por arriba de este límite. No obstante, considerando la NOM-147 (2004), se observa que el 37% de las muestras de terrero analizadas presentaron concentraciones de mercurio superiores al límite permitido para uso industrial (310 mg/kg). La concentración de mercurio en terreros le confiere a la región de San Joaquín un alto nivel de contaminación por este elemento. En esta región, existen grandes cantidades de terreros a cielo abierto ubicados en las áreas circundantes de las minas abandonadas, convirtiéndose en una seria amenaza para las aguas subterráneas, debido a que los terreros de mina a través de los años están liberando en sus lixiviados cantidades significativas de mercurio soluble reactivo (Gray et al., 2004; Li et al., 2008).

La concentración más alta de mercurio total (4164 mg kg⁻¹) fue semejante a las reportadas por Qiu et al. (2005) y Horvat et al. (2003) en el distrito minero de Guizhou, China (4400 mg kg⁻¹), pero siendo menor a la de Almadén, España (34,000 mg kg⁻¹) considerado uno de los sitios más contaminados en la Tierra (Higueras et al., 2003).

	Hg (mg kg ⁻¹)		
	Terrero Hidrotermal	Terrero skarn	Terrero hidrotermal + suelo
N	18	5	5
Mínimo	2.4	3.7	14.6
Máximo	4164	25.6	1448
Media	721	13	488
Mediana	233	12	346
Desviación estándar	1162	8.2	554

N = Número de muestras.

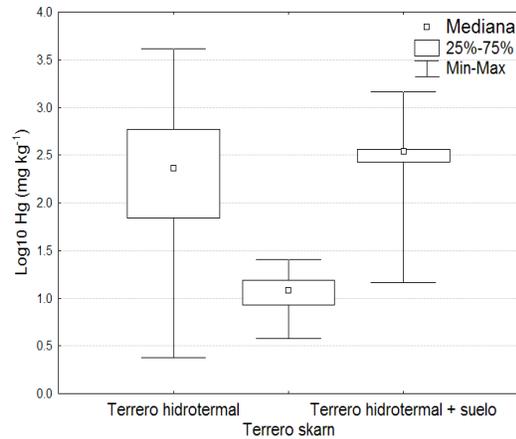


Figura 19. Diagrama y estadística descriptiva del contenido de mercurio en los terreros de minas.

Mercurio total en dos usos del suelo y en sedimentos

La concentración de mercurio total en suelos agrícolas se distribuye en un amplio rango que va desde 0.5 a 314 mg kg⁻¹ (Figura 20), donde el valor más alto registrado claramente indica una gran incorporación de mercurio a los suelos del área de estudio. De acuerdo a la NOM-147 (2004), el 46% de las muestras de suelo analizadas presentaron concentraciones de mercurio superiores al límite máximo establecido para uso agrícola (23 mg kg⁻¹).

Los resultados muestran que las variaciones en el contenido de mercurio en suelos forestales es menor que los rangos máximos encontrados para los suelos agrícolas. Esto puede deberse de alguna manera a que los procesos edáficos están interviniendo, ya sea favoreciendo la sorción del mercurio o evitando su volatilización y/o transformación. La acumulación de mercurio en suelos forestales se le atribuye al contenido de materia orgánica presente en el horizonte orgánico (Lacerda et al., 2004; Ettler et al., 2007); esto significa que entre mayor sea el contenido de materia orgánica, el suelo tendrá mayor capacidad de retención de mercurio.

El relieve en la región de estudio podría ser un factor importante en la distribución del mercurio, ya que las áreas forestales se encuentran en pendientes >15°, que las hace mayormente susceptibles a procesos de erosión, mientras que los suelos agrícolas se

encuentran en las áreas subyacentes a los suelos forestales, por consiguiente, son los receptores del mercurio erosionado en los escurrimientos. Almeida (2005) menciona que la erosión hídrica favorece a la re-movilización del mercurio en la capa superficial del suelo.

Aunado a esto, Hernández-Silva et al., 2009b menciona que la agricultura y la minería pre-hispánica pudieron estar asociadas en sus actividades cotidianas, influyendo en la inserción del mercurio a los suelos agrícolas cercanos a las minas. Los suelos presentaron menores contenidos de mercurio que los de Idrija, Slovenia ($0.39-2759 \text{ mg kg}^{-1}$), Guizhou, China ($0.33-790 \text{ mg kg}^{-1}$) y Almadén, España ($6.0 - 8889 \text{ mg kg}^{-1}$) (Gnamusˇ et al., 2000; Qiu et al., 2005; Horvat et al., 2003; Higuera et al., 2003).

En los sedimentos, las concentraciones de mercurio total variaron de 0.6 a 687 mg kg^{-1} (Figura 20). De acuerdo a los valores obtenidos, el contenido de mercurio en sedimentos tiene un promedio que es casi igual al límite superior de la concentración de mercurio en suelos forestales y ligeramente mayor a la media de los suelos agrícolas. Los sedimentos son un medio de transporte natural de las cargas de mercurio, ocasionando su dispersión hacia la red de drenaje. Varios autores (Hines et al., 2000; Feng y Qiu et al., 2008; Lin et al., 2010) señalan que las concentraciones de mercurio en los sedimentos tienden a disminuir conforme se alejan de la fuente de contaminación, como se demuestra en la Figura 21. El rango de las concentraciones de mercurio total fue semejante a las encontradas en Guizhou China ($1.1-480 \text{ mg kg}^{-1}$), siendo menores a las reportadas en los distritos mineros de Idrija, Slovenia ($5.0-1000 \text{ mg kg}^{-1}$) y Almadén, España ($0.5-16000 \text{ mg kg}^{-1}$). (Gosar et al., 1997; Higuera et al., 2006; Lin et al., 2010).

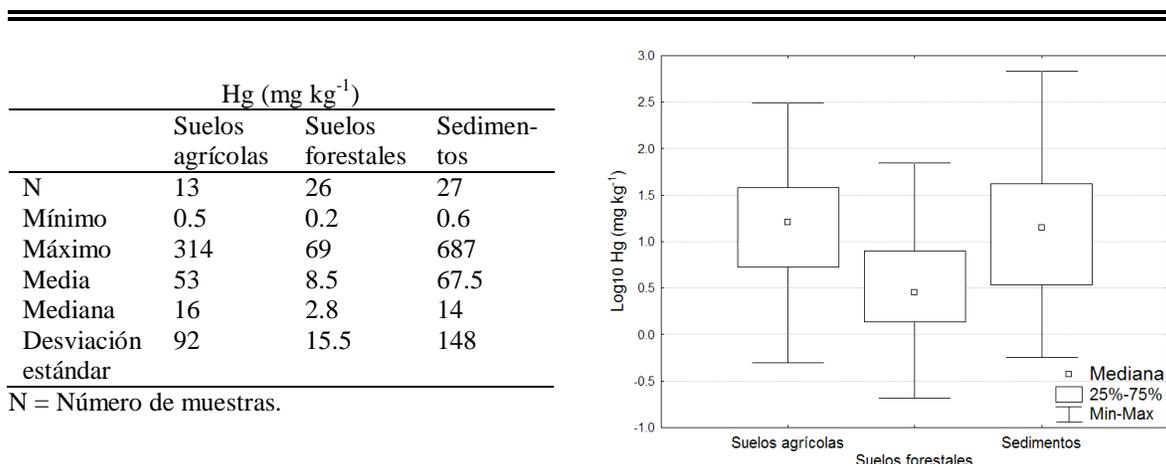


Figura 20. Diagrama y estadística descriptiva del contenido de mercurio en los suelos agrícolas, suelos forestales y sedimentos.

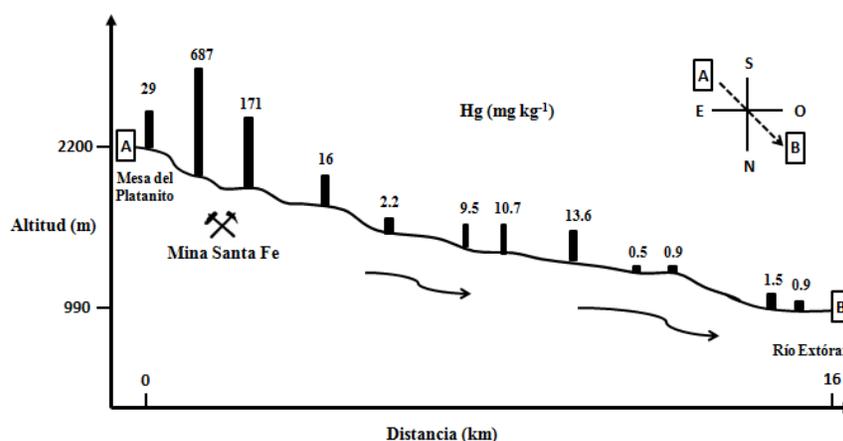


Figura 21. Contenido de mercurio en sedimentos del arroyo Azogues desde su nacimiento (A) hasta su desembocadura con el río Extórax (B).

Mercurio total en el cultivo de maíz

Las concentraciones de mercurio total en las diferentes estructuras de las plantas de maíz se muestran en el Cuadro 4 y Figura 22. Las estructuras de raíz, tallo y hoja cercanas a las minas presentaron mayor concentración de mercurio total que aquéllas que se encuentran más alejadas de las minas, mientras que en el grano de maíz no hubo diferenciación. Las concentraciones máximas en hoja (8.2 mg kg⁻¹) y en grano (0.9 mg kg⁻¹) resultaron mayores que las reportadas por He et al. (1998) siendo en hoja 1.58 mg kg⁻¹ y en grano 0.41 mg kg⁻¹. Las concentraciones de mercurio total encontradas en la planta del maíz fueron mayores que las reportadas por Qiu et al., 2006 en el área minera del noreste

de Guizhou, China ($0.026-0.57 \text{ mg kg}^{-1}$). En general, hubo mayor acumulación de mercurio total en raíces y hojas que en tallos y granos.

Las plantas asimilan mercurio inorgánico y orgánico a través de su sistema radicular y es transportado al follaje (Hanson et al., 1995). Por su parte, Temmerman et al (2009) indican que la absorción de mercurio por las raíces de la planta es proporcional a la concentración de la exposición en el suelo. Stamenkovic and Gustin (2009) sugieren que la absorción del mercurio en el follaje se lleva a cabo a través de los estomas, incrementando su acumulación cuando se elevan las concentraciones atmosféricas de mercurio. Otro mecanismo de absorción ocurre con la disolución del mercurio en el agua, llegándose a incorporar dentro del tejido foliar (Rea et al., 2004). La contaminación atmosférica podría ser la causa de la acumulación de mercurio en la mayoría de las plantas (Patra and Sharma, 2000; Temmerman et al., 2009).

Los contenidos de mercurio más bajos se obtuvieron en el grano, debido a que en la madurez de la planta (al término de la cosecha) la acumulación de mercurio disminuye (Patra and Sharman, 2000). Las concentraciones de mercurio en el grano de maíz fueron de 0.04 a 0.9 mg kg^{-1} , obteniéndose datos mayores a los reportados por la Organización Mundial de la Salud de 0.5 mg kg^{-1} , siendo éste el límite máximo permitido para alimentos contaminados con mercurio y que no deben ser vendidos para consumo humano. En la región de estudio, se utilizan las estructuras de tallo y hoja de la planta de maíz como forraje para el ganado. Sierra et al. (2009) mencionan que la legislación europea establece un límite de mercurio de 0.1 mg kg^{-1} para alimentación animal. En este trabajo se obtuvieron concentraciones superiores a este límite; por ejemplo, para tallo 2.0 mg kg^{-1} y para hoja 8.2 mg kg^{-1} . La bioacumulación de mercurio en el cultivo de maíz podría ser una fuente de ingreso de mercurio a la cadena trófica, mediante el consumo del follaje por el ganado o el grano por el ser humano (Rothenberg et al., 2007).

Los resultados mostraron que las raíces y las hojas fueron más susceptibles a la acumulación de mercurio; en el primero, por la exposición que existe con la concentración de mercurio en los suelos, y el segundo debido al mercurio atmosférico. Sin embargo,

Molina et al. (2006) y Temmerman et al. (2009) señalan que la bioacumulación depende del mecanismo de absorción de cada especie vegetal, lo cual explicaría que en algunos casos, la tasa de absorción sea constante e independiente de la concentración de mercurio en el suelo o que no exista una relación entre el contenido de mercurio en el suelo y la planta; además, que no haya mayor bioacumulación de mercurio en la planta aunque se incremente la concentración de mercurio en el aire o en el suelo.

Cuadro 4. Mercurio total en las diferentes estructuras de la planta de maíz, muestras colectadas cerca y lejos de las minas.

Hg (mg kg ⁻¹)	Cerca de las minas ^a				Lejos de las minas ^b			
	Raíz ^a	Tallo ^a	Hoja ^a	Grano ^a	Raíz ^b	Tallo ^b	Hoja ^b	Grano ^b
N	7	8	6	8	8	9	5	10
Mínimo	0.1	0.1	0.1	0.07	0.09	0.08	0.2	0.04
Máximo	6.2	2.0	8.2	0.8	3.9	1.0	4.0	0.9
Media	1.8	0.8	1.9	0.2	1.3	0.4	1.3	0.3
Mediana	0.5	0.8	0.6	0.1	0.6	0.3	0.5	0.2
Desv. Est.	2.4	0.5	3.1	0.2	1.4	0.3	1.5	0.2

N = Número de muestras.

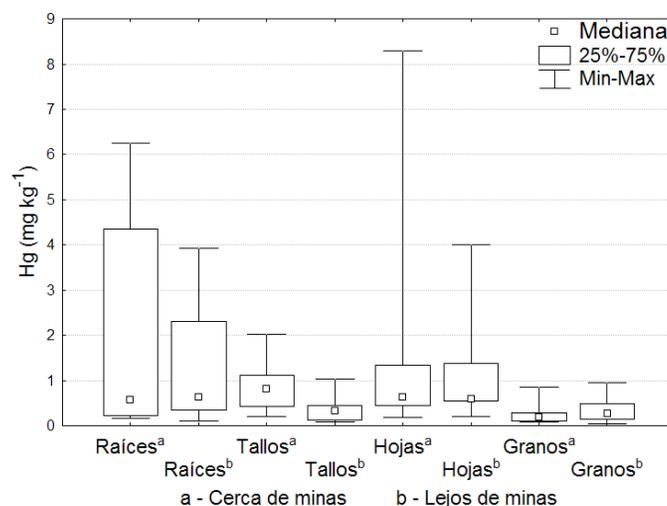


Figura 22. Diagrama y estadística descriptiva del contenido de mercurio en plantas de maíz.

Mercurio total en agua de lluvia

La remoción de un contaminante de la atmósfera puede ocurrir por precipitación (deposición húmeda) o por deposición seca (Duce et al., 1983). Las concentraciones de mercurio total en el agua de lluvia oscilaron de 1.5 a 339 µg l⁻¹, con un promedio de 96 µg

l^{-1} , siendo $60 \mu\text{g l}^{-1}$ correspondientes a la fracción insoluble y $36 \mu\text{g l}^{-1}$ a la fracción soluble (Figura 23). Esto concuerda con lo mencionado por Kocman et al. (2010) ya que el mercurio unido a las partículas atmosféricas, representa más del 50% de mercurio total en las deposiciones y, el restante, a la parte disuelta en el agua de lluvia. Esto podría sugerir, que el material particulado por arrastre de los vientos es el principal mecanismo de depositación atmosférica de mercurio en la región de estudio.

Duce y Hoffman (1976) concluyeron que la remoción de partículas por lluvia es aproximadamente dos veces más grande que la deposición seca. Guo et al. (2008) y Kocman et al. (2010) reportan concentraciones de 0.19 a 36 ng l^{-1} y 3.15 a 24.4 ng l^{-1} de mercurio total en la precipitación de zonas mineras, siendo menores a las encontradas en este estudio. Este comportamiento se debe a que la colecta de muestras estuvo conformada de 3 hasta 17 eventos de lluvia, involucrando una mayor acumulación de material particulado proveniente de la erosión eólica. El gran número de sitios de muestreo cercanos a las minas y, las trayectorias regresivas de los vientos a 500 m de altura, indican que las masas de aire pueden arrastrar las partículas provenientes de los terreros y suelos ricos con este contaminante.

Kocman et al. (2010) observaron aumento de la concentración de mercurio en las muestras de precipitación debido a la presencia de partículas de cinabrio, como resultado de la erosión eólica de las superficies que contienen cinabrio en el área. No obstante, las partículas (aerosoles) no están distribuidas uniformemente en la atmósfera, tanto espacial como temporal, lo que da origen a diferencias en la deposición de mercurio, lo cual podría explicar las variaciones en la concentración de mercurio en cada evento de lluvia.

