

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES**

**“CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LAS EMISIONES DE Hg°  
EN LA ZONA MINERA DE SAN JOAQUÍN, QUERÉTARO”**

**TESIS**

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA:

Ing. Agr. CLAUDIA OLIVIA JIMÉNEZ TAPIA

DIRIGIDA POR:

Dr. JUAN CAMPOS GUILLÉN

QUERÉTARO, QRO., NOVIEMBRE 2011



**Universidad Autónoma de Querétaro**  
**Facultad de Ciencias Naturales**  
**Maestría en Recursos Bióticos**

**“CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LAS EMISIONES DE Hg° EN LA ZONA  
MINERA DE SAN JOAQUÍN, QUERÉTARO”**

Tesis  
Que como parte de los requisitos para obtener el grado de  
Maestra en Ciencias

**Presenta:**  
Ing. Agr. Claudia Olivia Jiménez Tapia

**Dirigida por:**  
Dr. Juan Campos Guillén

**SINODALES**

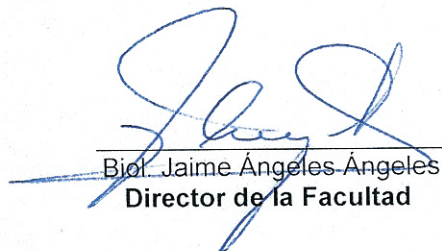
Dr. Juan Campos Guillén  
**Presidente**


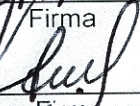
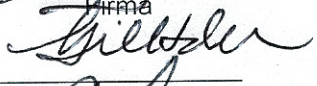

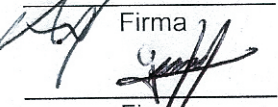
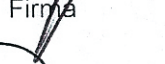
M. en C. Sara Solís Valdez  
**Secretario**

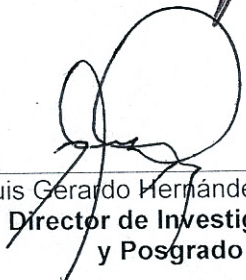
Dr. Gilberto Hernández Silva  
**Vocal**

Dr. Aurelio Guevara Escobar  
**Suplente**

Dra. Rocío García Martínez  
**Suplente**

  
Biot. Jaime Angeles Angeles  
**Director de la Facultad**

  
Firma  
  
Firma  
  
Firma  
  
Firma  
  
Firma  
  
Firma

  
Dr. Luis Gerardo Hernández Sandoval  
**Director de Investigación  
y Posgrado**

Noviembre de 2011  
Querétaro, Qro.  
México

## RESUMEN

La Región Minera de San Joaquín, Querétaro, se ha caracterizado por la explotación del mercurio desde tiempos prehispánicos. Consecuentemente, terreros y suelos adyacentes a los sitios de explotación representan un foco rojo en cuanto a la emisión de mercurio al ambiente. El mercurio divalente ( $\text{Hg}^{2+}$ ) es la especie dominante en el suelo y su reducción a mercurio gaseoso elemental ( $\text{Hg}^{\circ}$ ) es el proceso que determina su flujo hacia la atmósfera. En este trabajo se midió la concentración de  $\text{Hg}^{\circ}$  volátil emitido por 13 muestras; siete suelos, tres sedimentos y tres terreros de la región, sometidos a diferentes tratamientos de temperatura a escala de microcosmos. Para el muestreo del  $\text{Hg}^{\circ}$  en aire se implementó un dispositivo de muestreo pasivo usando como sorbente una solución ácida de  $\text{KMnO}_4$  y su concentración se determinó por absorción atómica. Para el cálculo de la concentración de  $\text{Hg}^{\circ}$  en aire se determinó la tasa de muestreo específica para  $\text{Hg}^{\circ}$  en el sorbente utilizado. El uso de la solución ácida de  $\text{KMnO}_4$ , así como la obtención de la tasa de muestreo simplifican el proceso analítico para la determinación de  $\text{Hg}^{\circ}$  en aire para la obtención de datos de resolución geográfica, útiles para el modelaje de las emisiones de  $\text{Hg}^{\circ}$ . Se obtuvieron concentraciones de  $\text{Hg}^{\circ}$  en aire desde 0.12 hasta 103.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , que son representativas de la cantidad de  $\text{Hg}^{\circ}$  formado a partir del  $\text{HgT}$  contenido en las muestras, bajo las condiciones del muestreo. Los resultados mostraron un incremento en la concentración de  $\text{Hg}^{\circ}$  volátil formado en relación al incremento en la temperatura, dependiente tanto del incremento en el contenido de  $\text{HgT}$ , y de los valores de pH; como del decremento en el contenido de carbono orgánico y de la capacidad de intercambio catiónico en las muestras. Los datos sugieren la necesidad de modelar las emisiones de  $\text{Hg}^{\circ}$  bajo diversos escenarios reales.

**Palabras clave:** (Mercurio, Volatilización, muestreo pasivo, Región Minera de San Joaquín).

## ABSTRACT

The region of San Joaquín, Querétaro, is characterized by mercury mining since prehispanic times. Consequently, mine tailings and soils adjacent to mining sites are a hot point in terms of mercury emissions into the environment. Divalent mercury ( $\text{Hg}^{2+}$ ) is the dominant mercury form in the soil and its reduction to elemental gaseous mercury ( $\text{Hg}^{\circ}$ ) is the main form of removal and redistribution of this highly toxic element in the environment. In this work, the  $\text{Hg}^{\circ}$  emissions were measured from 13 samples: seven soils, three mine tailings and three river sediments under different temperature treatments at microcosms scale. A sampling passive device was implemented to collect the  $\text{Hg}^{\circ}$  from the samples and the  $\text{Hg}^{\circ}$  concentration was measured by atomic absorption. To calculate the concentration of  $\text{Hg}^{\circ}$  emitted into the air, it was necessary determine the specific sampling rate of  $\text{Hg}^{\circ}$  in the sorbent used; it was an acid  $\text{KMnO}_4$  solution. Both, the use of acid  $\text{KMnO}_4$  solution and the sampling rate obtained, simplifies the analytical process for the determination of  $\text{Hg}^{\circ}$  in air, to obtain spatial resolution data useful for modeling emissions of  $\text{Hg}^{\circ}$ . In this work, the  $\text{Hg}^{\circ}$  concentrations in air were obtained from 0.12 to 103.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , which are representative of the amount of  $\text{Hg}^{\circ}$  formed from  $\text{HgT}$  content in the samples under the conditions of sampling. The results showed an increase in the concentration of volatile  $\text{Hg}^{\circ}$  formed in relation to the increase in temperature, dependent on both, the increase in the content of  $\text{HgT}$  and pH values, and in the decrease in organic carbon content and cation exchange capacity in the samples. The data suggest the need to model the emission of  $\text{Hg}^{\circ}$  under various realistic scenarios.

**Keywords:** (Mercury, Volatilization, passive sampling, Mining region of San Joaquin).

## DEDICATORIAS

A ti Enrique, por tu apoyo y sentido del humor en todo momento, por enseñarme que la paciencia es imprescindible para que las cosas tengan sentido.

A Clarisa y Luis Enrique, porque sus presencias encantadoras hacen perceptibles las maravillosas posibilidades del mundo real, por enseñarme que los sueños deben anclarse a la realidad utilizando el intelecto, para que puedan ser compañeros tangibles en este asunto de vivir...

Gracias por ser pacientes y acompañarme en mi deseo de explorar nuevas  
posibilidades.

A mis padres y hermanos, invaluable forjadores de lo que soy ahora, gracias por coincidir con migo en el tiempo y en el espacio.

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por brindarme los recursos para poder realizar mi preparación como Maestra en Ciencias.

Al posgrado en Recursos Bióticos de la Facultad de Ciencias Naturales de la UAQ, maestros y compañeros por enriquecer mi vida y brindarme la posibilidad de lograrlo.

Al Dr. Juan Campos Guillén, por su apoyo, confianza, sencillez y practicidad; por hacer que todo pareciera más sencillo.

A la maestra en Ciencias Sara Solís Valdez, por el apoyo claro, conciso y puntual para la realización de este trabajo de investigación.

Al Dr. Gilberto Hernández Silva, por darme la oportunidad de trabajar en el CGEO-UNAM, y facilitar la comprensión de mi trabajo.

Al Dr. Aurelio Guevara, por su valiosa ayuda para replantearme una y otra vez las posibilidades de cómo hacer las cosas y verlas desde diferentes ángulos.

A la Dra. Rocío García Martínez por sus observaciones precisas para darle carácter a este trabajo de investigación.

A Xóchitl, gracias por tu amistad y todo tu apoyo.

Al M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes, por su apoyo para la comprensión de la parte química de este trabajo.

A la Unidad de Servicios Químicos, de la Facultad de Química de la UAQ. Yadira, Cris y Romel, por su disposición y apoyo.

# ÍNDICE

	Página
RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
DEDICATORIAS	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE	v
ÍNDICE DE CUADROS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISION DE LITERATURA	5
MINERÍA DEL MERCURIO EN SAN JOAQUÍN	5
MERCURIO EN EL AMBIENTE	7
MERCURIO EN EL SUELO	8
Adsorción del mercurio a la materia orgánica del suelo	9
Adsorción del mercurio a superficies minerales	11
Desorción y disolución del mercurio en el suelo	12
Transformación biológica del mercurio en el suelo	13
VOLATILIZACIÓN DEL MERCURIO DEL SUELO	14
Influencia de las características del suelo en la volatilización de Hg°	16
Influencia de las condiciones ambientales en la volatilización de Hg°	18
MERCURIO EN LA ATMÓSFERA	19
CONTAMINACIÓN CON MERCURIO ELEMENTAL (Hg°)	20
EFECTOS A LA SALUD HUMANA OCACIONADOS POR LA EXPOSICIÓN AL Hg° VOLÁTIL	22
LEGISLACIÓN AMBIENTAL MEXICANA REFERENTE	

	A LAS EMISIONES DE Hg° POR LA ACTIVIDAD MINERA	24
	MEDICIÓN DEL VAPOR DE Hg°	26
	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	32
III.	MATERIALES Y MÉTODOS	33
	MUESTRAS ESTUDIADAS	33
	REGIÓN MINERA DE SAN JOAQUÍN	35
	CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS	36
	MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE Hg° EMITIDO POR LAS MUESTRAS ESTUDIADAS	37
	Dispositivo de muestreo pasivo del Hg° emitido por las muestras	38
	Cálculo de la concentración de Hg° emitido al aire	39
	Determinación de la tasa de muestreo por difusión pasiva del Hg° en la trampa ácida de KMnO <sub>4</sub>	40
	Determinación de la masa de Hg° muestreado	41
	Determinación de la concentración de Hg° en la cámara de muestreo	43
	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	46
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
	Dispositivo de muestreo del Hg° en los microcosmos	47
	Determinación de la tasa de muestreo por difusión pasiva del Hg° en la solución de KMnO <sub>4</sub>	48
	Determinación de la masa (m) de Hg° para la obtención de la tasa de muestreo	48
	Determinación de la concentración (c) de Hg° en la cámara de muestreo para la obtención de la tasa de muestreo	48
	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	52
V.	CONCLUSIONES	58
VI.	LITERATURA CITADA	60



## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Características físicas y químicas de las Muestras estudiadas	37
2	Masa (m) de Hg <sup>0</sup> muestreado por difusión pasiva en la atmósfera de los microcosmos	47
3	Determinación de la concentración de Hg <sup>0</sup> en la cámara de muestreo a diferentes temperaturas de la trampa	49
4	Cálculo de la tasa de muestreo (k) por difusión pasiva del Hg <sup>0</sup> en la trampa ácida de KMnO <sub>4</sub>	49
5	Concentración de Hg <sup>0</sup> emitido al aire por las muestras estudiadas a las distintas temperaturas	50
6	Características de las muestras asociadas al Hg <sup>0</sup> emitido	52
7	Análisis de la variación de las emisiones de Hg <sup>0</sup> volátil a partir de las muestras sometidas a diferentes tratamientos de temperatura (15, 20, 25 y 30°C)	54

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1	Localización de los sitios de procedencia de las muestras estudiadas	34
2	Región minera de San Joaquín	36
3	Dispositivo de Muestreo Pasivo del Hg <sup>0</sup> emitido por las muestras a escala de microcosmos	39
5	Dispositivo de Muestreo Pasivo para la determinación de la masa (m) de Hg <sup>0</sup> , a partir de una concentración conocida de Hg <sup>0</sup> en la cámara de muestreo	42
4	Dispositivo de Muestreo Activo para obtener la concentración de Hg <sup>0</sup> en la cámara de muestreo	45
6	Emisión de Hg <sup>0</sup> volátil en relación a las temperaturas a las que fueron sometidas las muestras	5

## INTRODUCCION

El mercurio es reconocido como un elemento de preocupación mundial por ser uno de los más tóxicos para los organismos vivos; es capaz de transportarse a grandes distancias en la atmósfera, de permanecer en el ambiente y de ser susceptible de bioacumularse en los ecosistemas a través de procesos de metilación biológica, lo cual hace que esté circulando continuamente entre los distintos compartimentos ambientales (WHO, 2000; UNEP, 2003).

El ciclo de este elemento a partir de la emisión de fuentes naturales no ha representado riesgo para la vida por miles de años; sin embargo, durante los últimos 150 años, las emisiones antropogénicas de mercurio han, al menos, duplicado a las fuentes naturales en cuanto a las entradas de mercurio a la atmósfera (Hylander y Meili, 2003). La quema de combustibles, principalmente carbón, contribuye con el 75%; la minería y demás operaciones de extracción de mercurio primario constituyen la movilización humana del metal para uso intencional en productos y procesos; así, esta actividad y sus desechos; así como, las re-emisiones de mercurio de origen antropogénico previamente depositado en agua o suelo (Schlüter, 1996; E. C., 2002; UNEP, 2009), contribuyen como fuentes puntuales de emisión de mercurio a la atmósfera (Schlüter, 1996; UNEP, 2002); donde, su transporte y transferencia a receptores acuáticos y terrestres depende principalmente de las características químicas y físicas de las especies volátiles (E. C., 2002; UNEP, 2002).

Es de gran importancia considerar los efectos a largo plazo de las deposiciones del mercurio emitido a la atmósfera pues el riesgo de que se produzcan efectos adversos para el ambiente y la salud humana está relacionado con la acumulación de mercurio en las capas superiores de los suelos, con la

bioacumulación en los ecosistemas acuáticos y con su volatilización. Las emisiones atmosféricas de mercurio antropogénico están en el rango de 3500 (Pacyna y Pacyna, 2011) a 8000 (Obrist, 2011) toneladas por año y se estima que el 60% de estas entradas de mercurio a la atmósfera termina en la superficie de suelos (Morel *et al.*, 1998), los cuales usualmente son un depósito seguro para muchos de los químicos que, de alguna manera harían muy difícil la vida como la conocemos (Greenland y Hayes, 1978), pero las concentraciones actuales de materiales tóxicos en el ambiente han rebasado la capacidad del suelo para amortiguar el flujo de materiales en los ciclos biogeoquímicos.

La forma predominante de mercurio en el suelo es el mercurio divalente ( $\text{Hg}^{2+}$ ) y la forma en que mayormente se emite de este es como mercurio elemental ( $\text{Hg}^{\circ}$ ) volátil. La liberación del  $\text{Hg}^{2+}$  depende de su reducción a  $\text{Hg}^{\circ}$ , esta transformación química está influenciada por procesos bióticos (Tabak *et al.*, 2005) y abióticos como fotólisis, reacciones redox, concentración en el suelo, luz, temperatura (Schlüter, 1996; Choi y Holsen, 2008) y precipitación (Song y Heyst, 2005). Sin embargo, las mediciones de emisiones de  $\text{Hg}^{\circ}$  a partir del suelo indican que los procesos abióticos son más importantes que los procesos bióticos en su reducción y consecuente emisión (Choi y Holsen, 2008).