Por su parte, Guo et al. (2008) encontraron correlación positiva entre la precipitación y la concentración de mercurio, estableciendo que en época de lluvias hay mayor deposición húmeda de mercurio. Las condiciones climáticas y orográficas de la región, favorecen a los cambios de humedad, temperatura y radiación solar ocasionando alta volatilización de mercurio en los sistemas terrestres (Gustin et al., 2003; Johnson et al.,

2003), factor que podría estar contribuyendo a las concentraciones del mercurio atmosférico.

	Hg ($\mu\text{g l}^{-1}$)		
	Soluble	Insoluble	Soluble + insoluble
N	24	24	24
Mínimo	0.4	1.1	1.5
Máximo	165	236	339
Media	36	60	96
Mediana	5.6	22.6	28
Desviación Estándar	50.2	67.4	113

N = Número de muestras.

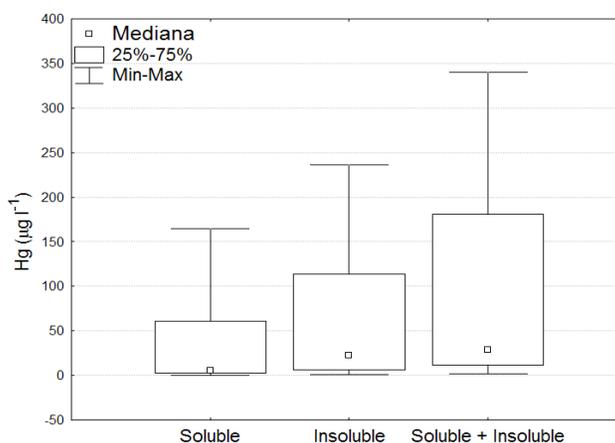


Figura 23. Diagrama y estadística descriptiva del contenido de mercurio en la fracción insoluble y soluble en el agua de lluvia durante los meses de diciembre 2009 a junio de 2010.

Mercurio total en aire

El mercurio elemental gaseoso es la principal especie química emitida a la atmósfera, se caracteriza por ser muy estable y tener baja solubilidad en agua; se volatiliza a temperatura ambiente y es relativamente inerte a reacciones químicas con otros componentes atmosféricos. Su tiempo de residencia es del orden de un año, por lo que una vez liberado a la atmósfera puede ser dispersado y transportado a largas distancias antes de ser re-depositado en los ecosistemas terrestres y acuáticos (Schroeder y Munthe, 1998).

Las reacciones químicas y la partición de mercurio en fases de gas y acuoso parece determinar el tiempo de residencia del mercurio en la atmósfera y su deposición en diversas latitudes (Grandjean, 2008). Kocman et al. (2011) mencionan que la distribución espacial del mercurio en aire depende de las condiciones del viento (dirección, velocidad); en cambio, las emisiones de mercurio de las superficies contaminadas son función de la temperatura. Boening (2000) menciona que las variables ambientales como pH, potencial redox, composición química del agua, tipo de suelo y geología afectan la sorción del mercurio.

Las concentraciones de mercurio gaseoso total (TGM) en el aire se muestran en la Figura 24. El promedio diario durante los 38 días de medición fue de 67 ng m^{-3} , oscilando principalmente entre 40 y 100 ng m^{-3} . Al comparar estas concentraciones con lo reportado por Grandjean (2008) en áreas remotas, de $2\text{-}3 \text{ ng m}^{-3}$ en verano y $3\text{-}4 \text{ ng m}^{-3}$ en invierno, permite observar la cantidad de volatilización existente dentro del área de estudio. La WHO-IPCS (2004) señala que los niveles de mercurio en aire se encuentran en el rango de $2\text{-}10 \text{ ng m}^{-3}$. Este comportamiento puede indicar de alguna manera que la población de San Joaquín está expuesta a la respiración constante de mercurio, lo cual podría tener serias consecuencias en la salud humana.

En general, las concentraciones de mercurio en aire dentro de las poblaciones mineras de Idrija, Slovenia ($<10 \text{ ng m}^{-3}$), Guizhou, China (17.8 ng m^{-3}) y San Joaquín (22 ng m^{-3}) son menores que las reportadas en las áreas donde se fundía el cinabrio para producir el mercurio, llegándose a obtener concentraciones desde 1101 a 14000 ng m^{-3} (Higueras et al., 2006; Wang et al., 2007; Kocman et al., 2011). La concentración máxima promedio en la comunidad de San Joaquín (153 ng m^{-3}) se asemeja a la encontrada en la población de Almadén, España (100 ng m^{-3}).

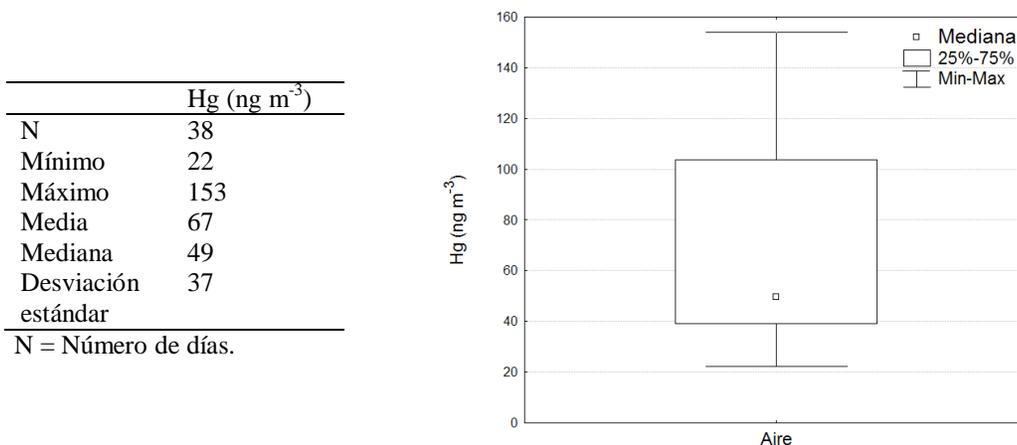


Figura 24. Diagrama y estadística descriptiva del contenido de mercurio en el aire.

Mercurio total en agua potable

Las formas de mercurio en el agua potable no están bien estudiadas, pero el ión mercúrico es probablemente la especie predominante, presente en complejos y quelatos. De la ingesta del ión mercúrico procedente del agua potable, se absorbe solo una pequeña fracción. Aunque se ha señalado la existencia de metilmercurio en agua potable en ciertas condiciones, su presencia se considera bastante inusual (UNEP, 2002). El metilmercurio es el resultado de la metilación del mercurio inorgánico por los microorganismos presentes en cuerpos de agua dulce y salada; este metilmercurio producido es capaz de entrar a la cadena alimentaria acuática y es bioacumulable en los tejidos musculares de los peces (Mason et al., 2005).

Las concentraciones de mercurio total en el agua potable fueron de 10 a 170 ng l⁻¹ (Figura 25). Estos contenidos están por debajo del límite máximo de 0.001 mg l⁻¹ establecido por la NOM-127 (1994) y el valor de referencia de 6 µg l⁻¹ por WHO-IPCS (2004). Esto indica, que no existe ningún problema para su uso y consumo humano. Grandjean (2008) menciona que en agua potable, las concentraciones de mercurio son usualmente de 5 a 100 ng l⁻¹, convirtiéndose en un problema de salud pública de menor importancia, pero la presencia de mercurio en la fase de agua en el medio ambiente puede conducir a serios problemas; por ejemplo, la intoxicación ocurrida en la Bahía de Minamata, Japón en 1953 como resultado de la ingestión de pescado que contenía metilmercurio procedente de aguas contaminadas (Harada, 1995; UNEP, 2002).

Los valores obtenidos fueron menores a los encontrados en las corrientes de agua de Idrija, Slovenia (2.8 - 322 ng l⁻¹), Guizhou, China (22 - 360 ng l⁻¹) y Almadén, España (7.6 - 20300 ng l⁻¹) (Berzas Nevado et al., 2003; Loredó et al., 2005; Horvat et al., 2002; Hines et al., 2000; Qiu et al., 2006). Estos estudios señalan la presencia de mercurio en agua, indicando elevadas concentraciones en áreas circundantes a minas de cinabrio abandonadas. Cabrera-Vique et al. (2007) sugieren una estricta vigilancia en los contenidos de mercurio del agua potable debido a los hábitos alimenticios del ser humano, ya que podría estar consumiendo una cantidad elevada de agua potable.

	Hg (ng l ⁻¹)
N	18
Mínimo	10
Máximo	170
Media	61.6
Mediana	60.0
Desviación estándar	42.5

N = Número de muestras.

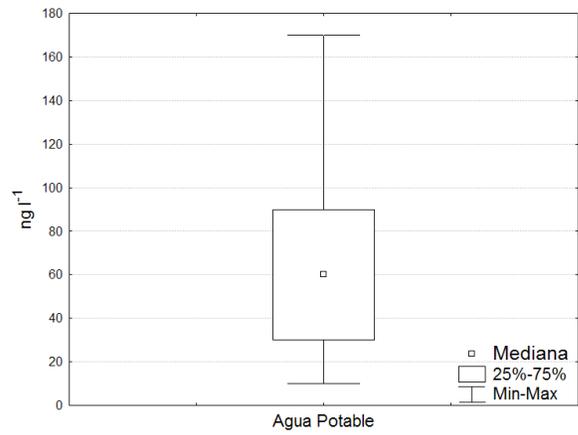


Figura 25. Diagrama y estadística descriptiva del contenido de mercurio en el agua potable.

b) Mercurio total y su relación con las propiedades físico-químicas del sistema terrestre aplicando árboles de decisión y modelos geoestadísticos.

Mercurio total y propiedades físico-químicas

El Cuadro 5 muestra las medias aritméticas y algunos datos estadísticos asociados de las propiedades físico-químicas determinados en las muestras de terreros de mina, suelos y sedimentos. El promedio de mercurio total más alto correspondió a los terreros de mina (553 mg/kg), mientras que en suelos y sedimentos fue menor significativamente (27.5 y 67.4 mg/kg). Estos promedios de mercurio total fueron superiores al límite máximo permitido establecidos por la NOM-147 (2004) para uso industrial y de agricultura (310 mg/kg y 23 mg/kg). Los terreros de mina y suelos fueron mayores significativamente en cuanto a las propiedades de arcilla (28.2 y 33.3 %), materia orgánica (4.7 y 4.8 %) y capacidad de intercambio catiónico (28.6 y 29.8 cmolc kg⁻¹), en comparación a los sedimentos (19.3 %, 2.1 % y 20.5 cmolc kg⁻¹). Los valores de referencia de la NOM-021-RECNAT (2000) para clasificar la concentración de la materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico muestran que, los terreros y suelos presentaron altos contenidos de materia orgánica (3.6 - 6.0 %) y altos contenidos de capacidad de intercambio catiónico (25 - 40 cmolc kg⁻¹); los sedimentos mostraron contenidos medios de estas propiedades (1.6 - 3.5 % y 15 - 25 cmolc kg⁻¹ respectivamente). Los sedimentos resultaron con los valores más altos de pH en agua, y con los contenidos más elevados de sulfatos (7.4 y 331 mg/kg respectivamente), siendo los más bajos en suelos (7.0 y 144 mg/kg), mientras que en terreros fue semejante a ambos (7.1 y 220 mg/kg). La clasificación de pH de la NOM-021-RECNAT (2000) indica que el promedio de los suelos y los terreros son neutros (6.6 - 7.3), en tanto que en sedimentos son medianamente alcalinos (7.4 - 8.5). Los terreros y sedimentos comparten semejanza significativa en lo referente a los más bajos contenidos de carbonatos (81 y 69 mg/kg), ya que esta propiedad resultó mayor en los suelos (135 mg/kg). Los suelos mostraron los valores más altos de potencial redox (230 mV), en donde los terreros exhibieron los más bajos resultados (192 mV); los sedimentos fueron semejantes significativamente a ambos (209 mV). Los valores obtenidos del potencial redox en las muestras, se ubican en el rango intermedio del proceso de oxidación-reducción (+400 a -

100 mV) propuesto por la EPA (1986). No se encontraron diferencias significativas entre los terreros, suelos y sedimentos para los pH en extracto de saturación, conductividad eléctrica, bicarbonatos y cloruros. En general, las conductividades eléctricas en las muestras no presentan problemas de salinidad (< 1 dS/m) y los pH en el extracto de saturación resultaron medianamente alcalinos (7.4 - 8.5) de acuerdo a la NOM-021-RECNAT (2000). De acuerdo a esta misma norma, no hay una clasificación específica para los aniones solubles (carbonatos, bicarbonatos, cloruros y sulfatos).

Los valores de tendencia central y dispersión para cada una de las variables evaluadas en la región de estudio se muestran en el Cuadro 6. El pH (en agua y en extracto de saturación) y la conductividad eléctrica presentaron la menor variabilidad (7.2 ± 0.6 y 7.5 ± 0.9 , 0.85 ± 0.6 dS/m respectivamente), seguido por la materia orgánica (4.0 ± 2.6 %); la variabilidad media la presentaron la arcilla (28.2 ± 10 %) y la capacidad de intercambio catiónico (27 ± 13.7 cmolc kg^{-1}); la variabilidad más alta la mostraron los aniones solubles (carbonatos 102 ± 78 , bicarbonatos 158 ± 134 , cloruros 124 ± 74 y sulfatos 216 ± 206 mg/kg), el potencial redox (213 ± 41.4 mV) y el mercurio total (182 ± 565 mg/kg). En general, los pH en agua y en extracto de saturación oscilan desde neutros a moderadamente alcalinos (pH 6.6 – 8.5); sin embargo, algunas muestras presentaron un pH fuertemente ácido (pH < 5) ó fuertemente alcalino (pH > 8.5). La conductividad eléctrica estuvo en un rango de 0 a 2 dS/m, con nulo significado con la salinidad. Los contenidos de materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico oscilan principalmente entre contenidos altos (3.7 % y 25.1 cmolc kg^{-1}), aunque se obtuvieron algunos resultados desde muy bajos (0.12 % y 7.5 cmolc kg^{-1}) a muy altos (9.1 % y 78 cmolc kg^{-1}). La descripción de las propiedades de pH, conductividad eléctrica, materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico se hicieron con base en la NOM-021-RECNAT (2000). El rango del potencial redox es superior a 135 mV, observándose una capacidad intermedia oxidativa-reductiva de acuerdo a la EPA (1986). El contenido de arcilla es muy variable de 8 a 54%, aunque predominan los contenidos de alrededor de 28%. En cuanto a los aniones, prevalecen los bicarbonatos (122 mg/kg), siendo menores los carbonatos (84 mg/kg), cloruros (102 mg/kg) y sulfatos (96 mg/kg). El contenido de mercurio total en los diferentes materiales fue muy amplio (0.21 a

4164 mg/kg), obteniéndose concentraciones muy cercanas y superiores al límite máximo permitido por la NOM-021-RECNAT (2000).

Cuadro 5. Propiedades físico-químicas en terreros de mina, suelos y sedimentos.

Propiedad	Terreros de mina				Suelos			Sedimentos		
	DMS	M	DE	L	M	DE	L	M	DE	L
Hgt (mg/kg)	310	553	984	a	27.5	55.6	b	67.4	148	b
pH agua	0.31	7.1	0.6	ab	7.0	0.5	b	7.4	0.3	a
MO (%)	1.4	4.7	2.4	a	4.8	2.2	a	2.1	2.1	b
Arcilla (%)	5.4	28.2	10.7	a	33.3	9.4	a	19.3	7.6	b
CIC (cmolc kg ⁻¹)	7.9	28.6	14.1	a	29.8	13.9	a	20.5	10.8	b
CO ₃ (mg/kg)	42	81	42	b	135	99	a	69	30	b
HCO ₃ (mg/kg)	62	158	103	a	176	152	a	140	128	a
Cl ⁻ (mg/kg)	42	116	81	a	142	74	a	102	60	a
SO ₄ (mg/kg)	115	220	196	ab	144	182	b	331	201	a
C.E. (dS/m)	0.4	0.95	0.76	a	0.73	0.40	a	0.93	0.87	a
pH extsat	0.4	7.3	0.6	a	7.6	0.9	a	7.6	0.7	a
Redox (mV)	23.5	192	37	b	230	36	a	209	43.8	ab

DMS = diferencia mínima significativa; M = media; DE = desviación estándar; letras diferentes en la misma hilera indican que las medias presentan diferencias significativas (Tukey, $P \leq 0.05$); Hgt = mercurio total; MO = materia orgánica; CIC = capacidad de intercambio catiónico; CO₃ = carbonatos; HCO₃ = bicarbonatos; Cl⁻ = cloruros; SO₄ = sulfatos; C.E. = conductividad eléctrica; extsat = extracto de saturación.

Cuadro 6. Estadística descriptiva de la concentración de mercurio total y las propiedades edáficas.