El mercurio en la naturaleza se encuentra principalmente en forma de cinabrio o sulfuro de mercurio ( $\text{HgS}$ ), mineral conocido desde hace más de 3000 años, siendo extraído y utilizado por diversas civilizaciones; tal es el caso de la Región minera de San Joaquín en la Sierra Gorda Queretana, en donde existen registros de su explotación desde tiempos prehispánicos por varios asentamientos humanos y hasta mediados del siglo XX, cuando alcanzó su máxima producción. Este prolongado período de actividad minera ha provocado la acumulación de mercurio en los sistemas terrestres y posibles afectaciones en la salud pública de la región, donde los residuos de una gran cantidad de antiguas explotaciones mineras se han intemperizado gradualmente e incorporado al ambiente representando un riesgo potencial para los ecosistemas en general.

En la región minera de San Joaquín, (Hernández-Silva *et al.*, 2009) se encontraron concentraciones de mercurio total (HgT) en suelos, superiores a los límites permisibles por la NOM-147-SEMARNAT-2000, de 23 ppm para suelos de uso agrícola y habitacional y de 310 ppm para uso industrial. La actividad minera, así como sus residuos, propician que los suelos adyacentes a los sitios de explotación representen una reserva importante de mercurio secundario (Lacerda, 2003). Un riesgo importante de esta acumulación, es que el hombre puede ser receptor del mercurio a través de la inhalación de mercurio gaseoso, del contacto directo o de la ingestión por acumulación de este elemento en la cadena trófica, como consecuencia del intemperismo físico y químico de suelos, terreros y sedimentos (Rasmussen *et al.*, 2005, en Hernández-Silva *et al.*, 2009).

La legislación ambiental Mexicana, aparentemente no contempla la valoración del riesgo potencial de las emisiones atmosféricas de Hg<sup>0</sup> volátil procedentes de residuos de minería y suelos contaminados. No establece las concentraciones de mercurio volátil emitido a la atmósfera que pudieran representar riesgo a la salud humana y mucho menos a los ecosistemas en general. Tampoco especifica los métodos, procedimientos y equipos para la valoración específica de estas emisiones.

Para determinar el riesgo de un elemento sobre la salud humana, se establecen límites permisibles así como concentraciones de referencia. La Agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA por sus siglas en inglés) (1995) establece una concentración de referencia del vapor de Hg<sup>0</sup> en aire de 0.3 µg/m<sup>3</sup> para la población general; por otro lado, la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2000) establece en “La Guía de Calidad del Aire para Europa” un valor de referencia de 1 µg/m<sup>3</sup> de promedio anual de mercurio en aire ambiente.

Existen diversos métodos para la medición de contaminantes atmosféricos, los cuales incluyen la toma de muestra y el análisis de la misma. Los métodos de muestreo para el monitoreo atmosférico pueden utilizar muestreadores pasivos,

muestreadores activos, analizadores automáticos en línea, sensores remotos y bioindicadores. Las principales ventajas del muestreo pasivo son su simplicidad, bajo costo y proveen datos de resolución geográfica (concentraciones promedio correspondientes al sitio de muestreo). Los muestreadores pasivos colectan el contaminante específico por medio de su absorción en un sustrato químico durante un tiempo apropiado de muestreo. Concluido el período, la muestra se lleva a laboratorio donde se realiza la desorción del contaminante para analizarlo cuantitativamente (UNEP/CHEMICALS, 2005).

Para el caso del vapor de mercurio, los métodos de preconcentración más comunes son la absorción en un líquido, la adsorción en un sólido y la amalgamación con superficies metálicas (Almeida *et al.* 2008). Después de la preconcentración, el contaminante en la muestra se cuantifica analíticamente. Los instrumentos analíticos existentes en el mercado son los espectrómetros de masas con plasma acoplado inductivamente, los espectrómetros de fluorescencia atómica y los espectrómetros de absorción atómica con sistema de generación de vapor frío (ASVF). El método analítico AAVF sigue siendo el más utilizado por la mayoría de los laboratorios para realizar mediciones de HgT en diferentes matrices (Mercader *et al.*, 2006), debido a que es menos costoso y al igual que los otros dos incluye técnicas adecuadas y precisas para la determinación de diversas formas de mercurio mediante su conversión a Hg<sup>0</sup>.

Los flujos de mercurio entre el suelo y la atmósfera a menudo son determinados usando cámaras de flujo dinámico y métodos micrometeorológicos para evaluar riesgos ecológicos. Ambos sistemas son complejos, estacionarios y costosos. Sin embargo, la medición de las emisiones de mercurio en varios sitios de campo en forma simultánea, utilizando métodos de fácil manejo y bajo costo, como los muestreadores de sustancias gaseosas por difusión pasiva, permite la obtención de datos de resolución geográfica (Rinklebe *et al.* 2009) útiles para el modelaje de las emisiones en relación a las características de los compartimentos ambientales en donde fluye este elemento.

## REVISION DE LITERATURA

### MINERÍA DEL MERCURIO EN SAN JOAQUÍN.

La minería del mercurio ha formado parte de la historia y cultura de la Sierra Gorda Queretana, particularmente en el municipio de San Joaquín, donde la abundancia de este mineral propició la explotación del cinabrio con una producción variable desde el siglo X d.C., hasta el tercer cuarto del siglo XX, entre 1954 y 1976, cuando alcanzó su máxima producción (Langenscheidt, 2006).

Como resultado de la explotación del cinabrio desde tiempos prehispánicos, una parte significativa del mercurio permanece aún en el ambiente circundante de la Región Minera de San Joaquín, la cual incluye sitios con elevadas concentraciones de HgT en suelos (Hernández-Silva *et al.*, 1999).

El intemperismo y la erosión son procesos naturales permanentes que actúan sobre la corteza terrestre modificando su superficie. Como resultado de estos procesos y de las actividades mineras del mercurio, han sido liberadas grandes cantidades del elemento hacia la atmósfera, principalmente como Hg<sup>0</sup> volátil, propiciando una amplia dispersión de la contaminación en agua, suelos, sedimentos y biota en la vecindad de las regiones mineras, pudiendo ser este elemento re-depositado en el entorno (Rasmussen *et al.*, 2005; Hernández-Silva, 2009). La volatilización del mercurio a partir del manejo de las minas o emisiones a través de los terreros, resulta en contaminación por mercurio a escala regional (Krabbenhoft, *et al.*, 2005). Una vez depositado en la superficie de un suelo, el Hg<sup>2+</sup> es rápidamente absorbido en primer lugar por las plantas y las capas de humus del suelo y, en segundo lugar, por los constituyentes del suelo; incluso, una parte del mercurio depositado puede ser re-emitido al aire, continuando su dispersión. Esto ocasiona que el mercurio persista en el ambiente y en sitios

contaminados, aún después de cientos o miles de años después de haber cesado las operaciones de extracción (Hernández-Silva *et al.*, 2009); por lo que es probable que las diversas poblaciones inmersas en la región estén siendo afectadas por los niveles y reciclaje continuo de mercurio en los diferentes compartimentos ambientales.

El mineral de cinabrio (HgS) es la forma de mercurio más común y su extracción de la mina no representa riesgo significativo para los mineros, pero requiere ser calentado para extraer el mercurio (Hg<sup>0</sup>) por evaporación, lo que conduce a liberaciones hacia la atmósfera, contribuyendo a la carga de mercurio en los diversos compartimentos ambientales. Otro daño colateral de esta actividad ha sido la continua necesidad de madera para el calentamiento del mineral, destruyendo el entorno natural de las minas (Lacerda, 2003). La minería artesanal y a pequeña escala son actividades frecuentemente acompañadas por una extensiva degradación ambiental y deplorables condiciones sociales presentes durante las operaciones y después de concluidas las actividades mineras (Moreno, 2004).