Propiedad	Media	DE	Mediana	Mínimo	Máximo
Hgt (mg/kg)	182	565	14.9	0.21	4164
pH agua	7.2	0.6	7.3	4.95	8.2
MO (%)	4.0	2.6	3.7	0.12	9.1
Arcilla (%)	28.2	10.9	28.0	8.00	54.4
CIC (cmolc kg ⁻¹)	27.0	13.7	25.1	7.59	78.0
CO ₃ (mg/kg)	102	78	84	19.8	615
HCO ₃ (mg/kg)	158	134	122	19.5	707
Cl ⁻ (mg/kg)	124	74	102	25.5	382
SO ₄ (mg/kg)	216	206	96	13.4	984
C.E. (dS/m)	0.85	0.6	0.72	0.00	2.9
pH extsat	7.5	0.9	7.6	4.10	9.2
Redox (mV)	213.5	41.4	230.0	135.0	278.0

DE = desviación estándar; Hgt = mercurio total; MO = materia orgánica; CIC = capacidad de intercambio catiónico; CO₃ = carbonatos; HCO₃ = bicarbonatos; Cl⁻ = cloruros; SO₄ = sulfatos; C.E. = conductividad eléctrica; extsat = extracto de saturación.

La mayor contaminación de mercurio se encuentra en áreas aledañas a las minas debido a los altos contenidos de mercurio en terreros de mina. Algunos autores como Biester et al. (1999) y Navarro et al. (2009) mencionan que los altos contenidos de mercurio aledaño a las minas se deben al proceso ineficiente e incompleto del cinabrio, a la posible re-absorción de mercurio y a la exposición directa de la chimenea durante varios

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

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

en la retención del mercurio en la forma de cinabrio (HgS), limitando su solubilidad (Higueras et al., 2003). Los sulfatos presentes en suelos, sedimentos y terreros podrían ser importantes en la neutralización de protones, ya que Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach (2006) mencionan que los sulfatos pueden precipitar en sulfato de calcio (yeso) ocasionando la neutralización de la acidez originada por la oxidación de sulfuros.

En base a lo anteriormente mencionado, la dispersión general de las propiedades físico-químicas indica lo siguiente:

a) Hay poca movilidad del mercurio, debido a los pH neutros y alcalinos; sin embargo, algunas muestras presentaron $\text{pH} < 5$, estos podrían deberse al origen de las muestras de tipo intrusivo composición granodiorítica (roca ácida), solo se presenta en pequeñas proporciones dentro del área de estudio de acuerdo al Servicio Geológico Mexicano (1998).

b) Los contenidos altos de materia orgánica, arcilla y capacidad de intercambio catiónico favorecen a la acumulación, fijación e inmovilización del mercurio.

c) No hay problemas de salinidad, por consiguiente, no es un factor que influya en la movilidad del mercurio.

d) Los potenciales redox se ubicaron en una capacidad intermedia de oxidación-reducción; sin alcanzar niveles de 350 a 400 mV, que es cuando el mercurio alcanza sus mayores solubilidades (Adriano, 2001).

e) La unidad geológica principal en el área de estudio son las calizas, estas podrían explicar la presencia de carbonatos y bicarbonatos; estas propiedades limitan la solubilidad del mercurio ya que favorecen la neutralización de la acidez.

f) Los cloruros podrían formar especies solubles con el mercurio ($\text{Hg}^{2+}\text{-Cl}$) debido a su afinidad (Schuster, 1991), reduciendo la retención de mercurio inorgánico.

g) La alta variación en las concentraciones de mercurio total permite una gran diversidad de interacciones con las propiedades físico-químicas.

Regresión con árboles de decisión

Este análisis se elaboró únicamente con la base de datos completa y no por tipo de muestra analizada (terrero, suelo y sedimento), debido a que en esta técnica es necesario un conjunto de datos suficientes para el desarrollo de modelos válidos estadísticamente (Breiman, 1984; Rothwell et al., 2008). La Figura 26 muestra el árbol de clasificación y regresión que establece la relación del mercurio con las propiedades físico-químicas. La primera división de la base de datos se originó con la partición del árbol dentro de las dos principales ramas en el nivel de los bicarbonatos, ya que presentó la máxima pureza en los nodos. Los contenidos más altos de mercurio (>77 mg/kg) se relacionan con las concentraciones de bicarbonatos superiores a 256 mg/kg. Lo contrario sucede para los contenidos de mercurio < 76 mg/kg, relacionándose con las menores concentraciones de bicarbonatos (< 255 mg/kg). Dentro de esta rama, los niveles de pH > 8.5 se relacionan especialmente con contenidos de mercurio superiores a 64 mg/kg, mientras que los pH < 8.4 concuerdan principalmente con contenidos de mercurio menores a 63 mg/kg. La siguiente rama fue el potencial redox, la mayor capacidad oxidativa (> 171 mV) se relaciona para contenidos de mercurio menores a 49 mg/kg, teniendo menor capacidad oxidativa (<170 mV) los contenidos de mercurio mayores a 50 mg/kg. Finalmente, la última rama de decisión fue establecida por la materia orgánica, mostrando que, niveles mayores de 5.5% de materia orgánica, se relacionan con los contenidos de mercurio mayores a 19 mg/kg; mientras que, niveles menores de 5.4% de materia orgánica, se relacionan con los contenidos de mercurio menores a 18 mg/kg.

La regresión con árboles de decisión permitió identificar relaciones de mercurio total (Hgt) con el pH, la materia orgánica (MO), los bicarbonatos (HCO_3) y el potencial redox (Rx). Obteniéndose en resumen la siguiente relación:

- 1) $> \text{Hgt} > \text{pH}$; 2) $> \text{Hgt} > \text{MO}$; 3) $> \text{Hgt} > \text{HCO}_3$; 4) $> \text{Hgt} < \text{Rx}$.

No hay estudios en la literatura donde se establezcan las relaciones del mercurio con las propiedades físico-químicas mediante esta técnica de análisis, únicamente los elaborados con técnica paramétrica. La mayoría de estos estudios muestran relaciones

positivas significativas del mercurio con el contenido de materia orgánica; sin embargo, para esta misma propiedad y otras como el pH y carbonatos, el patrón de correspondencia es muy variable, inclusive, se ha obtenido una relación muy baja con la materia orgánica (Wang et al., 2009), relaciones negativas significativas con pH y carbonatos (Rodríguez Martín et al., 2006) ó sin relación significativa para pH y carbonatos (Gil et al., 2010). No se encontraron estudios de correlación para mercurio y potencial redox.

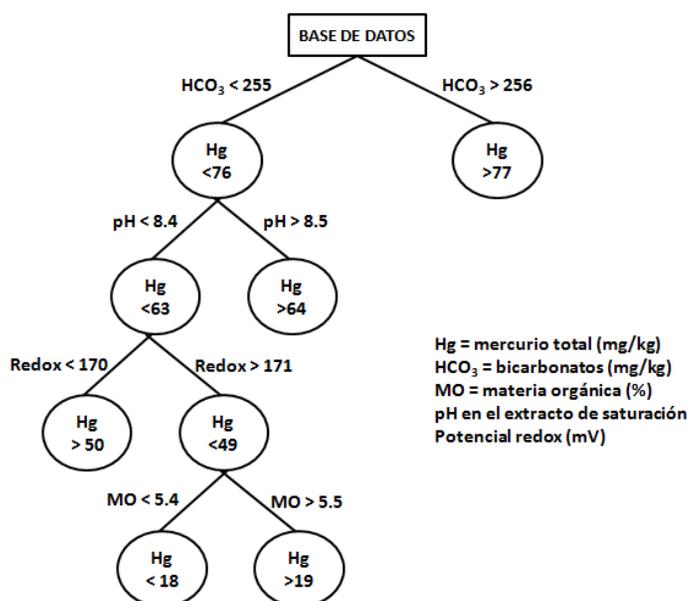


Figura 26. Árbol de clasificación y regresión para predecir las propiedades físico-químicas más asociadas al contenido de mercurio.

Mapas con modelos geoestadísticos

El empleo de la geoestadística permitió analizar y estimar el comportamiento de las variables de interés en la zona de estudio, estableciéndose los modelos e interpoladores que mejor describen la tendencia de dispersión. El Cuadro 7 y la Figura 27 muestran los parámetros geoestadísticos de las variables físico-químicas de materia orgánica, pH, potencial redox, bicarbonatos y de mercurio total. El modelo esférico describe el comportamiento del mercurio total, potencial redox y bicarbonatos, siendo el mejor interpolador el tipo kriging ordinario. El contenido de materia orgánica se ajustó al modelo

exponencial con kriging universal, mientras que el modelo lineal con kriging ordinario describió el comportamiento del pH.

En la Figura 28 se muestra la distribución de los contenidos de las propiedades físico-químicas y del mercurio. El área de estudio muestra dispersión de mercurio total superior a 23 mg/kg, que es el límite máximo permitido para uso agrícola, de acuerdo a la NOM-147 (2004); esta área ocupa el 46% de los cuales un 3% corresponde a concentraciones mayores a 100 mg/kg. Los contenidos de materia orgánica que prevalecen son superiores al 3.5%, cubriendo el 71% del área total de estudio. En general, los pH son medianamente alcalinos (7.4 – 8.5) distribuyéndose en un 98% del área. En cuanto a los bicarbonatos, el 68% del área corresponde a los contenidos mayores de 120 mg/kg. Finalmente, los potenciales redox mayores a 200 mV abarcan el 77% del área.

Las regiones con mercurio total superior a 23 mg/kg representa el 46% del área de estudio; esto significa que de acuerdo a la NOM-147 (2004) esta área requeriría alguna obra de remediación. Sin embargo, las propiedades físico-químicas con las cuales se relaciona el mercurio en el sistema terrestre favorecen a su neutralización y estabilización. La predominancia de rocas carbonatadas en la región, hace que los pH en suelos sean medianamente alcalinos en un 98 % del área, lo que favorece la presencia de carbonatos en un 68 % del área con cantidades superiores a 120 mg/kg; esto repercute en baja movilidad del mercurio. Rodríguez Martín et al. (2006) señalan que las mayores variaciones en las propiedades están determinados por las unidades de litología y atribuidos a la composición del material parental.

Los bosques incorporan una gran cantidad de materia orgánica al suelo (Figuroa-Navarro et al., 2005) Aproximadamente el 56 % del área de estudio presenta bosques de pino-encino y táscate con especies de Juníperos y Cupressus. Esta vegetación podría explicar los contenidos superiores a 3.5 % de materia orgánica con una distribución en un 71 % del área. La acumulación e inmovilización de mercurio en suelos forestales se le atribuye al contenido de materia orgánica presente en el horizonte orgánico (Lacerda et al., 2004; Ettler et al., 2007); esto significa que entre mayor sea el contenido de materia orgánica, mayor será la capacidad de retención de mercurio. Aunque los potenciales redox

sean superiores a 200 mV en un 77 % del área, su efecto en la movilidad del mercurio podría ser disminuido por las propiedades de pH, carbonatos y materia orgánica.

Los valores del análisis de regresión con árboles de decisión difieren a los mencionados en los mapas geoestadísticos debido a que en el primero, el análisis se hizo con la base de datos completa, mientras que en el segundo, hay procesamiento de los datos, como la exclusión de datos extremos y el ajuste a un modelo esférico, lineal ó exponencial. A pesar de esta diferencia, puede observarse que hay una correspondencia en el comportamiento de las propiedades entre el análisis de regresión con árboles de decisión y los mapas geoestadísticos (Figura 26 y Figura 28).

Cuadro 7. Parámetros geoestadísticos de las principales propiedades físico-químicas y del mercurio.

Parámetros	Hg	M.O.	pH	Redox	HCO ₃
Nugget	0.22	3.9	0.83	0.0039	0.085
Sill	0.52	5.6	0.90	0.009	0.14
Range	2611	1659	2394	3539	3254
Modelo	Esférico	Exponencial	Lineal	Esférico	Esférico
Kriging	Ordinario	Universal	Ordinario	Ordinario	Ordinario
ME	-0.01	-0.003	-0.0001	0.002	0.0001
RMSE	0.60	2.29	0.90	0.082	0.353
MSPE	0.36	5.26	0.81	0.006	0.12

ME=error medio; RMSE=error cuadrático medio; MSPE=error de predicción estandarizado medio.

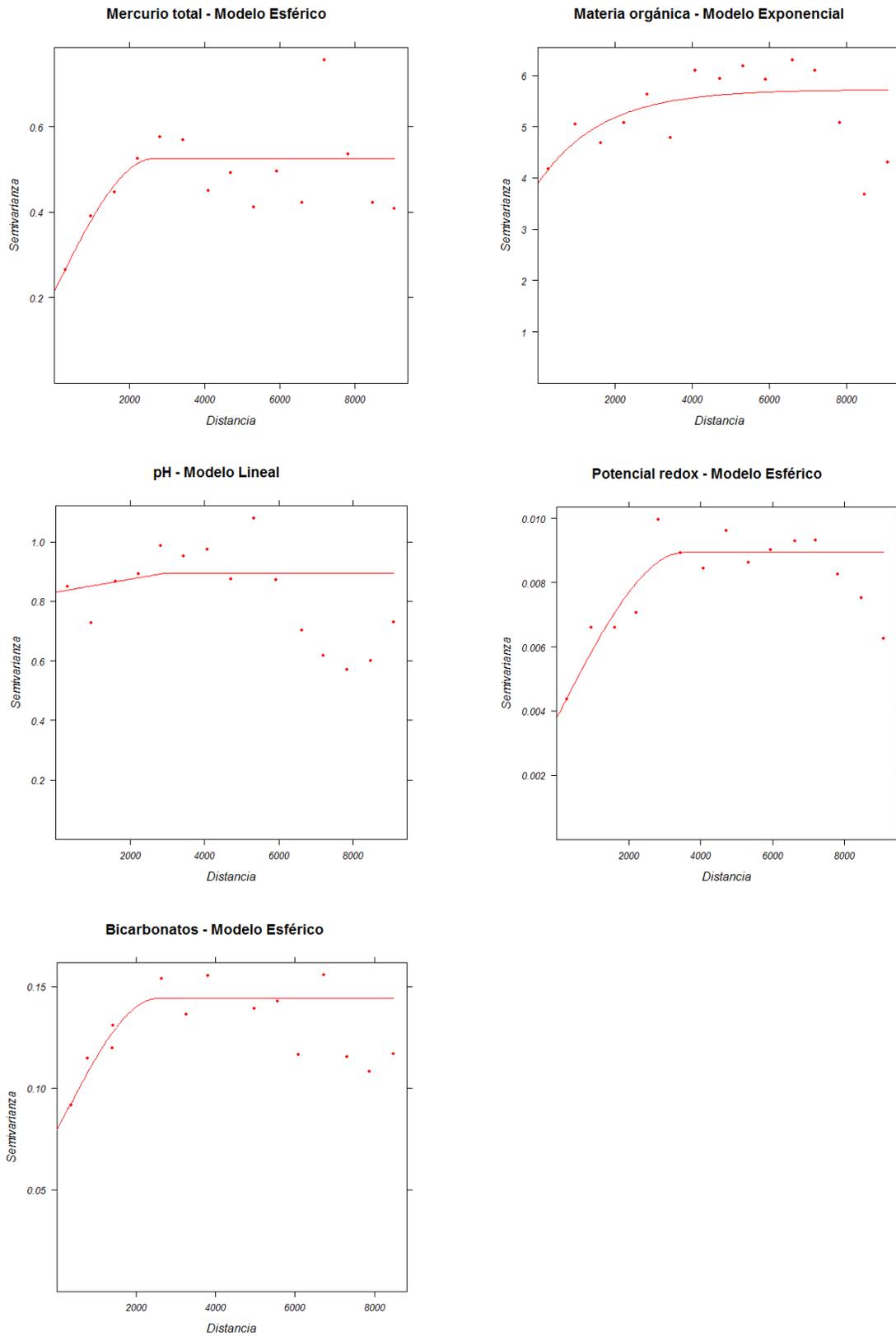


Figura 27. Variograma de las propiedades físico-químicas y de mercurio.