A pesar de la reducción del consumo mundial de mercurio a menos de la mitad de lo demandado en 1980, de la competencia en la oferta y la baja en los precios, en algunos países se sigue produciendo mercurio por extracción. Posiblemente esta producción satisfaga una sólida demanda local de mercurio, generalmente para la minería artesanal de oro y plata ya sea lícita o ilícita (UNEP, 2002), donde el mercurio es añadido en grandes cantidades para amalgamación con estos metales, proceso durante el cual una gran cantidad de mercurio es emitida al ambiente contaminando áreas circundantes. La mayoría de estas emisiones son hacia la atmósfera, y se estima que a escala global, la minería artesanal del oro contribuye con el 20% del mercurio atmosférico total, de origen antropogénico (Lacerda, 2003).



## MERCURIO EN EL AMBIENTE.

Para trazar el destino del mercurio emitido al ambiente, así como para estimar la carga de este metal y predecir las consecuencias tóxicas, es importante investigar los flujos regionales y globales del mercurio. Esto incluye la cuantificación del mercurio, tanto el potencial como el biológicamente disponible en los ecosistemas (adsorbido a suelos y sedimentos), el mercurio liberado de fuentes geológicas (depósitos minerales) así como el mercurio liberado por la actividad humana (Schlüter, 1996).

La presencia de mercurio en el ambiente se origina a partir de procesos naturales como el intemperismo de suelos y rocas. No obstante, el exceso de mercurio en suelo, atmósfera, agua y seres vivos tiene su origen a causa de actividades antrópicas; entre éstas, la minería (Solís-Valdéz, *et al.*, 2009). El ciclo biogeoquímico del mercurio controla su especiación y flujo en los diferentes compartimentos ambientales, así como su transferencia a los seres vivos y en consecuencia, su toxicidad (Mason, 1995; Martínez-Trinidad, 2009).

El ciclo global del mercurio tiene cuatro compartimentos interconectados: la atmósfera, el terrestre, el acuático y el biótico. Cada compartimento está ligado a los otros por ciclos biogeoquímicos (Krabbenhoft, 2005); así, el mercurio proveniente de fuentes antropogénicas y naturales exhibe un comportamiento cíclico en el ambiente, alternando entre los compartimentos en diferentes formas, tanto orgánicas como inorgánicas. El compartimento primario para este contaminante es la atmósfera, donde el mercurio gaseoso elemental ( $\text{Hg}^{\circ}$ ) es la especie dominante, aunque existen partículas asociadas al mercurio inorgánico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) y algunas especies de mercurio orgánico. El tiempo de residencia del  $\text{Hg}^{\circ}$  en la atmósfera es mayor que para las otras especies gaseosas, por lo que puede transportarse y depositarse en áreas remotas (Schlüter, 1996). La deposición del mercurio sobre la superficie terrestre ocurre después de la oxidación del  $\text{Hg}^{\circ}$  a

$\text{Hg}^{2+}$  en presencia de ozono, vía deposición seca o húmeda, como en el caso de la existencia de ciclos hidrológicos locales los cuales provocan una deposición más acelerada (Lacerda, 2003).

Los suelos representan el mayor receptor de mercurio. Se estima que el 60% de las entradas de mercurio a la atmósfera termina en la superficie de los suelos (Morel *et al.*, 1998), por lo que estos representan una reserva importante de mercurio secundario, donde la especie dominante es el  $\text{Hg}^{2+}$  (Mason, *et al.*, 1995) el cual es muy reactivo y puede ser incorporado a la fase sólida de los constituyentes del suelo, transformarse en especies volátiles y evaporarse del suelo o ser transportado en forma de complejos solubles a los ambientes acuáticos donde es fácilmente adsorbido al material particulado y ser metabolizado por los microorganismos (Ravichandran, 2004).

Estimaciones recientes de las emisiones antropogénicas de  $\text{Hg}^0$  están en el rango de 50 a 75% de las emisiones totales de mercurio a la atmósfera (Pacyna, 2011), incluyendo las re-emisiones de mercurio antropogénico previamente depositado en el suelo (Mason *et al.*, 1995). Una ruta importante del flujo del mercurio en el ambiente, es su evaporación a partir de los suelos, aunque es incierta su significancia cuantitativa en relación a la evaporación por otras vías como las emisiones de la superficie oceánica, de áreas tectónicamente activas y las generadas por actividades antropogénicas (Schlüter, 1996).

## **MERCURIO EN EL SUELO.**

Los suelos son un componente esencial en los sistemas terrestres, entre otros factores, debido a su acción amortiguadora para controlar el flujo de agua entre la atmósfera, la tierra y el mar. Esta acción reguladora, lo hace un compartimento esencial para los ciclos biogeoquímicos, siendo también un receptor usualmente seguro para muchos de los elementos y compuestos que de

alguna manera harían muy difícil la vida como la conocemos (Greenland y Hayes, 1978). El aumento en la concentración de las diversas formas de mercurio atmosférico convierte a los suelos en importantes receptores de este metal (Schlüter, 1996). En consecuencia, son considerados también como una fuente importante de mercurio debido a la gran superficie que ocupan en los sistemas terrestres (Carpi y Lindberg, 1998).

En los suelos, tanto el mercurio depositado como el geogónico, al igual que otros metales, se asocia a la materia orgánica, a superficies minerales y a compuestos minerales y orgánicos de la solución del suelo (Yin *et al.*, 1996; Yin *et al.*, 1997; Wallschläger *et al.*, 1998; Gissinger *et al.*, 1999). El mercurio depositado puede ser retenido, movilizado y volatilizado por diversos procesos (Tabak *et al.*, 2005). El principal proceso para la retención del mercurio en suelos es su complejación con grupos funcionales de la materia orgánica que contienen azufre, aunque también por enlace con minerales de carga variable. Los procesos responsables de la movilización del mercurio en el suelo, son la descomposición de la materia orgánica y la extracción del mercurio por fuertes ligandos disueltos, seguidos por la difusión y advección (Picado-Pavón, 2004).

### **Adsorción del mercurio a la materia orgánica del suelo.**

La materia orgánica soluble (MOS) es la principal responsable de retener al mercurio en el suelo; esta es una mezcla de constituyentes orgánicos tales como sustancias húmicas (SH), polisacáridos, proteínas, azúcares, aminoácidos y lípidos. Las sustancias húmicas son el principal componente de la materia orgánica soluble y son los “socios” naturalmente preferidos por el mercurio (Wallchläger *et al.*, 1995; Schlüter, 1996), ejerciendo una influencia dominante sobre su movilidad en el ambiente del suelo. Estas sustancias comprenden ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) y huminas (H); contienen grupos funcionales carboxílicos y fenólicos, un menor número de fuertes complejos metálicos, grupos

amina, carbonilos y sulfidrilos. Los grupos que contienen ligandos de azufre ( $S^{-2}$ ) forman fuertes complejos con el mercurio. Los ácidos carboxílicos son generalmente más fuertes que los ácidos fenólicos y son los principales responsables de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la materia orgánica. La abundancia de grupos funcionales en las sustancias húmicas proveen muchos mecanismos de enlace para el mercurio incluyendo quelación, intercambio iónico, formación de compuestos, adsorción y precipitación. Como resultado de esas interacciones, la adsorción del mercurio a la fase sólida de minerales de arcilla, silicatos y óxidos e hidróxidos de metal no es tan significativa como en el caso de otros metales como zinc, aluminio, cadmio y níquel, que se unen preferentemente a partículas minerales (Wallschlager, 1998).

El mercurio depositado en el suelo se adsorbe fuertemente a la materia orgánica, siendo este un patrón dependiente del pH. En suelos, el contenido de mercurio total (HgT) se correlaciona positivamente con el contenido de materia orgánica bajo condiciones ácidas (Andersson, 1979; Yin *et al.*, 1996; Moreno, 2004; Novoa-Muñoz, 2008;), mientras que la adsorción en óxidos y minerales de arcilla es mayor bajo condiciones menos ácidas o a pH neutro. Conforme se incrementa el pH, la fase sólida de la materia orgánica tiende a disolverse y puede permanecer en solución con el mercurio asociado a sus partículas como complejos de materia orgánica soluble y mercurio (MOS-Hg) (Yin *et al.*, 1996; Schlüter, 1996; Schlüter y Gäth, 1997) al igual que otros metales divalentes.