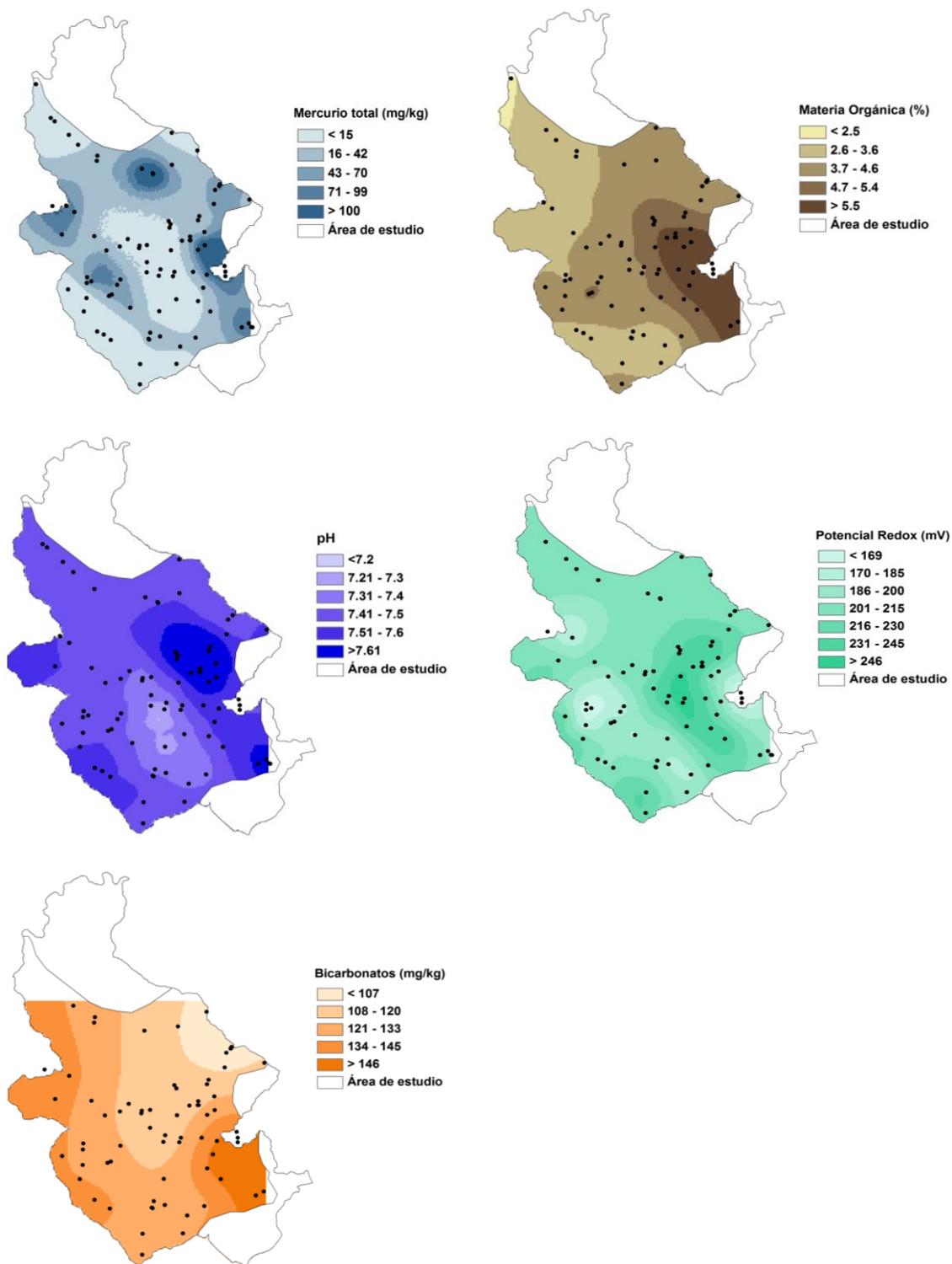


Figura 28. Distribución de los contenidos de las propiedades físico-químicas y de mercurio.

Análisis combinatorio con sistemas de información geográfica

La integración espacial de las propiedades físico-químicas y de mercurio se puede observar en la Figura 29. Los criterios de clasificación para cada una de las propiedades estuvieron en función a su porcentaje de distribución dentro del área de estudio. Los contenidos de mercurio total > 100 mg/kg se relacionaron principalmente con contenidos > 3.5 % de materia orgánica, pH medianamente alcalino > 7.4 , contenidos de bicarbonatos > 120 mg/kg y potenciales redox < 199 mV. El mercurio total entre 24 y 99 mg/kg, se asoció preferentemente con los contenidos > 3.5 % de materia orgánica y pH medianamente alcalino > 7.4 , con los contenidos de bicarbonatos tanto para mayores y menores de 120 mg/kg y potenciales redox > 200 mV.

Hay tres escenarios para contenidos de mercurio total < 23 mg/kg que se mencionan a continuación:

- a) Mercurio relacionado con < 3.4 % de materia orgánica, pH medianamente alcalino > 7.4 , bicarbonatos > 120 mg/kg y potenciales redox < 200 y > 200 mV.
- b) Mercurio asociado a materia orgánica > 3.5 %, pH medianamente alcalino > 7.4 , bicarbonatos < 120 y > 120 mg/kg y potenciales redox < 200 y > 200 mV, respectivamente.
- c) Mercurio vinculado con > 3.5 % de materia orgánica, pH neutro < 7.3 , potencial redox > 200 mV y bicarbonatos < 120 y > 120 mg/kg.

Si se integra la distribución espacial del mercurio total en la zona de estudio con sus respectivas propiedades físico-químicas, se observa que las áreas con mercurio total, superior a 100 mg/kg, presentaron las mejores condiciones de neutralización e inmovilización del mercurio (materia orgánica $> 3.5\%$; pH > 7.4 ; carbonatos > 120 mg/kg; redox < 199 mV). Las áreas de mercurio entre 23 a 99 mg/kg y menores a 23 mg/kg mostraron variabilidad en algunas propiedades, pero con niveles muy adecuados para considerarse áreas no propensas a la movilidad del mercurio. Únicamente, el 2 % del área mostró pH menores a 7.4 (sin olvidar que se presentaron un par de muestras con pH < 5) y con contenidos de mercurio menor a 23 mg/kg, podría considerarse un área susceptible a la movilidad del mercurio.

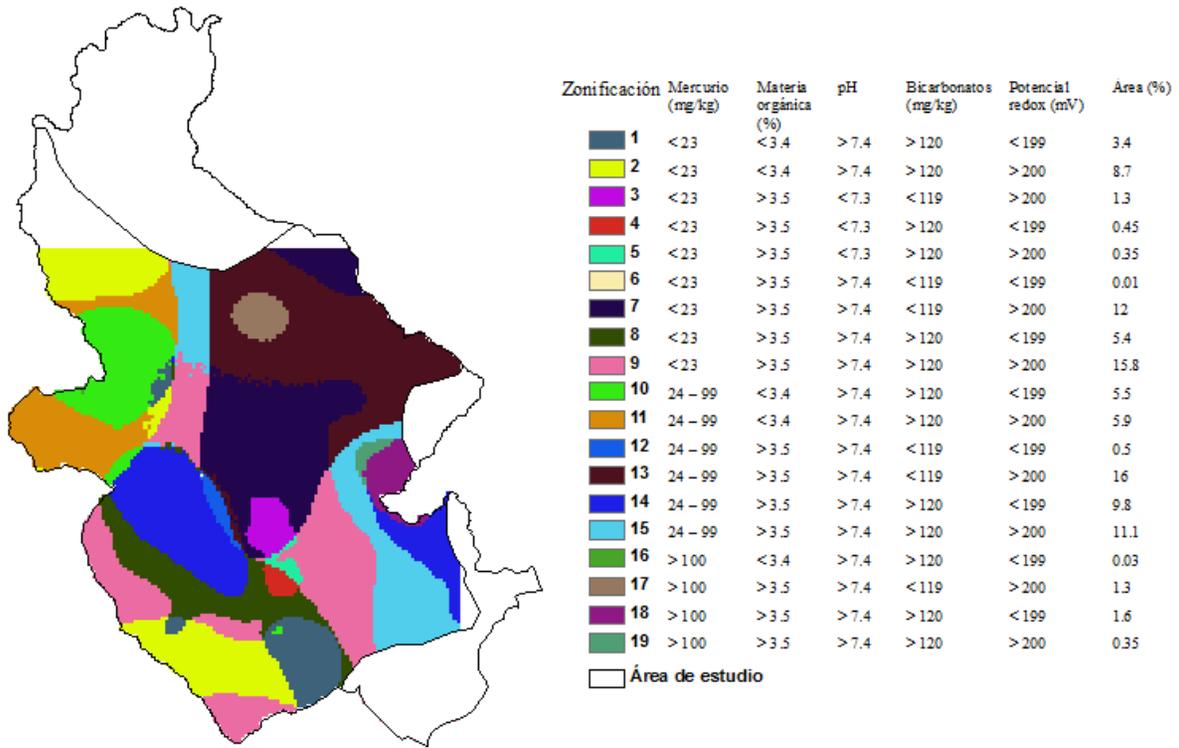


Figura 29. Integración espacial de las propiedades físico-químicas y de mercurio.

c) Dispersión de mercurio total y su relación con variables ambientales empleando regresión kriging.

Mercurio total y variables ambientales

La Figura 30 presenta la distribución de las muestras colectadas para la medición de mercurio total. Los sitios con contenidos de mercurio total mayores a 300 mg/kg se caracterizan por agrupar un mayor número de bocaminas junto con sus respectivos terreros de origen hidrotermal. Estas áreas sostuvieron una explotación prehispánica y colonial, y después en tiempos recientes, una explotación intensiva (1960-1990). Los sitios con mercurio total entre 30 a 300 mg/kg abarcan una serie de minas y terreros en su mayoría de explotación reciente, solamente algunas con predominancia de explotación prehispánica y posiblemente colonial. El resto de las muestras colectadas en la zona de estudio muestran contenidos de mercurio total entre 0.21 a 30 mg/kg; estas concentraciones podrían deberse al transporte de las partículas de los terreros de mina que están expuestos a la intemperie, y que son movilizados por procesos eólicos e hídricos.

Las características de las variables ambientales consideradas en el área de estudio se muestran en la Figura 30. La altitud muestra un sistema montañoso con elevadas cumbres que rebasan los 3000 metros y profundas depresiones a 900 m sobre el nivel del mar, donde corren las principales corrientes de agua. Las pendientes son en su mayoría de moderada a fuertemente escarpadas ($\geq 46\%$) con algunas pequeñas planicies (0%). El aspecto de la pendiente muestra una gran heterogeneidad en sus orientaciones, prevaleciendo la norte (N), noreste (NE), noroeste (NW) y oeste (W), siendo menor la presencia de suroeste (SW), sur (S), este (E) y sureste (SE). El índice de humedad topográfico indica la acumulación del flujo hídrico, los máximos valores de 7.9 corresponden a los arroyos y a las superficies de acumulación hídrica que conciernen a las áreas de baja pendiente, mientras que los valores negativos de -21 indican bajo potencial topográfico para la acumulación del agua, debido a los valores altos de pendientes. El índice de vegetación de diferencia normalizada indicó que los valores negativos de -0.16 corresponden a zonas sin vegetación, mientras que los

valores mayores a cero se relacionan con zonas con vegetación; los valores mayores a 0.5 se refieren a zonas de vegetación densa.

Relación del mercurio total con las variables ambientales

La tendencia de las relaciones de mercurio total con las variables ambientales pueden observarse en la Figura 31. Las altitudes más bajas corresponden a menores concentraciones de mercurio total, conforme se incrementa la altitud se va incrementando el contenido de mercurio total hasta los 2000 m, y, sobrepasando esta altitud, empieza un declive en las concentraciones de mercurio total. Este comportamiento se atribuye a la agrupación de minas que tuvieron explotación intensiva del cinabrio cercanas a la altitud de 2000 m. Szopka et al. (2011) mencionan que varios autores han demostrado que los suelos en altitudes más altas reciben mayor precipitación anual y, al mismo tiempo, una mayor cantidad de contaminantes. Algunos otros como Gerdol y Bragazza (2006), encontraron mayores cantidades de contaminantes metálicos en las zonas de media montaña, donde la frecuencia de la cobertura de nubes fue más alta.

Los mayores contenidos de mercurio se encuentran en pendientes escarpadas $\geq 46\%$, lo que podría indicar una mayor susceptibilidad de transporte del contaminante. Las pendientes de orientación sur-oeste (SW), oeste (W) y noroeste (NW) mostraron mayores concentraciones de mercurio total, resultando con menores concentraciones de mercurio las orientaciones norte (N), noreste (NE), este (E), sureste (SE) y sur (S). Esto indica que las laderas con orientaciones SW, W y NW presentan las mayores cargas de mercurio a la red de drenaje. La mayoría de las concentraciones de mercurio total se encontraron en los índices negativos del índice de humedad topográfico, altamente relacionado con las pendientes escarpadas. Esto indica que las concentraciones de mercurio prevalecen en áreas de no acumulación de agua, por lo que se deduce un bajo transporte del contaminante a los arroyos de la región. Hay una clara tendencia que indica que, mientras mayor sea el índice de vegetación, hay una mayor concentración de mercurio total. Este comportamiento podría estar asociado a la ubicación de las minas y sus terreros, que regularmente se encuentran dentro de una zona boscosa.

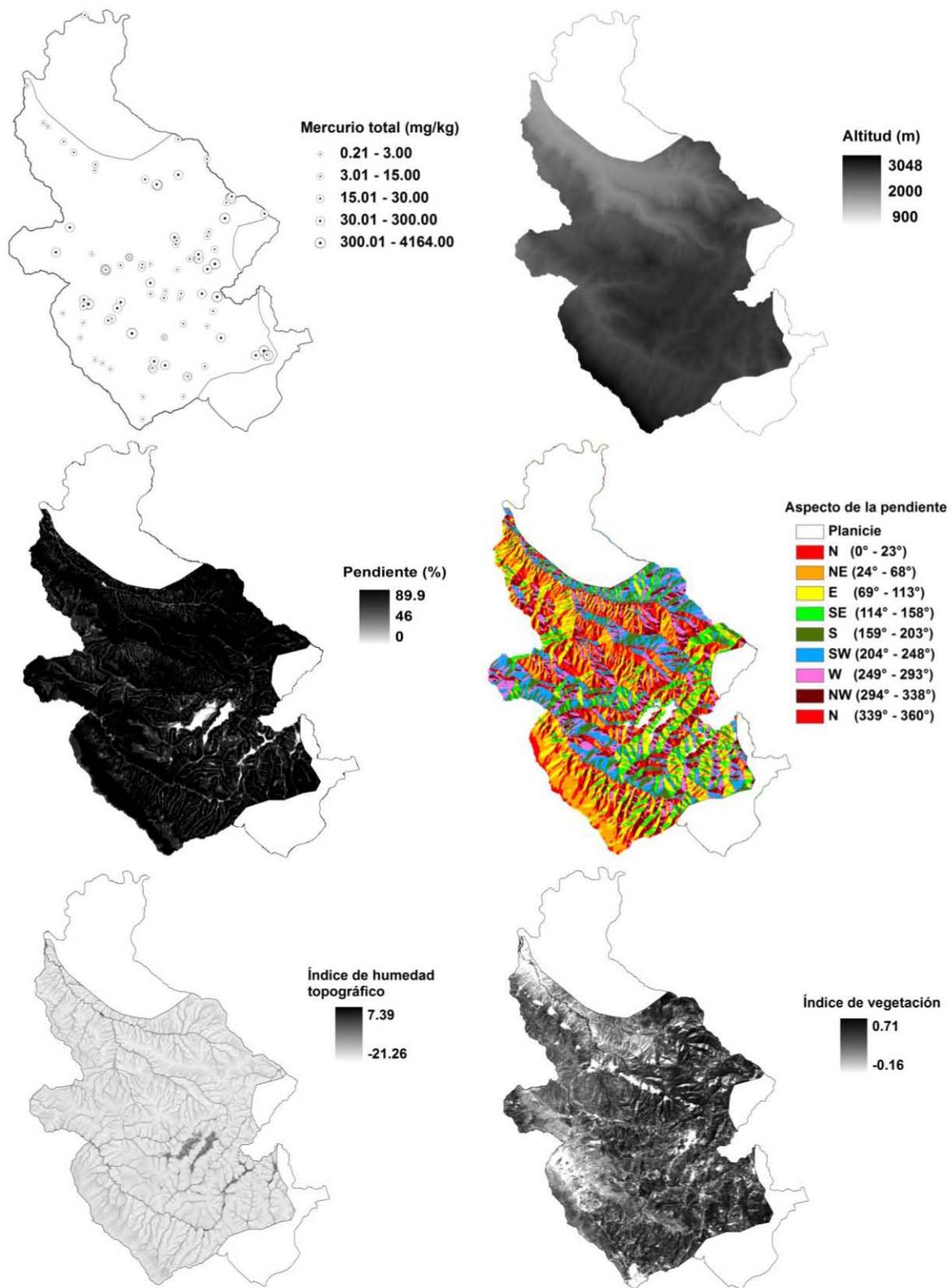


Figura 30. Distribución de las muestras colectadas para la medición de mercurio total y las características de las variables ambientales.

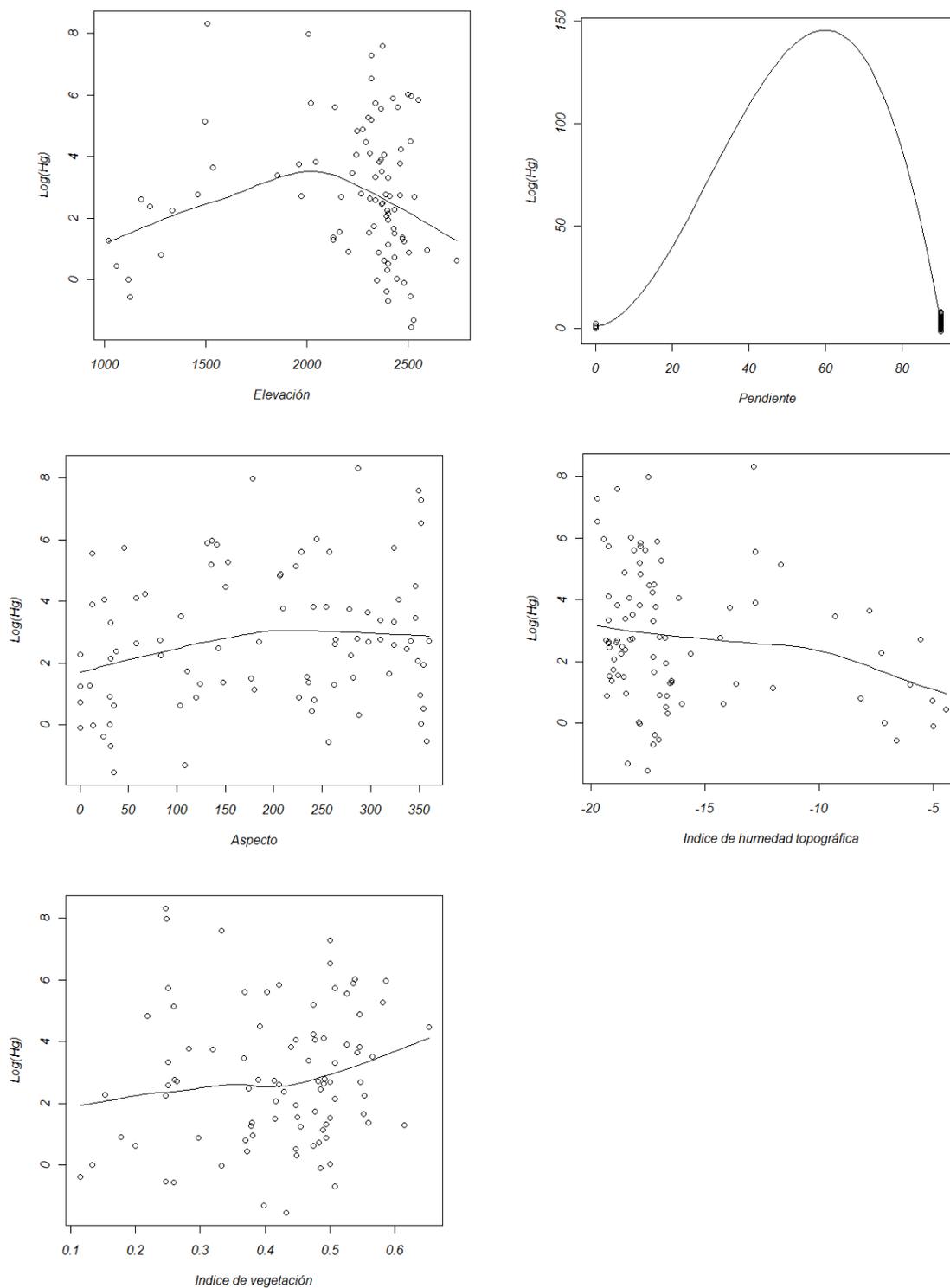


Figura 31. Relación de las concentraciones de mercurio total con las características de las variables ambientales.

Dispersión de mercurio total usando regresión kriging

El variograma de la variable de estudio fue ajustado con los residuales del modelo de regresión (Figura 32), observándose un menor nugget que en el variograma original y reduciéndose ligeramente el sill y el range. Este comportamiento se encuentra frecuentemente en los modelos de regresión kriging (Hengl et al., 2004). Este modelo final se utilizó para la predicción de las concentraciones de mercurio total. La dispersión de mercurio total en el área de estudio se muestra en la Figura 33. Las concentraciones de mercurio total mayores a 100 mg/kg se ubican en color rojizo oscuro dentro del mapa y están asociadas a las minas que tuvieron una explotación intensiva de cinabrio y a sus terreros enriquecidos con mercurio. En las áreas cercanas a las minas, se encuentran contenidos muy altos de mercurio, oscilando desde 50 a 100 mg/kg y se muestran en color amarillo y verde. En las inmediaciones de las áreas anteriores pueden observarse concentraciones de mercurio total entre 25 a 50 mg/kg, y corresponden al azul turquesa. Las áreas en color azul y rosa muestran algún grado de contaminación de mercurio, pero sus concentraciones son menores a 25 mg/kg. En tanto que las partes más bajas y más alejadas de las minas llegaron a presentar solamente concentraciones menores o iguales a 1 mg/kg.

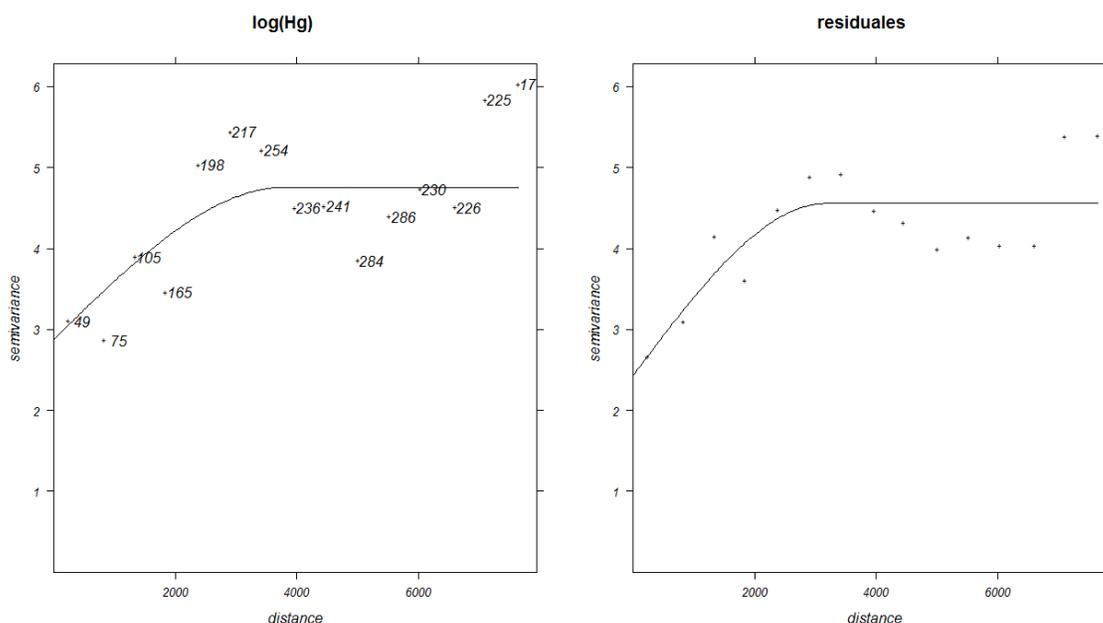


Figura 32. Variograma con los datos originales y con los residuales.

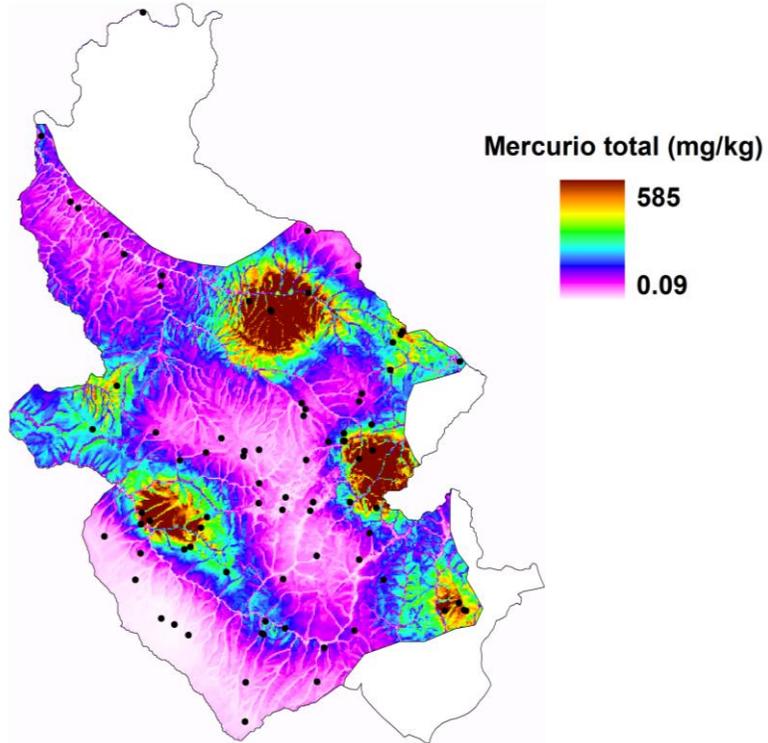


Figura 33. Dispersión de mercurio total empleando regresión kriging.

VII. CONCLUSIONES

a) Mercurio total en los sistemas terrestres (aire-suelo-planta-agua) en la región minera de San Joaquín, Querétaro.

La alta producción de mercurio que existió en la región, en especial en la década de los sesentas y setentas del siglo pasado, ha dejado una secuela considerable de terreros de mina expuestos a la intemperie y cuya dispersión se ve reflejada en la disminución de la calidad de los diferentes compartimentos de los sistemas ambientales.

La contaminación existente en la región de San Joaquín no llega a los niveles de los máximos productores de mercurio en el mundo: Almadén e Idrija (Slovenia); sin embargo, se asemeja a la hallada en otros importantes distritos mineros de segundo nivel mundial como Guizhou (China).

Un patrón recurrente de dispersión del mercurio en el paisaje, es la existencia de los niveles altos de mercurio en suelos, relacionados con las zonas de mayor concentración de terreros de minas, en donde el manejo y un procesamiento deficiente del cinabrio ha sido una constante. La dispersión del mercurio en suelos y sedimentos está controlada por la distancia que hay a las minas y por el relieve que propicia una constante erosión, transportándolo hacia las partes bajas por mecanismos hídricos.

Por otro lado, es frecuente ver a poca distancia de las bocaminas y como complemento económico, la existencia de parcelas de cultivo con la predominancia del maíz, resultando las raíces y las hojas más susceptibles a la acumulación del mercurio, lo que trae como resultado el ingreso del elemento a la cadena trófica y su bioacumulación lo que significa un alto riesgo para el ser humano y fauna.

La deposición de mercurio en el agua de lluvia, está especialmente vinculada con las partículas atmosféricas provenientes de los terrenos enriquecidos con mercurio, representando el 63% en la deposición, el restante se encuentra en forma disuelta. Existen

concentraciones de mercurio en el agua potable del área de estudio pero no representan ningún riesgo para la salud humana.

Las concentraciones de mercurio gaseoso que circundan en el aire permiten deducir que existe una continua volatilización de los terrenos enriquecidos con mercurio, por consiguiente, algunos habitantes podrían estar en contacto directo con este gas a través de la inhalación. Los niveles encontrados en la localidad son superiores a los estándares reportados. Estas emisiones favorecen a que se acumule este metal dentro de las estructuras de las plantas como el maíz.

Con base en lo anterior, la población de San Joaquín y su ambiente, presentan una exposición constante a la contaminación del mercurio, por lo que es necesario un monitoreo a largo plazo para determinar sus alcances.

b) Mercurio total y su relación con las propiedades físico-químicas del sistema terrestre aplicando árboles de decisión y modelos geoestadísticos.

Los terreros de mina expuestos a la intemperie presentaron cantidades elevadas de mercurio total, observándose su dispersión hacia los suelos y en sedimentos. La caracterización físico-química de los terreros de mina, suelos y sedimentos, mostró que los pH en las muestras colectadas fueron principalmente de neutros a alcalinos, hubo contenidos altos de materia orgánica, arcilla y capacidad de intercambio catiónico. Potenciales redox intermedios, baja conductividad eléctrica y presencia de aniones solubles.

De las diez propiedades físico-químicas analizadas, la materia orgánica, el pH, los bicarbonatos y el potencial redox, fueron relacionados en mayor grado con el mercurio, que la capacidad de intercambio catiónico, la conductividad eléctrica, los carbonatos, los cloruros, los sulfatos y la arcilla. En diferentes trabajos se ha observado que la relación del mercurio con algunas propiedades como la materia orgánica, el pH y los carbonatos resulta en ocasiones ambivalentes, con relaciones bajas y hasta no significativas, sin que se pueda establecerse una relación clara. En cambio, el análisis de regresión con árboles de decisión

fue claro en sus relaciones y específico para que contenidos en las propiedades se presenta la relación con el mercurio.

Existe una correspondencia entre el resultado de la regresión con árboles de decisión y los mapas elaborados con técnica geoestadística, observándose que en donde existen las mayores concentraciones de mercurio hay mayor cantidad de materia orgánica, pH y bicarbonatos, en cambio, en las menores concentraciones de mercurio, hubo mayor nivel de potencial redox. Aunque el procesamiento de la base de datos para la creación de los mapas causó que no correspondieran exactamente los valores del árbol de decisión con la clasificación de las propiedades en los mapas.

La integración espacial de las propiedades permitió distinguir la distribución del mercurio a diferentes concentraciones y su relación con el pH, la materia orgánica, los bicarbonatos y el potencial redox. El 46 % del área de estudio mostró concentraciones de mercurio superior a la NOM-147 (23 mg/kg), sin embargo, los altos contenidos de materia orgánica favorece a la retención, el pH de neutro a alcalino a la poca movilidad y los bicarbonatos a la neutralización, aunado al potencial redox intermedio, la región de estudio podría considerarse estable a la contaminación del mercurio en el sistema terrestre. Únicamente el 2% del área de estudio podría ser susceptible a la movilidad del mercurio.

La regionalización del área de estudio con atributos específicos de propiedades físico-químicas y de mercurio permitió entender el comportamiento del mercurio en el sistema terrestre e indicar las áreas prioritarias para futuros trabajos de remediación de suelos.

c) Dispersión de mercurio total y su relación con variables ambientales empleando regresión kriging.

El modelo de regresión kriging permitió estimar la distribución de las concentraciones de mercurio total dentro de la región minera de San Joaquín, mediante el uso de información espacial auxiliar. Este modelo mostró la distribución de las

concentraciones de mercurio total en la zona de estudio, resaltando aquellas zonas de mayor contaminación.

El uso de variables auxiliares (altitud, pendiente, aspecto de la pendiente, índice de humedad topográfico e índice de vegetación de diferencia normalizada) fueron útiles en el modelo para predecir las concentraciones de mercurio total. De las relaciones entre las variables ambientales y las concentraciones de mercurio total se obtuvieron interpretaciones de la distribución del mercurio.

VIII. CONCLUSIONES FINALES

En este último capítulo se resumen las conclusiones fundamentales de la investigación sobre la contaminación de mercurio total en el distrito minero de San Joaquín; se identifican las aportaciones originales de la tesis y se sugieren posibles temas para futuros trabajos de investigación.

1. Las conclusiones obtenidas se han agrupado y ordenado de acuerdo al objetivo específico de cada capítulo:

a) En el ámbito de los Sistemas Terrestres se observó la presencia de tres áreas que agrupan terreros con las mayores concentraciones de mercurio y que contribuyen a la dispersión del contaminante en suelos y sedimentos aledaños. Se sugiere que la acumulación de mercurio en las diversas estructuras de la planta de maíz, trae como resultado el ingreso del elemento a la red trófica. El 63% de la deposición de mercurio fue a través de la captación de agua de lluvia, derivada del transporte de partículas atmosféricas (aerosoles). Por otro lado, existe una continua volatilización de vapor de mercurio en los numerosos terreros enriquecidos con mercurio, que se encuentran a cielo abierto y dispersos en la zona de estudio. Los niveles de mercurio encontrados en suelos, en grano de maíz y en aire, resultaron superiores a los estándares reportados; en cambio en el agua potable las concentraciones fueron menores.

b) De las propiedades físico-químicas analizadas en terreros, suelos y sedimentos se observó que, la materia orgánica, el pH, los bicarbonatos y el potencial redox fueron las que mostraron una relación significativa con el mercurio total, lo que se logró a través de la aplicación de un análisis de regresión con árboles de decisión y el uso de modelos geoestadísticos. Estas relaciones permitieron deducir el comportamiento del mercurio en el sistema terrestre. Los altos contenidos de materia orgánica favorecen la retención, el pH de neutro a alcalino ayudan a la poca movilidad y los bicarbonatos a la neutralización; aunado a todo esto, el potencial redox intermedio le proporciona una estabilidad a la no contaminación dentro de la región de estudio. Únicamente el 2% del área podría ser

susceptible a la movilidad de mercurio. La integración espacial del mercurio y las propiedades físico-químicas podrían utilizarse para indicar áreas prioritarias para futuros trabajos de remediación de suelos.

c) El modelo geoestadístico “regresión kriging” permitió estimar la dispersión de las concentraciones de mercurio total dentro de la región minera, señalando las tres áreas con alto grado de contaminación.