Las cargas negativas son las responsables de asociar al mercurio. En la materia orgánica, la presencia de grupos carboxílicos y fenólicos le confiere una red de cargas negativas que interactúa con el mercurio y/o con las cargas positivas de superficies minerales (Kaiser y Zech, 1997). Esto significa que el mercurio y la materia orgánica soluble ocupan simultáneamente sitios de adsorción de las partículas minerales y que parte del mercurio está enlazado a la materia orgánica el cual se disuelve con el incremento en el pH. Así mismo, los complejos MOS-Hg son adsorbidos como tal sobre las superficies minerales, con

la materia orgánica soluble actuando como ligando entre el  $\text{Hg}^{2+}$  y los óxidos del suelo (Schlüter, 1996).

### **Adsorción del mercurio a superficies minerales.**

Las superficies minerales están representadas por minerales de sílice, arcillas silicatadas, óxidos de hierro, aluminio y manganeso, pirita y cuarzo y son los principales adsorbentes minerales de iones metálicos en los suelos. El mercurio también tiene una alta afinidad por los minerales del suelo (Kinniburgh y Jackson, 1978; Yin *et al.*, 1996) por lo que podría esperarse una baja movilidad de este metal. Sin embargo, los protones, los iones de mercurio y la materia orgánica del suelo compiten entre sí por sitios de enlace de las superficies minerales; la cantidad de mercurio adsorbido a éstas depende del pH, de la CIC y de la superficie específica de las partículas (Yin *et al.*, 1996; Spark *et al.*, 1997).

Suelos con mayor CIC tienden a adsorber más mercurio, puesto que existe mayor cantidad de cationes como el calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), el magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), el sodio ( $\text{Na}^+$ ) y el potasio ( $\text{K}^+$ ) adsorbidos a la superficie mineral y los cationes monovalentes pueden ser remplazados fácilmente por mercurio iónico (Walkarius *et al.*, 1999). Los complejos de MOS-Hg, en estado catiónico pueden ser directamente adsorbidos sobre superficies minerales por reacción química con grupos hidroxilo de la superficie mineral (Spark, 1997) o por intercambio catiónico resultante de una interacción electrostática (Yin *et al.*, 1997; Kraepiel *et al.*, 1999). Las especies cloradas de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}^+$ ) se adsorben a superficies minerales bajo condiciones ácidas ( $\text{pH} < 4$ ), y la adsorción de las especies hidroxiladas ( $\text{HgOH}^+$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgOHCl}$ ) es favorecida bajo condiciones menos ácidas o a pH neutral (Yin *et al.*, 1996; Walcarius *et al.*, 1999).

Las reacciones de complejación tienen lugar en la interfase de la solución del suelo y la superficie mineral, donde la carga de la superficie es dependiente del pH. La interacción entre las especies iónicas de mercurio y las superficies minerales, es debida a los iones de oxígeno ( $\text{O}^-$ ) predominantes a pH entre 4 y 7

en las superficies minerales, y a los iones hidróxido ( $\text{OH}^{2+}$ ) a pH más alto. El pH de la mayoría de los suelos naturales es de entre 4 y 7; por lo tanto, domina la adsorción a grupos funcionales de superficies minerales que contienen  $\text{O}^-$  (Walcarius *et al.*, 1999).

### **Desorción y Disolución del mercurio en el suelo.**

La adsorción del mercurio a los componentes del suelo parece ser un proceso irreversible debido a la formación de fuertes enlaces que requiere de mucha energía para romperlos. Sin embargo, el  $\text{Hg}^{2+}$  puede disolverse y desorberse puesto que la adsorción del mercurio es un proceso dependiente del pH (Yin *et al.*, 1997). En este sentido las especies iónicas de mercurio y los protones compiten entre sí por sitios disponibles en las superficies de intercambio; así, el mercurio puede ser desorbido de la materia orgánica y de las superficies minerales, debido a que tiende a formar complejos solubles o coloides en presencia de ligandos solubles tanto inorgánicos como orgánicos (Yin *et al.*, 1996; Schlüter y Gäth, 1997). En suelos con pH superior a 6, la disolución de la materia orgánica es mayor que en suelos ácidos, favoreciendo la formación de complejos de materia orgánica soluble y mercurio (Yin *et al.*, 1996; Wallschläger *et al.*, 1998).

El mercurio puede estar en forma de especies solubles ( $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgOH}^+$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ) en la solución del suelo (Yin *et al.*, 1997; Schlüter, 1996), y reaccionar con ligandos inorgánicos dependiendo del pH del suelo. Por ejemplo, especies iónicas e hidroxiladas de mercurio tienden a complejarse con iones  $\text{Cl}^-$  y formar  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2$  y  $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$  (Yin *et al.*, 1996; Gissinger *et al.*, 1999). La presencia de iones del  $\text{Cl}^-$  afecta la adsorción del  $\text{Hg}^{2+}$  sobre superficies minerales, donde la mayor adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  ocurre a pH arriba de 4 y en ausencia o concentraciones muy bajas de  $\text{Cl}^-$ , mientras que a mayor concentración de  $\text{Cl}^-$  la adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  ocurre a pH inferior a 4. El mercurio en forma de cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) es pobremente adsorbido por superficies inorgánicas a pH superiores a 4 (Yin *et al.*, 1996; Gissinger *et al.*, 1999; Walcarius *et al.*, 1999).

La materia orgánica soluble actúa como enlace entre el  $\text{Hg}^{2+}$  y los óxidos del suelo; este enlace es afectado por la formación de  $\text{HgCl}_2$  a pH arriba de 4, donde esos cloruros pueden ser movilizados debido a la formación de especies solubles de mercurio inorgánico (Schlüter y Gäth, 1997; Picado-Pavón, 2004).

Las especies iónicas de mercurio ( $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) forman complejos estables con los ligandos orgánicos en la solución del suelo. Por ejemplo, los ácidos dicarboxílicos, como el ácido oxálico, pueden disociar mercurio enlazado, de esta manera se incrementa su solubilidad. Sin embargo, los grupos sulfidrilos (-SH), y el sulfuro inorgánico proveniente de la reducción del sulfato pueden precipitar mercurio como sulfuro de mercurio ( $\text{HgS}$ ) (Yin *et al.*, 1997).

### **Transformación biológica del mercurio en el suelo.**

Los microorganismos del suelo pueden reducir las especies iónicas de mercurio y los complejos organomercuriales hasta mercurio elemental ( $\text{Hg}^0$ ) el cual puede escapar hacia la atmósfera debido a su alta volatilidad (Rogers y McFarlane, 1979; Schlüter, 1996; Scholtz, 2002; Tabak, 2004).

Las formas orgánicas e inorgánicas de mercurio pueden eliminar algunas especies susceptibles dentro de las comunidades bacterianas y favorecer la proliferación de otras, como las que pueden transformar el  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  (Schlüter y Gäth, 1997; Tabak, 2004). Por otro lado, los microorganismos que descomponen la materia orgánica soluble, pueden liberar  $\text{Hg}^{2+}$  de los materiales húmicos y hacerlo disponible para la reducción a  $\text{Hg}^0$ . Algunas cepas bacterianas descomponen el monometil-mercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) en  $\text{CH}_4$  y  $\text{Hg}^0$ . Tanto el metil como el dimetilmercurio pueden transformarse en metano ( $\text{CH}_4$ ) y  $\text{Hg}^{2+}$  por la acción de la enzima liasa organomercurial (Schlüter, 1996).