2. Las aportaciones originales de la tesis fueron las siguientes:

a) Información variada recabada sobre la región minera de San Joaquín, indicaban datos vagos, contrastantes y preocupantes sobre la presencia del mercurio en el hombre y en el ambiente; por lo que se decidió realizar un análisis integral del comportamiento de mercurio total en los diferentes sistemas terrestres (aire, suelo, agua, planta). El comportamiento del mercurio en cada uno de estos compartimentos, toma como referencia a la Norma Oficial Mexicana (2004) y la Organización Mundial de Salud (2004). Asimismo, se comparan estos resultados con distritos mineros de nivel mundial.

b) Los métodos estadísticos paramétricos como correlación, regresión lineal y regresión lineal múltiple se utilizan para establecer la relación de una variable de estudio con otras variables asociadas a ella. Sin embargo, estos métodos tienen una aplicación limitada porque solo se pueden utilizar cuando hay relaciones lineales. El análisis realizado en esta tesis se ha basado en el uso de un método de estadística no paramétrica, como es la regresión con árboles de decisión, que permite establecer relaciones no lineales. Empleando esta técnica y asociándola con los modelos geoestadísticos para la integración de las propiedades analizadas, se ha podido establecer una relación entre el mercurio total y sus propiedades físico-químicas del sistema terrestre (terceros, suelos y sedimentos).

c) Los estudios clásicos para estimar los patrones espaciales de una variable de interés, están basados en los modelos kriging. Actualmente, estos interpoladores han ido evolucionando con nuevas propuestas, como es la regresión kriging, con el objetivo de

mejorar las predicciones de la variable de interés. Empleando este modelo se ha podido establecer la dispersión de mercurio total mediante el uso de algunas variables ambientales de la región minera de San Joaquín.

3. Las sugerencias de los posibles temas para futuros trabajos de investigación son:

a) Especiación de mercurio en suelos y plantas. Incide en el riesgo tóxico de los organismos y en el destino del contaminante.

b) Volatilización de vapor de mercurio en períodos secos y húmedos. Establecería la proporción de contacto que tiene el mercurio con los animales, plantas y la población humana.

c) Estudios toxicológicos con diversas especies de animales y plantas. Ayudaría a la comprensión de los procesos de alteración del ambiente, y sus posibles efectos en los seres vivos.

d) Evaluó de técnicas de remediación tanto de aislamiento como para descontaminación. Permitiría conocer la viabilidad de aplicación de dichas técnicas en la región minera de estudio.

IX. REFERENCIAS

- Adriano, D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Chapter 11: Mercury, pp. 411-458. Ed. Springer.
- Almeida, M.D., Lacerda, L.D., Bastos, W.R., Herrmann, J.C. 2005. Mercury loss from soils following conversion from forest to pasture in Rondonia, Western Amazon, Brazil. *Environmental Pollution* 137: 179-186.
- Babiarz, C.L., Hurley, J.P., Hoffman, S.R., Andren, A.W., Shaffer, M.M., Armstrong, D.E. 2001. Partitioning of total mercury and methyl-mercury to the colloidal phase in freshwaters. *Environ Sci Technol* 35: 4773-4782.
- Bartha, A., Varga-Barna, Zs. 2002. FOREGS Geochemical Baseline Programme: mercury determination from solid samples. Report for the FOREGS Geochemical Baseline Programme. Geological Institute of Hungary, Hungarian Geological Survey. Budapest, Hungary.
- Bennett, J.P., Jepsen, E.A., Roth, J.A. 2006. Field responses of *Prunus serotina* and *Asclepias syriaca* to ozone around southern Lake Michigan. *Environmental Pollution* 142 (2): 354-366.
- Benoit, J.M., C.C. Gilmour, R.P. Mason and A. Heyes. 1999. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability in sediment pore waters. *Environ. Sci. Tech.* 33: 951-957.
- Berterretche, M., Cohen, W.B., Hudak, A.T., Maiersperger, T.K., Gower, S.T., Dungan, J.L. 2005. Comparison of regression and geostatistical methods for mapping leaf area index (LAI) with Landsat ETM+ data over a boreal forest. *Remote Sensing of the Environment* 96: 49-61.
- Berzas Nevado J.J., Garcia Bermejo L.F., Rodriguez Martin-Doimeadios R.C. 2003. Distribution of mercury in the aquatic environment at Almadén, Spain. *Environmental Pollution* 122: 261-271.
- Biester, H., Gozar, M., Müller, G. 1999. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration* 65: 195-204.
- Boening, D.W. 2000. Ecological effects, transport, and fate of mercury; a general review. *Chemosphere* 40: 1335-1351.
- Bose-O'Reilly, S., McCarty, K., Steckling, N., Lettmeier, B. 2010. Mercury exposure and children's health. *Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care* 40: 186-215.

-
-
- Boulding, J.R. 1994. Description and sampling of contaminated soils: a field guide. CRC Press. Florida, USA.
- Bradl, H.B. 2005. Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation. Elsevier Academic Press, Amsterdam. 269 pp.
- Breiman, L., Friedman, J., Olsehn, R., Stone, C. 1984. Classification and regression trees. Wadsworth International Group. Chapman & Hall, New York.
- Briggs, David J. et al., 1997. Mapping urban air pollution using GIS: a regression-based approach. *International Journal of Geographic Information Science* 11: 699-718.
- Buffle, J. 1988. Complexation reactions in aquatic systems. An analytical approach. Ellis Horwood, Chichester, U.K.
- Cabrera-Vique, C., Ruíz-López, M.D., Javier, F. 2007. Mercurio en aguas del sureste de España: posibles fuentes de contaminación. *Ars Pharmaceutica* 48: 37-53.
- Carrillo-Martínez, M. 1998. Carta Geológica de México, Serie 1:100,000: Hoja Zimapán 14 Q-e (7) estados de Querétaro e Hidalgo. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- Chiu, N.H. 2011. Combining techniques for software quality classification: An integrated decision network approach. *Expert Systems with Applications* 38: 4618–4625.
- CRM – Consejo de Recursos Minerales. 1992. Geological-mining monograph of the state of Queretaro. Secretaría de Energía, Minas e Industria paraestatal, Subsecretaría de Minas e Industria Básica. 108 pp.
- Desauziers, V., Castre, N., and Le Cloirec, P. 1997. Sorption of methylmercury by clays and mineral oxides. *Environ. Technol.* 18: 1009-1018.
- Díaz-Viera, M.A. 2002. Geoestadística aplicada. Instituto de Geofísica, UNAM, Instituto de Geofísica y Astronomía, CITMA, Cuba. 135 pp.
- Domènech, X., Peral, J. 2006. Química ambiental de sistemas terrestres. Reverte, España. 239 pp.
- Duce, A.R., Hoffman, G.L. 1976. Atmospheric vanadium transport to the ocean. *Atmospheric Environment* 10: 989-996.
- Duce A.R., Mohnen V.A., Zimmerman P.R., Grosjean D., Cautreels W., Chatfield R., Jaenicke R., Ogree J.A., Pellizari E.D., Wallace G.T. 1983. Organic material in the global troposphere. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 21: 921-952.
-
-

-
-
- Environment Canada. 2010. Conceptual biogeochemical mercury cycle. <http://www.ec.gc.ca/mercure-mercury/default.asp?lang=En&n=67E16201-1> (24/04/2010)
- EPA – U.S. Environmental Protection Agency. 1986. Test methods for evaluating solid waste. SW-846 (NTIS PB88-239223 and PB89-148076).
- Español-Cano, Santiago. 2001. Toxicología del mercurio. Actuaciones preventivas en sanidad laboral y ambiental. Jornada Internacional sobre el impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica. Lima, Perú, 26-28 de septiembre de 2001. 66 pp.
- Ettler, V., Rohovec, J., Navrátil, T., Mihaljevič, M. 2007. Mercury distribution in soil profiles polluted by lead smelting. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 78: 12–16.
- Feng, X., Qiu, G. 2008. Mercury pollution in Guizhou, Southwestern China — An overview. *Science of The Total Environment* 400: 227-237.
- Figuroa-Navarro, C., Etchevers-Barra, J.D., Velázquez-Martínez, A., Acosta-Mireles, M. 2005. Concentración de carbono en diferentes tipos de vegetación de la sierra norte de Oaxaca. *TERRA Latinoamericana* 23: 57-64.
- Galváo, L., Corey, G. 1987. Mercurio. Serie Vigilancia 7. Organización Mundial de la Salud, México.
- Gaona-Martínez, X. 2004. “El mercurio como contaminante global. Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación a medio ambiente”, Tesis de Maestría, España, Universidad Autónoma de Barcelona. 139 pp.
- García, E. 1998. Información climática de México, escala 1:1,000,000. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (CONABIO). México, D.F.
- García-Sánchez, A., Murciago, A., Álvarez-Ayuso, E., Santa Regina, I., Rodríguez-González, M.A. 2009. Mercury in soils and plants in an abandoned cinnabar mining area (SW Spain). *Journal of Hazardous Materials* 168: 1319-1324.
- Gerdol, R., Bragazza, L. 2006. Effects of altitude on element accumulation in alpine moss. *Chemosphere* 64: 810–816.
- Gil, C., Ramos-Miras, J., Roca-Pérez, L., Boluda, R. 2010. Determination and assessment of mercury content in calcareous soils. *Chemosphere* 78: 409-415.
- Gnamusˇ, A., Byrne, A.R., Horvat, M. 2000. Mercury in the Soil-Plant-Deer-Predator food chain of a temperate forest in Slovenia. *Environmental Science & Technology* 34: 3337-3345.
-
-

-
-
- Goovaerts, P. 1998. Geostatistical tools for characterizing the spatial variability of microbiological and physico-chemical soil properties. *Biol Fertil Soils* 27: 315–334.
- Goovaerts, P. 1999. Geostatistics in soil science: state-of-the-art and perspectives. *Geoderma* 89: 1–45.
- Gosar, M., Pirc, S., Bidovec, M. 1997. Mercury in the Idrijca stream sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration* 58: 125–131.
- Grandjean, P. 2008. Mercury. Institute of Public Health, University of Southern Denmark, Odense, Denmark; Department of Environmental Health, Harvard School of Public Health, Boston, MA, USA.
- Gray, J.E., Hines, M.E., Higuera, P.L., Adatto, I., Lasorsa, B.K. 2004. Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the almadén mining district, Spain. *Environmental Science & Technology* 38: 4285–4292.
- Guo, Y., Feng, X., Li, Z., He, T., Yan, H., Meng, B., Zhang, J., Qiu, G. 2008. Distribution and wet deposition fluxes of total and methyl mercury in Wujiang River Basin, Guizhou, China. *Atmospheric Environment* 42: 7096–7103.
- Gustin, M.S., M.F. Coolbaugh, M.A. Engle, B.C. Fitzgerald, R.E. Keislar, S.E. Lindberg, D.M. Nacht, J. Quashnick, J.J. Rytuba, C. Sladek, H. Zhang and R.E. Zehner. 2003. Atmospheric mercury emission from mine wastes and surrounding geologically enriched terrains. *Environ. Geol.* 43: 339–351.
- Hanson, P.J., Lindberg, S.E., Tabberer, T.A., Owens, J.G., Kim, K-H. 1995. Foliar exchange of mercury vapor: evidence for a compensation point. *Water, Air and Soil Pollution* 80: 373–382.
- Harada, M. 1995. “Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution”. *Critical Reviews in Toxicology* 25 (1): 1–24.
- He, J., Tan, H., Sommar, J., Xiao, Z., Lindqvist, O. 1998. Mercury pollution in a mining area of Guizhou, China: fluxes over contaminated surfaces and concentrations in air, biological and geological samples. *Toxicological and Environmental Chemistry* 67: 225–236.
- Henderson, B.L., Bui, E.N., Moran, C.J., Simon, D.A.P. 2005. Australia-wide predictions of soil properties using decision trees. *Geoderma* 124: 383–398.
- Hengl, T., Heuvelink, G., Stein, A. 2004. A generic framework for spatial prediction of soil variables based on regression-kriging. *Geoderma* 122: 75–93.
-
-

-
-
- Hengl, T. 2007. A Practical Guide to Geostatistical Mapping of Environmental Variables. Scientific and Technical Research series, EUR 22904 EN, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. 165 pp.
- Hengl, T., Heuvelink, G.B.M., Rossiter, D.G. 2007. About regression-kriging: from equations to case studies. *Computers & geosciences* 33: 1301-1315.
- Hengl, T. 2009. A practical guide to geostatistical mapping. 2nd edition, University of Amsterdam. 293 pp.
- Hernández-Silva G. 2009a. Mercurio: impacto en el hombre y la naturaleza, al sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México. Centro de Geociencias, campus UNAM-Juriquilla, Querétaro. México. pp. 126.
- Hernández-Silva G., Scharek P., Bartha A., Solorio-Munguía G., Vasallo-Morales L., Lugo-de la Fuente J., Tullner T., Centeri C., Martínez-Reyes J. 2009b. Mercurio en suelos, sedimentos y terreros al sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México. En: Mercurio: impacto en el hombre y la naturaleza, al sur de la Sierra Gorda de Qro. México, Hernández-Silva G. (Ed.). Centro de Geociencias, campus UNAM-Juriquilla, Querétaro. México.
- Heyes, A., C.A. Miller and R.P. Mason. 2004. Mercury and methylmercury in the Hudson River sediment: impact of tidal resuspension on partitioning and methylation. *Marine Chem.* 90: 75-89.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Biester, H., Lillo, J., Lorenzo, S. 2003. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration* 80: 95-104.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Sánchez-Hernández, J.C., Molina, J.A., Esbri, J.M., Lorenzo, S. 2006. The Almadén district, Spain: anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites. *Science of The Total Environment* 356: 112–124.
- Hines, M.E., Horvat, M., Faganeli, J., Bonzongo, J-C J., Barkay, T., Major, E.B., Scott, K.J., Bailey, E.A., Warwick, J.J., Berry Lyons, W. 2000. Mercury biogeochemistry in the Idrija river, Slovenia, from above the mine into the Gulf of Trieste. *Environmental Research* 83: 129-139.
- Hintelmann, H., R. Harris, A. Heyes, J.P. Hurley, C.A. Kelly, D.P. Krabbenhoft, S. Lindberg, J.W.M. Rudd, K.J. Scott and V.L. ST Louis. 2002. Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a Boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study. *Environ. Sci. Tech.* 36: 5034-5040.
- Hoaglin, D.F., Mosteller, F., Tukey, J. 1983. *Understanding Robust and Exploratory Data Analysis*. John Willey & Sons, New York.