## VOLATILIZACIÓN DEL MERCURIO DEL SUELO.

La volatilización es una de las formas en que el mercurio fluye en el ambiente. Aproximadamente el 98% del mercurio se evapora del suelo es en su forma elemental ( $\text{Hg}^{\circ}$ ), aunque puede ser evaporado como metil mercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) y dimetil mercurio ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ) (Rogers y McFarlane, 1979; Schlüter, 1996). Parece ser que las emisiones de mercurio volátil a partir de suelos naturales (enriquecidos por deposición atmosférica de este elemento) contribuyen significativamente a la carga atmosférica de este elemento, pero solo existen estimaciones de las emisiones de esas fuentes (Scholtz *et al.*, 2002). Obrist *et al.*, (2004), reportaron mediciones anuales del flujo de  $\text{Hg}^{\circ}$  hacia la atmósfera y concluyen que es mayor la significancia cuantitativa de las reemisiones de  $\text{Hg}^{\circ}$  depositado en suelos naturales que las emisiones a partir de suelos que contienen mercurio geogénico o contaminados con otras especies de Hg y a partir de otras fuentes. La extrapolación de las medidas de flujos regionales a escalas globales es incierta debido a un limitado conocimiento de los procesos físicos, químicos y bioquímicos que ocurren en el suelo, el cual representa una compleja matriz ambiental (Scholtz *et al.*, 2002).

La forma predominante de mercurio en el suelo es  $\text{Hg}^{2+}$ , puede estar adsorbido a la matriz del suelo, en compuestos de la solución del suelo o en estado libre; sin embargo, la mayoría del mercurio gaseoso emitido de los suelos es en forma elemental ( $\text{Hg}^{\circ}$ ) (Schroeder y Munthe, 1998). Para que el mercurio sea liberado, es necesaria la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^{\circ}$ . Esta reducción puede ser debida a procesos bióticos (Tabak, 2005; Rogers, 1979; Rogers y McFarlane, 1979; Choi y Holsen, 2009) o procesos abióticos incluyendo fotólisis y reacciones redox con ácidos húmicos y fúlvicos (Allard y Arsenie, 1991; Almeida, *et al.*, 2008).



El mercurio evaporado de los suelos probablemente se deriva de tres fuentes diferentes: a) el mercurio en los espacios aéreos del suelo y hojarasca, incluye las especies  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{\circ}$ , recientemente depositadas sobre la superficie del suelo. Parte de éste puede ser re-emitido de acuerdo a su volatilidad o por co-distilación con el agua evaporada del suelo; el resto, se incorpora al suelo dependiendo de la velocidad de reacción con sus componentes a través de los procesos descritos anteriormente. b) el mercurio geogénico en el suelo, incluye  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{+}$  y  $\text{Hg}^{\circ}$  recientemente liberado de depósitos naturales principalmente por oxidación e intemperismo. Al igual que el mercurio de espacios aéreos, este mercurio es sometido a procesos de evaporación e incorporación a la matriz del suelo. c) el mercurio almacenado en el suelo, incluye al mercurio de los espacios aéreos y el geogénico que han sido incorporados a la matriz del suelo. Esta reserva muestra una lenta transformación o movilización (p.ej. traslocación con el agua del suelo o volatilización) dependiendo de factores como las características físico-químicas y biológicas del suelo y de las condiciones ambientales. Esto es, tanto las fases de incorporación como las de formación de especies de Hg volátil está dominada por diversos procesos bióticos y abióticos en el suelo (Schlüter, 1996).

En áreas donde la evaporación del mercurio se origina del mercurio incorporado al suelo, la profundidad del suelo que va a contribuir efectivamente en el flujo de evaporación, depende de la distribución cualitativa y cuantitativa del mercurio en el perfil del suelo, de los lugares de formación de las especies volátiles y de la adsorción física y química del vapor de mercurio (incluyendo todas las especies). Es probable que la mayoría del mercurio sea evaporado en capas de suelo donde las altas concentraciones de mercurio se encuentren bajo condiciones que favorezcan la formación de especies volátiles de mercurio ( $\text{Hg}^{\circ}$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^{+}$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ), y donde ocurran pequeñas pérdidas por adsorción al suelo. Así, los horizontes O de suelos forestales y la capa superior del horizonte A, rica en materia orgánica, son los sitios dominantes (Novoa-Muñoz *et al.*, 2008). En

esos horizontes, las concentraciones de  $\text{Hg}^{2+}$  y metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) pueden ser encontrados junto a una alta actividad microbiana y abundancia de reductores tales como la materia orgánica soluble (Andersson, 1979). Las emisiones de Hg volátil de suelos con contenidos bajos de mercurio ( $<1 \text{ mg/g}$ ) y bajo contenido de materia orgánica ( $<1\%$  carbono orgánico) son dominadas por procesos bióticos, mientras que en suelos con alto contenido de materia orgánica, la volatilización es favorecida por procesos abióticos (Choi y Holsen, 2009).

Después de la formación de mercurio volátil en el suelo, la subsecuente liberación hacia la atmósfera depende parcialmente de la afinidad y capacidad de adsorción a los diferentes componentes del suelo y de la oxidación a especies menos volátiles. La retención de las especies volátiles de mercurio formadas es probablemente un paso intermedio; mientras que las especies adsorbidas son remplazadas o liberadas debido a cambios en la afinidad del mercurio por el sorbente (ej. transformación del sorbente), o algún cambio en las condiciones del suelo (Schlüter, 1996).

### **Influencia de las características del suelo en la volatilización de $\text{Hg}^0$ .**

El movimiento del vapor de mercurio en el suelo depende del espacio poroso dentro de los agregados del suelo, de la forma y porosidad de los agregados y del contenido de agua, así como de las variaciones en la profundidad de infiltración del agua. Las tasas de difusión decrecen con el contenido de agua en los poros del suelo (Schlüter, 1996; Yin *et al.* 1997).

La tasa de evaporación de suelos tratados con  $\text{Hg}^{2+}$  se incrementa con el decremento del contenido de materia orgánica del suelo y con el decremento del contenido de arcilla (Rogers 1979; Rogers y McFarlane 1979).

La materia orgánica (particularmente los AH), ciertas arcillas minerales y los óxidos de hierro ( $\text{Fe}^+$ ), manganeso ( $\text{Mn}^+$ ) y aluminio ( $\text{Al}^+$ ), tienen alta capacidad de adsorción o afinidad por el  $\text{Hg}^{2+}$  y el  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (Kinniburgh y Jackson 1978); por lo

tanto, disminuyen la evaporación de mercurio (cuando hay exceso de  $\text{Hg}^{2+}$ ) debido a la fuerte complejación. La materia orgánica del suelo es altamente dinámica y está sujeta a procesos de mineralización. Obrist y Berger (2007) encontraron una correlación positiva entre las emisiones de  $\text{Hg}^0$  y el  $\text{CO}_2$  producido por la respiración o mineralización de la materia orgánica.

La adsorción del mercurio afecta su volatilidad, por lo que la especiación de los compuestos inorgánicos de mercurio en los suelos es otro factor importante para su volatilización (Schlüter *et al.*, 1995). Rogers (1979) encontró que la tasa de evaporación de suelos tratados con  $\text{Hg}^{2+}$  decrece con la solubilidad de las especies de mercurio  $\text{Hg}^{2+}$  aplicado. La evaporación de mercurio del suelo tratado con las especies solubles  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , fue mayor que en aquéllos tratados con la especie menos soluble  $\text{HgO}$ , y mucho más alta que en los tratados con el  $\text{HgS}$  insoluble.

La evaporación del mercurio se incrementa con el contenido de mercurio en el suelo, lo cual se debe probablemente a mayor disponibilidad de este elemento para los procesos bióticos y abióticos encargados de la formación de especies de mercurio volátil (Schlüter, 1995).

Un factor determinante en los procesos de la volatilización del Hg es el pH del suelo. Rogers (1979) reportó que la evaporación del mercurio de varios tipos de suelo tratados con  $\text{Hg}^{2+}$  se incrementa con el aumento del pH del suelo. El contenido de MOS en la solución del suelo tiende a decrecer con la acidificación debido al incremento en la agregación y precipitación de la MOS, revelando que casi todo el contenido de HgT está ligado a la matriz del suelo y que la materia orgánica de dicha matriz juega un papel importante en la acumulación del Hg (Novoa-Muñoz, *et al.* 2008; Yin *et al.*, 1996). La acidez del suelo también influye en la determinación de la asociación planta-microorganismos, la cual favorece, en algunos casos, la volatilización del Hg (Alberts *et al.*, 1974; Skogerboe y Wilson 1981; Allard y Arsenie 1991).

## **Influencia de las condiciones ambientales en la volatilización de Hg<sup>0</sup>.**

La volatilización de mercurio se incrementa con la temperatura en suelos de áreas naturales y no naturales, contaminados directamente de la fuente o por deposición, tratados con especies orgánicas e inorgánicas de mercurio. Las mediciones de campo de las tasas de evaporación, muestran una variación estacional y diurna, siendo mayores las tasas en verano y durante el día que en invierno y durante la noche. Esto se debe probablemente al incremento en la presión de vapor para los compuestos de mercurio, especialmente aquellas especies altamente volátiles como Hg<sup>0</sup> y dimetilmercurio, y una disminución en la adsorción por el suelo a causa de una mayor movilidad térmica (Schlüter, 1996). Además, cuando el aire del suelo se expande al incrementarse la temperatura, se favorecen las tasas de difusión, lo cual contribuye a la evaporación de las especies volátiles de mercurio del suelo (Scholtz *et al.* 2002). El incremento en la temperatura acelera los procesos de respiración o mineralización de la materia orgánica (Obrist y Berger, 2007) y estimula la actividad microbiológica resultando en una mayor e intensa formación de especies de mercurio volátil (Tabak *et al.*, 2005).

El contenido de agua en el suelo influye en los procesos de formación y liberación de mercurio volátil (Schlüter, 1996; Song y Heyst, 2005). La concentración de Hg<sup>0</sup> en el aire del suelo se incrementa exponencialmente con el contenido de humedad debido a que se reduce la tasa de difusión, lo que propicia que sea mayor la tasa de volatilización. Esto puede significar que el llenado de los espacios porosos del suelo con el agua disminuye el transporte de masas de las especies volátiles y no volátiles en la solución del suelo (Johnson y Lindberg, 1995; Lindberg, 1999). El potencial redox del suelo es también fuertemente dependiente del contenido de agua del suelo, el cual a su vez, es otro factor importante que influye en la formación abiótica o transformación del mercurio de acuerdo a la estabilidad termodinámica (Spark *et al.* 1997).

La radiación solar influye en la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  asociado al suelo. Se ha observado un incremento dramático en la volatilidad del  $\text{Hg}^{\circ}$ , ocasionado por la radiación UV-B, bajo condiciones controladas (Obrist y Berger, 2007; Bahlmann *et al.*, 2009; Choi y Holsen, 2009). Experimentos de campo, muestran que la hojarasca limita la cantidad de calor y radiación sobre la superficie del suelo (Choi y Holsen 2009); aunque, bajo condiciones controladas se ha encontrado que el flujo inducido por la luz es independiente de la temperatura (Bahlmann *et al.* 2009).

Diversos modelos empíricos y termodinámicamente basados, han propuesto la dependencia de las emisiones de  $\text{Hg}^{\circ}$  en parámetros tales como temperatura, humedad del suelo y radiación solar (Carpi y Lindberg, 1998; Gustin *et al.*, 1997; Poissant y Casimir, 1998). Las bases fundamentales de esas relaciones no son claras, por lo que es preciso analizar las emisiones con base en un modelo confiable de intercambio entre la superficie y el aire que incluya procesos físicos, químicos y bioquímicos que ocurren en el suelo, por lo que es necesario modelar también la química del mercurio en el suelo (Scholtz *et al.* 2002).

## **MERCURIO EN LA ATMÓSFERA.**

El mercurio es insoluble en agua pura, es muy volátil y existe en diferentes formas en la atmósfera; donde, el  $\text{Hg}^{\circ}$  es su forma principal la cual, generalmente es resistente a reaccionar con otros constituyentes y contaminantes atmosféricos (Aspmo, 2005). Existen también en este compartimento ambiental, compuestos de mercurio oxidado (comúnmente llamado mercurio gaseoso reactivo), y mercurio asociado a partículas del aire; los cuales son encontrados normalmente a mucho menores concentraciones en el aire. El vapor de  $\text{Hg}^{\circ}$  tiene un largo tiempo de vida en la atmósfera (se estima que un año aproximadamente) por lo que es susceptible de ser transportado a largas distancias (Shroeder y Munthe, 1998).

Esta especie puede tener un tiempo más corto en la atmósfera si es convertido a una forma química que pueda fácilmente depositarse en la superficie de la tierra, de donde puede ser re-emitido y transportado nuevamente vía aérea, continuando su contribución a la carga atmosférica (Banic *et al.*, 2006).

La atmósfera es un ruta importante para el transporte y distribución del mercurio hacia ecosistemas naturales, aunque aún se desconoce la importancia de las re-emisiones del mercurio atmosférico depositado en tales ecosistemas (Obrist *et al.*, 2004).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) contempla que en áreas remotas a la industria, los niveles atmosféricos de mercurio son entre 2-4 ng/m<sup>3</sup> (0.002-0.004 µg/m<sup>3</sup>), y en áreas urbanas alrededor de 10 ng/m<sup>3</sup> (0.01 µg/m<sup>3</sup>). Esto significa que la cantidad de mercurio absorbida diariamente en el torrente sanguíneo es de alrededor de 32 y 64 ng en áreas remotas y alrededor de 160 ng en áreas urbanas, asumiendo que los humanos respiramos 16 m<sup>3</sup> de aire en promedio (WHO, 2000).

### **CONTAMINACIÓN CON MERCURIO ELEMENTAL (Hg<sup>0</sup>).**

El mercurio es uno de los elementos más tóxicos para los organismos vivos; se encuentra entre los metales traza mayormente bio-concentrados en las cadenas alimenticias, especialmente en ecosistemas marinos (Aspmp *et al.*, 2005). El ciclo de este elemento a partir de la emisión de fuentes naturales no ha representado riesgo para la vida por miles de años; sin embargo, durante los últimos 150 años, las emisiones antropogénicas de mercurio han duplicado al menos a las fuentes naturales en cuanto a las entradas de mercurio a la atmósfera (Hylander y Meili, 2003). En el mundo, el mercurio es liberado al ambiente predominantemente en forma gaseosa. Se estima que alrededor del 55% del mercurio total emitido de las actividades industriales es como Hg<sup>0</sup> volátil. El

mercurio gaseoso divalente y partículas de mercurio, constituyen alrededor del 35 y 10 % respectivamente del total de las emisiones de mercurio (Pacyna y Pacyna, 2011). Las emisiones atmosféricas de mercurio ocurren durante la producción y consumo de bienes industriales, disposición de desechos y como re-emisión a partir de superficies acuáticas y terrestres. La producción de bienes industriales es por mucho la mayor fuente de emisiones atmosféricas de mercurio (Pacyna y Pacyna, 2011). Las principales fuentes de contaminación de este elemento son las descargas atmosféricas de las plantas de energía a partir de combustión de carbón, las operaciones mineras, la fundición de minerales metálicos no ferrosos, la producción de coque, la industria cementera y la incineración de desechos urbanos y médicos (Morel *et al.*, 1998; Pacyna y Pacyna, 2011).

Se estima que las emisiones globales de Hg<sup>0</sup> antropogénico hacia la atmósfera varían entre 3500 (Pacyna y Pacyna, 2011) y 8000 toneladas al año (Obrist, 2011). La quema de combustibles, principalmente carbón, contribuye con el 75%. Los desechos mineros pueden también contribuir como fuentes puntuales de emisión de mercurio atmosférico. Una parte de este mercurio atmosférico llega a los bosques (Veiga *et al.*, 1994; Obrist, 2011) donde los árboles, la hojarasca y el suelo lo han absorbido desde la revolución industrial, almacenando cientos o tal vez miles de toneladas de este metal (Obrist, 2011). La deforestación por tala y quema provoca la movilización de extensas cantidades de mercurio contenido en la biomasa de plantas y en la fracción orgánica de suelos forestales (Veiga *et al.*, 1994; Lacerda, 1995).