-
-
- Horvat, M., Jereb, V., Fajon, V., Logar, M., Kotnik, J., Faganeli, J., Hines, M.E., Bonzongo, J.C. 2002. Mercury distribution in water, sediment and soil in the Idrijca and Soca river systems. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* (2): 287-296.
- Hurley, J.P., Krabbenhoft, D.P., Babiarez, C.L., and Andren, A.W. 1994. Cycling of mercury across the sediment-water interface in Seepage lakes'. In: L.A. Baker, (ed.), *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*, ACS Advances in Chemistry Series No. 237. American Chemical Society, Washington, pp. 425-449.
- INE. 2000. Diagnóstico del mercurio en México. Instituto Nacional de Ecología. México, D.F. 30 pp.
- INEGI. 1973. Carta topográfica San Joaquín (F14-C58) a escala 1:50,000. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. México, D.F.
- INEGI. 1975. Carta edafológica San Joaquín (F14-C58) a escala 1:50,000. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. 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. pp. 130.
- Jing, Y.D., He, Z.L., Yang, X.E. 2007. Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils. *Chemosphere* 69: 1662–1669.
- Johnson, D.W., J.A. Benesch, M.S. Gustin, D.S. Schorran, S.E. Lindberg and J.S. Coleman. 2003. Experimental evidence against diffusion control of Hg evasion from soils. *Sci. Total Environ.* 304: 175-184.
- Karl, J.W. 2010. Making spatial predictions of attributes of rangeland ecosystems using regression kriging. *Rangeland Ecology and Management* 63: 335-349.
- Kocman, D., Horvat, M. 2011. Non-point source mercury emission from the Idrija Hg-mine region: GIS mercury emission model. *Journal of Environmental Management* 92: 2038-2046.
- Kocman, D., Vreča, P., Fajon, V., Horvat, M. 2011. Atmospheric distribution and deposition of mercury in the Idrija Hg mine region, Slovenia. *Environmental Research* (111): 1-9.
- Krabbenhoft, D.P., B.A. Branfireun and A. Heyes. 2005. Biogeochemical cycles affecting the speciation, fate and transport of mercury in the environment. pp. 139-156. *In*: M.B. Parsons and J.B. Percival (eds.). *Mercury: sources, measurements, cycles and effects*. Mineralogical Association of Canada. Halifax, Nova Scotia.
-
-

-
-
- Kump, L.R., Kasting, J.F., and Crane, R.G. 2009. *The Earth System*. Prentice-Hall, New Jersey. 432 pp.
- Lacerda, L.D., De Souza, M., Ribeiro, M.G. 2004. The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environmental Pollution* (129): 247-255.
- Langenscheidt, A. 1988. *Historia mínima de la minería en la Sierra Gorda*. Rolston-Bain, Windsor, Ont. 164 pp.
- Langenscheidt, A. 2006. La minería en la Sierra Gorda de Querétaro. *Arqueología Mexicana* 13 (77): 46-53.
- Li, P., Feng, X., Shang, L., Qiu, G., Meng, B., Liang, P., Zhang, H. 2008. Mercury pollution from artisanal mercury mining in Tongren, Guizhou, China. *Applied Geochemistry* 23: 2055-2064.
- Li, Y. 2010. Can the spatial prediction of soil organic matter contents at various sampling scales be improved by using regression kriging with auxiliary information?. *Geoderma* 159: 63-75.
- Lin, C.J., Pehkonen, S.O. 1999. The chemistry of atmospheric mercury: A review. *Atmospheric Environment* 33: 2067-2079.
- Lin, Y., Larssen, T., Vogt, R.D., Feng, X. 2010. Identification of fractions of mercury in water, soil and sediment from a typical Hg mining area in Wanshan, Guizhou province, China. *Applied Geochemistry* 25: 60-68.
- Lin, Y-P., Cheng, B-Y., Chu, H-J., Chang, T-K., Yu, H-L. 2011. Assessing how heavy metal pollution and human activity are related by using logistic regression and kriging methods. *Geoderma* 163: 275-282.
- Lindberg, B., Ebinghaus, E., Feng, F., Pirrone, P., 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.
- López-Granados, F., Jurado-Exposito, M., Pena-Barragan, J., Garcia-Torres, L. 2005. Using geostatistical and remote sensing approaches for mapping soil properties. *European Journal of Agronomy* 23: 279 - 289.
- Loredo, J., Ordóñez, A., Gallego, J.R., Baldo, C., García-Iglesias, J. 1999. Geochemical characterization of mercury mining spoil heaps in the area of Mieres (Asturias, northern Spain). *J. Geochem. Explor.* 67: 377-390.
-
-

-
-
- Martínez-Reyes J., Mitre-Salazar L.M., Hernández-Silva G., Hinojo-Alonso N.A. 2009. La mineralización de mercurio (Hg) en la Sierra Gorda, región de San Joaquín, Qro., México. Marco Geológico. pp. 5-15. En: Mercurio: impacto en el hombre y la naturaleza, al sur de la Sierra Gorda de Qro. México, Hernández-Silva G. (Ed.). Centro de Geociencias, campus UNAM-Juriquilla, Querétaro. México.
- Mason, R.P., W.F. Fitzgerald and F.M.M. Morel. 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochem. Cosmochim. Acta* 58: 3191-3198.
- Mason, R.P. and Fitzgerald, W.F. 1997. Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment. In: Sigel, A. and Sigel, H.: *Metal ions in biological systems*. Marcel Dekker, Inc. 34, pp. 53-111.
- Mason, R.P., Sheu, G-R. 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 16, 41093.
- Mason, R.P., Kim, E-H., Cornwell, J., Heyes, D. 2005. An examination of the factors influencing the flux of mercury, methylmercury and other constituents from estuarine sediment. *Marine Chemistry* 102: 96-110.
- Millán, R., Carpena, R.O., Schmid, T., Sierra, M.J., Moreno, E., Peñalosa, J., Gamarra, R., Esteban, E. 2007. Rehabilitación de suelos contaminados con mercurio: estrategias aplicables en el área de Almadén. *Ecosistemas* 16 (2): 56-66.
- Molina, J.A., Oyarzun, R., Esbrí, J.M., Higuera, P. 2006. Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district Spain: one of the most contaminated sites on Earth. *Environmental Geochemistry and Health* 28: 487-498.
- Moral, F.J. 2004. Aplicación de la geoestadística en las ciencias ambientales. *Ecosistemas* 2004/1, URL: <http://www.aet.org/ecosistemas/041/revision3.htm>.
- Navarro, A., Cardellach, E., Corbella, M. 2009. Mercury mobility in mine waste from Hg-mining areas in Almería, Andalusia (SE Spain). *Journal of Geochemical Exploration* 101: 236-246.
- NOM-127-SSA1. 1994. Modificación a la Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación*. México, D.F.
- NOM-021-RECNAT. 2000. Establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreos y análisis. *Diario Oficial de la Federación*. México, D.F.
-
-

-
-
- NOM-147-SEMARNAT/SSA1. 2004. Proyecto de Norma Oficial Mexicana. Establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio. Diario Oficial de la Federación. México, D.F.
- NOM-157-SEMARNAT-2009. 2009. Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. Diario Oficial de la Federación. México, D.F.
- Obrist, D., Gustin, M.S., Arnone, J.A., Johnson, D.W., Schorran, D.E., Verburg, P.J. 2005. Measurements of gaseous elemental mercury fluxes over intact tallgrass prairie monoliths during one full year. *Atmospheric Environment* 39: 957-965
- Odeh, I., Mcbratney, A.B., Chittleborough, D. 1995. Further results on prediction of soil properties from terrain attributes: heterotopic cokriging and regression kriging. *Geoderma* 67: 215–226.
- Pacyna, J.M. and E.G. Pacyna. 2005. Anthropogenic sources and global inventory of mercury emissions. In: *Mercury: Sources, Measurements, Cycles, and Effects*. M.B. Parsons and J.B. Percival (eds.), Mineralogical Association of Canada, Short Course Series Volume No. 32, Halifax, Canada.
- Palacio, J.L., G. Bocco, A. Velásquez, J.F. Mas, F. Takaki, A. Victoria, L. Luna, G. Gómez, J. López, M. Palma, I. Trejo, A. Peralta, J. Prado, A. Rodríguez, R. Mayorga y F. González. 2000. La condición actual de los recursos forestales en México: resultados del inventario forestal nacional 2000. *Boletín del Instituto de Geografía* 43: 183-203.
- Parsons, M.B., Percival, J.B. 2005. *Mercury: sources, measurements, cycles and effects*. Mineralogical Association of Canada. Halifax, Nova Scotia. pp. 298.
- Parsons, M.B., Percival, J.B. 2005. A brief history of mercury and its environmental impact. In: *Mercury: sources, measurements, cycles and effects*, Parsons M.B., Percival J.B. (Eds.). Mineralogical Association of Canada. Halifax, Nova Scotia.
- Patra, M., Sharma, A. 2000. Mercury toxicity in plants. *The Botanical Review* 66: 379–422.
- 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 antropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10: 5951 – 5964.
- PNUMA. 2005. Evaluación mundial sobre el mercurio. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Productos Químicos. Ginebra, Suiza.
-
-

-
-
- Pyatt, F.B., Pyatt, A.J., Walter, C., Sheen, T., Grattan, J.P. 2005. The heavy metal of skeletons from an ancient metalliferous polluted area in southern Jordan with particular reference to bioaccumulation and human health. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 60: 295-300.
- Qiu, G., Feng, X.B., Wang, S.F., Shang, L.H. 2005. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China. *Applied Geochemistry* 20: 627-638.
- Qiu, G., Feng, X., Wang, S., Shang, L. 2006. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan northeastern Guizhou, China. *Environmental Pollution* 142: 549-558.
- R Development Core Team. 2010. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.
- Ramos-Arroyo, Y.R., Siebe-Grabach, C.D. 2006. Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el distrito de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 23: 54-74.
- Rea, A.W., Lindberg, S.E., Scherbatskoy, T., Keeler, G.J. 2004. Mercury accumulation in foliage over time in two Northern mixed-hardwood forests. *Water, Air, and Soil Pollution* 133: 49-67.
- Rodriguez-Galeotti, E. 2006. La minería de mercurio en México. *Boletín de Mineralogía* 17: 29-36.
- Rodríguez Lado, L., Hengl, T., Reuter, H.I. 2008. Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. *Geoderma* 148: 189-199.
- Rodríguez Martín, J.A., López Arias, M., Grau Corbí, J.M. 2006. Heavy metal contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of multivariate geostatistical methods to study spatial variations. *Environ. Pollut.* 144: 1001-1012.
- Romic, M., Hengl, T., Romic, D., Husnjak, S. 2007. Representing soil pollution by heavy metals using continuous limitation scores. *Computers & Geosciences* 33: 1316-1326.
- Rothenberg, S.E., Du, X., Zhu, Y-G., Jay, A. 2007. The impact of sewage irrigation on the uptake of mercury in corn plants (*Zea mays*) from suburban Beijing. *Environmental Pollution* 149: 246-51.
- Rothwell, J.J., Futter, M. N., & Dise, N.B. 2008. A classification and regression tree model of controls on dissolved inorganic nitrogen leaching from European forests. *Environmental Pollution* 156: 544-552.
-
-

-
-
- Rytuba, J.J. 2000. Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact. *Science of The Total Environment* 260: 57-71.
- Schroeder, W., Munthe, J. 1998. Atmospheric Mercury – an overview. *Atmospheric Environmental* 32: 809-822.
- Schuster, E. 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes-a review of the literature. *Water Air Soil Pollut* 56: 667-680.
- Selin, N.E. 2009. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. *Annual Review of Environment Resources*, 34, 43–63.
- SGM – Servicio Geológico Mexicano. 2011. Panorama minero del estado de Querétaro. Servicio Geológico Mexicano y la Coordinación General de Minería. 51 pp.
- Servicio Geológico Mexicano. 1998. Carta geológico-minera San Joaquín F14-C58 a escala 1:50,000. Segunda edición. Pachuca, Hidalgo.
- Sierra, M.J., Millán, R., Esteban, E. 2009. Mercury uptake and distribution in Lavandula stoechas plants grown in soil from Almadén mining district (Spain). *Food and Chemical Toxicology* 47: 2761–2767.
- Skylberg, U., K. Xia and P.R. Bloom. 2000. Binding of mercury (II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects. *J. Environ. Qual.* 29: 855-865.
- Stamenkovic, J., Gustin, M.S. 2009. Nonstomatal and stomatal uptake of atmospheric mercury. *Environmental Science and Technology* 43: 1367–1372.
- Stratton, W.J., S. Lindberg and C.J. Perry. 2001. Atmospheric mercury speciation; Laboratory and field evaluation of a mist chamber method for measuring reactive gaseous mercury. *Environ. Toxicol. Chem.* 35: 170-177.
- Summers, A.O., Silver, S. 1978. Microbial Transformations of Metals. *Ann. Rev. Microbiol.* 32: 637-672.
- Szopka, K., Karczewska, A., Kabala, C. 2011. Mercury accumulation in the surface layers of mountain soils: A case study from the Karkonosze Mountains, Poland. *Chemosphere* 83: 1507-1512.
- The Merck Index. 2001. Décimotercera edición. John Wiley and Sons, New York.
- Temmerman, L., Waegeneers, N., Claeys, N., Roekens, E. 2009. Comparison of concentrations of mercury in ambient air to its accumulation by leafy vegetables: An important step in terrestrial food chain analysis. *Environmental Pollution* 157: 1337-1341.
-
-

-
-
- UNEP. 2002. Report of the Global Mercury Assessment Working Group on the Work of its First Meeting, Geneva, Switzerland, 9-13 September 2002.
- Vassallo, L.F., Starostin, V.I., Shatagin, N.N. 2000. Osnovine cherti metalloguenii Meksiki (Fundamental Characteristics of the Metallogeny of the Central Part of Mexico). *Izvestiya sekcii nauk o zemle (RAEN) Rossiiskoi Akademii Estestvennih Nauk. Journal Izvestiya Earth Sciences Section Russian Academy of Natural Sciences* 5: 33-44.
- Vega, R.F. 1997. Municipio de San Joaquín, Gobierno del estado de Querétaro. Querétaro, México. pp. 93.
- Vega, F.A., Matías, J.M., Andrade, M.L., Reigosa, M.J., Covelo, E.F. 2009. Classification and regression trees (CARTs) for modelling the sorption and retention of heavy metals by soil. *Journal of Hazardous Materials* 167: 615–624.
- Wang, S., Feng, X., Qiu, G., Fu, X., Wei, Z. 2007. Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern Guizhou, China. *Atmospheric Environment* 41: 5584–5594.
- Wang, X., Cheng, G., Zhong, X., Li, M. 2009. Trace elements in sub-alpine forest soils on the eastern edge of the Tibetan Plateau China. *Environmental Geology* 58: 635–643.
- Wasserman, J.C., Hacon, S., Wasserman, M.A. 2003. Biogeochemistry of mercury in the Amazonian environment. *Ambio: A Journal of the Human Environment* 32 (5): 336-342.
- Webster, R., Oliver, M.A. 2001. *Geostatistics for environmental scientists*. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester. 263 pp.
- WHO-IPCS. 2002. Elemental mercury and inorganic mercury compounds. Concise International Chemical Assessment Document No 50. World Health Organisation (WHO), International Programme on Chemical Safety (IPCS). Geneva, Switzerland, in preparation.
- WHO-IPCS. 2004. WHO Food Additives Series: 52. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- WHO. 2005. *Mercury in Drinking Water: Rolling revision to guidelines for drinking-water quality*. 3rd Edition, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Yarto-Ramírez, R., Gavilán-García, R., Castro-Díaz, J. 2004. La contaminación por mercurio en México. *Gaceta Ecológica* 72: 21-34.
-
-

ANEXO A. Análisis de mercurio total en los sistemas terrestres

Cuadro 1. Mercurio total en terreros de mina, suelos y sedimentos (mg kg^{-1}).

Muestra	Terrero hidrotermal	Terrero skarn	Terrero + Suelo	Suelos agrícolas	Suelos forestales	Sedimentos
1	595	8.5	270	314	11.9	13.4
2	416	15.5	346	0.50	5.3	336
3	125	12	363	16.3	3.6	687
4	1107	3.7	1448	60.8	4.7	171
5	69.6	25.6	14.6	180	6.9	14
6	273			38.2	1.7	27.6
7	88.9			5.6	0.2	4.6
8	43.2			0.58	1.9	32.2
9	66.1			5.3	1.8	58.2
10	164			11.6	3.1	10.7
11	2.4			4.4	7.9	2.2
12	2000			28.3	45.2	9.5
13	4164			27.5	0.91	15.9
14	193				3.8	29.7
15	3.9				15.9	42.3
16	392				0.98	15.2
17	309				0.67	49.4
18	2970				0.27	256
19					2.6	3.4
20					1.3	0.9
21					15	0.5
22					69.6	13.6
23					2.4	20
24					9.6	2.2
25					2.0	0.97
26					1.0	1.5
27						3.5

Cuadro 2. Mercurio total en la planta de maíz (mg kg^{-1}).

Muestra	Raíz	Cerca de las minas			Lejos de las minas			
		Tallo	Hoja	Grano	Raíz	Tallo	Hoja	Grano
1	0.23	0.94	0.18	0.16	1.73	1.04	0.60	0.13
2	6.25	2.02	1.33	0.86	0.44	0.33	0.55	0.29
3	0.57	0.58	0.44	0.08	0.81	0.21	4.01	0.05
4	4.35	0.88	8.29	0.24	0.10	0.08	0.21	0.23
5	0.91	0.72	0.46	0.21	0.37	0.95	1.38	0.16
6	0.36	1.30	0.78	0.31	0.34	0.12		0.15
7	0.16	0.20		0.10	3.93	0.11		0.95
8		0.25		0.12	2.90	0.32		0.49
9						0.44		0.34
10								0.58

Cuadro 3. Mercurio total en agua potable (ng l^{-1}), agua de lluvia ($\mu\text{g l}^{-1}$) y aire (ng m^{-3}).

Muestra	Agua Potable	Agua de lluvia			Aire
		Soluble	Insoluble	Soluble + Insoluble	
1	20	5.3	10.9	16.3	60.3
2	60	5.9	13.8	19.7	133.1
3	10	3.3	28.1	31.4	25.5
4	90	0.4	1.2	1.6	153.8
5	40	0.7	2.7	3.4	109.1
6	60	2.8	4.0	6.8	108.5
7	10	7.3	21.7	29.0	110.5
8	100	2.6	35.9	38.5	109.9
9	90	4.6	18.5	23.1	134.9
10	170	55.8	142.4	198.2	103.6
11	30	50.6	122.7	173.3	34.0
12	90	50.8	105.5	156.2	81.6
13	40	1.5	21.3	22.8	93.4
14	100	5.4	23.6	28.9	124.4
15	90	6.6	9.4	16.0	119.2
16	10	65.7	94.8	160.5	27.3
17	70	103.6	236.2	339.8	84.7
18	30	85.9	102.4	188.3	39.1
19		165.1	135.8	300.9	22.2
20		89.7	143.3	233.1	46.3
21		153.9	165.6	319.5	44.4
22		2.9	3.6	6.5	44.4
23		2.1	3.5	5.6	49.5
24		3.4	4.2	7.6	56.5
25					48.3
26					53.5
27					49.7
28					36.3
29					76.0
30					69.2
31					28.4
32					39.2
33					47.6
34					45.2
35					29.0
36					29.3
37					35.2
38					41.3

ANEXO B. Propiedades físico-químicas de los terreros, suelos y sedimentos.

Cuadro 1. Propiedades físico-químicas de los terreros hidrotermales (T_hidrotermal), terreros skarn (T_skarn), terrero + suelo, sedimentos, suelos agrícolas (Suelos_agrí), suelos forestales (Suelos_for), suelos con vegetación secundaria (Suelos_veg), suelos prehispánicos (Suelos_preh). * = No dato.

Muestra	pH agua	Materia orgánica (%)	Arcilla (%)	CIC (cmolc kg ⁻¹)	C.E. (dS/m)	Redox (mV)
T_hidrotermal	7.95	0.17	46	7.59	0.16	*
T_hidrotermal	7.14	6.19	34	36.34	1.23	190
T_hidrotermal	6.84	5.61	26	24.38	0.00	165
T_hidrotermal	6.85	*	28	52.44	0.63	185
T_hidrotermal	7.15	5.75	42	24.84	0.00	142
T_hidrotermal	7.22	7.02	44	24.38	1.37	148
T_hidrotermal	4.95	1.61	34	26.45	2.35	234
T_hidrotermal	7.18	*	32	25.76	1.11	190
T_hidrotermal	7.06	6.66	26	40.71	2.41	*
T_hidrotermal	7.39	4.08	28	18.86	0.20	240
T_hidrotermal	7.48	1.84	32	25.76	2.40	210
T_hidrotermal	7.05	7.02	21	30.59	0.61	242
T_hidrotermal	7.69	0.90	10	*	1.50	243
T_hidrotermal	8.09	*	28	8.74	0.28	148
T_hidrotermal	8.19	0.67	20	16.56	0.20	145
T_hidrotermal	7.71	*	12	14.26	0.00	230
T_hidrotermal	7.44	1.90	32	12.20	0.03	238
T_hidrotermal	7.26	8.51	36	25.30	1.09	136
T_hidrotermal	7.19	5.98	20	27.37	1.41	197
T_skarn	6.83	4.60	20	9.20	0.82	*
T_skarn	6.59	5.64	18	27.60	0.18	194
T_skarn	7.17	4.70	50	38.87	0.76	185
T_skarn	7.29	4.98	14	26.91	1.54	176
T_skarn	7.06	4.46	10	49.45	2.33	182
Terrero+Suelo	6.56	*	34	69.00	1.06	137
Terrero+Suelo	6.58	*	22	48.30	1.34	158
Terrero+Suelo	6.58	8.44	40	35.65	0.94	220
Terrero+Suelo	7.48	5.39	22	28.52	1.24	217
Terrero+Suelo	7.76	7.37	36	25.07	0.42	242
Sedimentos	5.88	7.82	28	*	0.46	155
Sedimentos	7.19	5.97	26	57.50	*	190
Sedimentos	6.87	3.22	22	17.94	1.16	186
Sedimentos	7.50	0.43	18	13.80	0.92	170
Sedimentos	7.42	0.12	10	14.55	0.37	179
Sedimentos	7.42	3.68	24	23.46	0.08	172
Sedimentos	7.30	0.98	12	19.09	0.31	163
Sedimentos	7.31	3.51	18	20.01	0.31	251
Sedimentos	7.25	1.61	16	20.70	0.01	149
Sedimentos	7.60	1.15	20	16.79	2.69	258
Sedimentos	7.55	1.04	14	14.49	2.23	243
Sedimentos	7.58	1.84	16	12.88	0.08	165
Sedimentos	7.55	1.61	22	12.65	1.14	246
Sedimentos	7.31	2.98	24	27.14	0.62	200
Sedimentos	7.67	1.78	24	29.90	0.60	160
Sedimentos	7.21	1.67	20	31.74	0.53	143

Cuadro 1. Continuación.

Muestra	pH agua	Materia orgánica (%)	Arcilla (%)	CIC (cmolc kg ⁻¹)	C.E. (dS/m)	Redox (mV)
Sedimentos	7.46	8.89	26	28.98	0.95	158
Sedimentos	7.39	*	21	45.08	0.90	253
Sedimentos	7.50	2.23	28	19.32	0.22	249
Sedimentos	7.76	0.45	12	12.40	3.00	245
Sedimentos	7.62	0.33	10	8.20	1.76	242
Sedimentos	7.56	0.89	8	17.20	0.01	230
Sedimentos	7.46	1.00	12	10.20	2.46	239
Sedimentos	7.68	1.34	8	13.80	0.78	246
Sedimentos	7.86	1.22	8	9.80	0.00	263
Sedimentos	7.62	0.55	34	17.20	0.96	260
Sedimentos	7.41	1.44	34	21.60	1.89	273
Sedimentos	7.61	0.89	26	17.60	*	160
Suelos_agrí	7.08	3.98	30	41.86	1.23	175
Suelos_agrí	5.22	3.45	36	11.50	1.72	215
Suelos_agrí	5.62	2.81	32	17.48	0.50	*
Suelos_agrí	7.18	4.47	22	25.53	1.01	157
Suelos_agrí	7.25	8.05	30	33.81	1.02	247
Suelos_agrí	7.82	7.94	28	34.96	0.83	197
Suelos_agrí	7.31	*	48	32.20	0.49	188
Suelos_agrí	7.50	2.72	44	37.95	0.56	145
Suelos_agrí	7.72	3.82	30	25.07	0.61	243
Suelos_agrí	7.18	5.44	37	19.40	0.86	260
Suelos_agrí	7.49	5.56	36	15.60	0.45	257
Suelos_agrí	7.25	1.90	38	26.45	*	200
Suelos_agrí	7.20	1.90	44	*	*	*
Suelos_for	6.51	9.08	18	25.53	0.84	252
Suelos_for	6.04	*	35	34.50	1.04	228
Suelos_for	7.13	5.32	42	23.92	1.58	238
Suelos_for	7.45	*	38	43.01	0.93	246
Suelos_for	*	*	25	26.22	1.38	228
Suelos_for	6.68	*	30	33.12	0.77	169
Suelos_for	6.61	5.92	20	*	*	*
Suelos_for	6.47	3.24	28	42.32	0.70	246
Suelos_for	6.95	6.24	32	19.60	0.32	247
Suelos_for	7.28	*	24	35.88	1.19	225
Suelos_for	*	*	34	31.05	0.65	267
Suelos_for	6.81	6.64	44	25.07	0.65	252
Suelos_for	7.12	5.88	54	24.38	0.06	253
Suelos_for	6.46	3.30	42	15.41	0.08	248
Suelos_for	7.27	3.24	38	24.15	*	*
Suelos_for	6.77	6.01	34	9.20	0.29	240
Suelos_for	7.85	3.12	22	37.26	0.49	243
Suelos_for	7.66	6.80	24	56.35	0.65	270
Suelos_for	7.39	0.56	26	18.00	0.27	225
Suelos_for	7.03	1.87	18	21.80	0.30	243
Suelos_for	7.39	0.78	26	14.95	0.34	*
Suelos_for	7.29	2.79	26	17.25	0.51	241
Suelos_for	6.76	*	54	15.87	0.20	278
Suelos_for	7.99	3.00	53	23.69	0.57	231
Suelos_for	7.29	6.40	44	16.40	0.38	243
Suelos_for	7.07	4.27	40	18.80	0.59	265

Cuadro 1. Continuación.

Muestra	pH agua	Materia orgánica (%)	Arcilla (%)	CIC (cmolc kg ⁻¹)	C.E. (dS/m)	Redox (mV)
Suelos_for	6.73	5.43	42	17.80	0.39	260
Suelos_veg	5.86	*	33	35.88	0.78	230
Suelos_veg	7.71	9.04	16	52.21	0.72	135
Suelos_veg	7.06	6.33	38	30.80	0.89	249
Suelos_preh	7.60	5.81	28	30.13	0.50	256
Suelos_preh	6.40	*	30	77.97	1.11	260
Suelos_preh	6.42	7.76	28	60.72	1.17	246
Suelos_preh	6.76	7.76	26	47.61	1.27	*
Suelos_preh	7.35	*	32	43.70	1.48	155

Cuadro 2. Propiedades físico-químicas de los terreros hidrotermales (T_hidrotermal), terreros skarn (T_skarn), terrero + suelo, sedimentos, suelos agrícolas (Suelos_agrí), suelos forestales (Suelos_for), suelos con vegetación secundaria (Suelos_veg), suelos prehispánicos (Suelos_preh). * = No dato.

Muestra	pH extracto de saturación	Carbonatos (mg/kg)	Bicarbonatos (mg/kg)	Cloruros (mg/kg)	Sulfatos (mg/kg)
T_hidrotermal	7.59	*	*	*	289.0
T_hidrotermal	7.67	61.8	251.4	109.6	52.0
T_hidrotermal	7.72	115.7	*	136.7	39.9
T_hidrotermal	7.82	204.6	312.0	332.4	114.6
T_hidrotermal	7.50	169.6	344.8	50.1	405.2
T_hidrotermal	7.57	70.6	287.0	135.5	67.3
T_hidrotermal	5.78	133.0	202.9	235.8	*
T_hidrotermal	7.11	19.8	70.5	32.2	13.4
T_hidrotermal	6.92	94.4	64.0	120.9	700.1
T_hidrotermal	8.67	71.7	97.2	91.8	285.2
T_hidrotermal	8.91	93.0	31.5	384.6	439.2
T_hidrotermal	8.21	91.6	124.2	99.2	63.5
T_hidrotermal	7.46	53.4	54.3	78.8	593.3
T_hidrotermal	6.93	54.3	*	25.7	215.8
T_hidrotermal	6.81	76.8	*	45.4	20.8
T_hidrotermal	7.99	69.8	*	51.5	22.2
T_hidrotermal	7.43	62.2	210.8	98.0	371.7
T_hidrotermal	7.25	55.0	167.7	81.2	52.8
T_hidrotermal	7.48	127.5	*	131.8	74.0
T_skarn	6.92	20.9	106.1	74.0	138.6
T_skarn	7.22	58.0	59.0	62.9	274.1
T_skarn	6.68	48.7	123.9	115.2	541.8
T_skarn	7.06	47.5	96.7	63.2	317.7
T_skarn	6.47	63.9	*	56.6	462.2
Terrero+Suelo	7.14	91.6	279.5	216.6	84.4
Terrero+Suelo	7.55	118.4	*	113.7	47.4
Terrero+Suelo	7.48	43.1	306.9	178.3	69.0
Terrero+Suelo	6.44	90.1	30.5	133.1	358.4
Terrero+Suelo	7.91	144.5	*	59.7	78.6

Cuadro 2. Continuación.

Muestra	pH extracto de saturación	Carbonatos (mg/kg)	Bicarbonatos (mg/kg)	Cloruros (mg/kg)	Sulfatos (mg/kg)
Sedimentos	6.60	95.2	225.8	121.8	53.0
Sedimentos	7.73	106.2	216.0	292.8	338.4
Sedimentos	6.97	25.8	235.7	98.9	305.1
Sedimentos	7.03	41.5	126.7	67.5	428.8
Sedimentos	6.58	90.6	*	87.0	75.5
Sedimentos	7.71	56.4	229.5	133.3	493.1
Sedimentos	9.21	20.5	104.1	60.5	244.5
Sedimentos	*	44.0	89.4	64.9	227.5
Sedimentos	8.9	69.1	23.4	108.9	*
Sedimentos	8.23	65.8	44.6	90.8	409.4
Sedimentos	8.11	77.5	19.7	45.8	375.6
Sedimentos	8.45	63.2	128.5	93.3	435.0
Sedimentos	8.22	56.1	228.3	107.8	226.9
Sedimentos	8.65	102.3	69.3	100.7	65.0
Sedimentos	8.02	40.5	144.2	41.9	177.6
Sedimentos	6.73	45.5	115.7	53.8	39.8
Sedimentos	7.76	99.7	135.2	108.0	317.7
Sedimentos	7.65	190.6	710.5	168.9	564.4
Sedimentos	6.62	60.3	30.7	98.0	31.2
Sedimentos	7.25	75.9	102.9	89.7	623.0
Sedimentos	7.83	60.7	20.6	53.8	465.7
Sedimentos	7.41	55.4	75.1	60.0	442.2
Sedimentos	7.33	50.1	127.2	81.3	504.9
Sedimentos	7.43	49.4	100.6	65.7	62.8
Sedimentos	8.14	71.3	*	42.1	368.1
Sedimentos	7.11	81.7	55.4	80.4	303.3
Sedimentos	6.72	68.1	138.6	201.3	784.7
Sedimentos	7.76	60.2	122.4	257.9	652.9
Suelos_agrí	7.99	118.7	80.5	303.9	104.5
Suelos_agrí	7.67	20.9	127.4	92.5	530.4
Suelos_agrí	6.57	75.1	25.5	73.9	57.6
Suelos_agrí	7.58	61.1	217.3	144.3	53.8
Suelos_agrí	8.26	68.3	416.9	131.2	380.7
Suelos_agrí	7.42	62.0	189.1	91.6	64.5
Suelos_agrí	7.80	86.2	131.5	127.3	58.7
Suelos_agrí	7.48	138.9	*	102.6	411.3
Suelos_agrí	7.51	96.8	*	85.8	53.8
Suelos_agrí	7.71	65.2	165.7	105.9	67.8
Suelos_agrí	7.01	225.0	*	110.8	93.1
Suelos_agrí	*	*	*	*	*
Suelos_agrí	*	*	*	*	*
Suelos_for	8.38	162.2	41.2	251.6	70.9
Suelos_for	8.59	199.8	101.6	162.3	112.0
Suelos_for	8.40	116.8	79.2	195.5	71.7
Suelos_for	8.81	98.0	598.0	231.6	78.5
Suelos_for	8.31	405.7	137.5	299.6	546.7
Suelos_for	4.80	110.5	112.3	119.7	64.9
Suelos_for	*	*	*	*	*
Suelos_for	8.41	107.7	328.5	116.7	60.3
Suelos_for	8.66	139.7	71.0	103.2	47.2

Cuadro 2. Continuación.

Muestra	pH extracto de saturación	Carbonatos (mg/kg)	Bicarbonatos (mg/kg)	Cloruros (mg/kg)	Sulfatos (mg/kg)
Suelos_for	7.90	90.2	458.5	133.2	72.2
Suelos_for	7.08	617.4	*	304.0	983.5
Suelos_for	8.43	96.4	130.7	94.9	68.9
Suelos_for	7.85	118.0	40.0	104.5	63.0
Suelos_for	5.63	147.8	75.1	109.1	35.3
Suelos_for	*	*	*	*	*
Suelos_for	6.57	124.7	42.3	49.1	184.7
Suelos_for	8.01	65.9	167.6	68.2	34.1
Suelos_for	6.89	165.0	167.7	113.7	52.6
Suelos_for	7.57	88.0	387.7	78.0	281.8
Suelos_for	6.44	94.6	32.1	55.9	55.2
Suelos_for	7.50	84.8	229.9	75.2	67.3
Suelos_for	5.98	112.6	22.9	39.9	30.7
Suelos_for	7.10	57.5	175.4	59.4	36.8
Suelos_for	7.03	105.6	107.4	104.0	308.6
Suelos_for	7.61	85.8	174.5	101.4	51.5
Suelos_for	7.80	131.8	44.7	129.8	73.8
Suelos_for	5.94	82.9	84.3	122.5	42.9
Suelos_veg	8.27	178.2	483.3	210.6	94.5
Suelos_veg	7.78	238.2	60.5	158.3	71.1
Suelos_veg	7.83	259.1	131.7	172.2	97.8
Suelos_preh	8.94	52.5	53.4	100.9	48.4
Suelos_preh	8.83	232.3	177.1	257.3	83.1
Suelos_preh	8.67	112.0	569.3	248.1	97.9
Suelos_preh	8.41	202.9	*	269.7	100.7
Suelos_preh	8.75	93.1	425.9	261.2	376.3