Se estima que el 60% de las entradas de mercurio a la atmósfera termina en la superficie de suelos (Morel *et al.*, 1998). Además de las deposiciones atmosféricas de mercurio, se estima que miles de kilómetros cuadrados de tierra, sedimentos, lagos y ríos han sido contaminados como resultado de accidentes o carencia de conocimiento técnico durante la producción, uso y almacenamiento de este metal. Este problema se agrava potencialmente en un mundo en desarrollo (Pacyna y Pacyna, 2011).

El mercurio depositado en la superficie de los suelos es muy reactivo y puede ser transformado en especies volátiles y emitirse nuevamente a la atmósfera, ser incorporado a la fase sólida de los constituyentes del suelo o ser transportado en forma de complejos solubles a los ambientes acuáticos donde es fácilmente absorbido al material particulado, siendo susceptible de ser metabolizado por los microorganismos, bioacumulado y biomagnificado en las cadenas tróficas. El metilmercurio es considerado el sexto compuesto más tóxico de un total de 6 millones conocidos por la humanidad (Moreno, 2004).

Se conoce muy poco sobre la distribución del Hg<sup>o</sup> antropogénico depositado a nivel global y no se sabe a ciencia cierta si el calentamiento climático puede causar un reciclaje más rápido del mercurio hacia la atmósfera (Obrist, 2011); sin embargo, parece ser que el corto tiempo de vida del mercurio en suelos a bajas latitudes, donde la radiación solar y temperaturas mas altas volatiliza mayor cantidad de mercurio, provoca la migración del Hg<sup>o</sup> hacia latitudes mayores, donde se han encontrado altas concentraciones de mercurio en suelo correlacionadas positivamente con el alto contenido de carbono. Donde la materia orgánica se descompone lentamente a causa de las bajas temperaturas, favoreciendo la acumulación del mercurio (Obrist, 2011). El cambio climático podría alterar este patrón; con el aumento de la temperatura se podrían acelerar las tasas de formación de Hg<sup>o</sup> y de su volatilización hacia la atmósfera con el riesgo de contaminar cuerpos de agua y posiblemente ser absorbido con el aire, en concentraciones tóxicas, dentro de los organismos vivos.

## **EFFECTOS EN LA SALUD HUMANA OCASIONADOS POR LA EXPOSICIÓN AL Hg<sup>o</sup> VOLÁTIL.**

Las personas podemos estar expuestas a las diferentes especies de mercurio bajo diversas circunstancias. Los factores que determinan la severidad de los efectos a la salud dependen de la exposición, incluyendo la forma química,



dosis, edad de la persona expuesta, ruta de exposición (inhalación, ingestión, contacto dérmico, etc.) y la salud de la persona expuesta (WHO, 2000). Además la respuesta de los individuos a la exposición a químicos es muy variable; cada persona tiene un estatus pre-existente y un estilo de vida. Esos elementos diferentes de cada individuo pueden influir en su susceptibilidad. También se han encontrado diversas sensibilidades en otros seres dentro de los reinos animal y vegetal que deben ser consideradas en la protección ambiental (WHO, 2000).

Las especies de mercurio que causan efectos específicos sobre la salud humana son: metilmercurio, mercurio elemental y otros compuestos orgánicos e inorgánicos de mercurio. El mercurio metálico ( $\text{Hg}^0$ ) causa efectos sobre la salud cuando es inhalado como vapor y es absorbido por el organismo a través de los pulmones. El 80% del  $\text{Hg}^0$  inhalado es absorbido por los tejidos pulmonares (OMS, 2005) y aunque el cuerpo se deshace del mercurio mediante la orina y las heces fecales, la eliminación de esta sustancia puede tomar hasta varios meses después de la exposición (WHO, 2000); sin embargo, el daño que ocasiona es irreversible. Aunque esta especie es insoluble en agua, es muy soluble en lípidos por lo que atraviesa con gran facilidad las paredes celulares, alcanzando los tejidos corporales, donde el  $\text{Hg}^0$  se oxida a  $\text{Hg}^{2+}$ , en presencia de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y la enzima catalasa. El  $\text{Hg}^{2+}$  afecta el funcionamiento de una gran cantidad de enzimas que determinan el funcionamiento motriz y neurológico en humanos. (OMS, 2005).

Los síntomas en humanos expuestos de manera crónica al vapor de mercurio, en concentraciones de 25 a 100  $\mu\text{g}$  son: temblor de manos, cambios emocionales, insomnio, cambios neuromusculares, dolor de cabeza, alteraciones sensoriales, cambios en la respuesta nerviosa y deficiencia en el desempeño cognitivo. La exposición a altas concentraciones ( $>100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) puede causar efectos dañinos en el hígado y pulmones, fallos respiratorios y muerte (USEPA, 1995; WHO, 2000).

La Organización Mundial de la Salud (WHO) establece un valor de referencia de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $1000 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) de promedio anual de mercurio en aire ambiente (EC, 2002). La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA por sus siglas en inglés) establece para la población general, una concentración de referencia para el mercurio metálico de  $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $300 \text{ ng}/\text{m}^3$ ). Para el ambiente laboral, el Instituto Nacional de Seguridad Ocupacional y Salud ha fijado un límite de  $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$  ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de mercurio metálico promedio en turnos de 10 horas. Por su parte la Administración de Seguridad Ocupacional y salud de los Estados Unidos (OSHA) ha fijado un límite de exposición máxima permisible para vapor de mercurio de  $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$  ( $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en lugares de trabajo. Así mismo, la Conferencia Americana de Higiene Industrial ha asignado umbrales límite de vapor de mercurio de  $0.025 \text{ mg}/\text{m}^3$  ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en un día normal de 8 horas de trabajo y una semana de 40 horas laborables (USEPA, 1995). Aunque estudios recientes parecen indicar que el mercurio tal vez carezca de umbral por debajo del cual no se producen algunos efectos adversos (WHO, 2011).

### **LEGISLACIÓN AMBIENTAL MEXICANA REFERENTE A LAS EMISIONES DE Hg° POR LA ACTIVIDAD MINERA.**

En sus disposiciones generales, la LGEEPA (Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente) como reglamentaria de la preservación y restauración del equilibrio ecológico, debe propiciar el desarrollo sustentable, garantizar el derecho de toda persona a vivir en un ambiente adecuado para su desarrollo, salud y bienestar. Así mismo, contempla la prevención y control de la contaminación del aire, agua y suelo. De acuerdo a la ley sobre política ambiental para la formulación de normas oficiales y demás instrumentos, en su Capítulo III se observa que, los ecosistemas son patrimonio común de la sociedad. Del equilibrio que guarden dependen la vida y las posibilidades productivas del país; y que la prevención de las causas que generan los desequilibrios ecológicos, es el medio más eficaz para evitarlos. Por lo tanto, los recursos naturales no renovables

deben utilizarse de modo que se evite el peligro de su agotamiento y la generación de efectos ecológicos adversos. En consecuencia, establece que el control y la prevención de la contaminación ambiental, el adecuado aprovechamiento de los elementos naturales y el mejoramiento del entorno natural en los asentamientos humanos, son elementos fundamentales para elevar la calidad de vida de la población (SEMARNAT, 2011).

La LGEEPA asume también que es interés de la nación que las actividades que se lleven a cabo dentro del territorio nacional no afecten el equilibrio ecológico de otros países. Por lo que las autoridades competentes en igualdad de circunstancias ante las demás naciones, promoverán la preservación y restauración del equilibrio de los ecosistemas regionales y globales (SEMARNAT, 2011). Un instrumento internacional legalmente obligatorio sobre el mercurio sería el marco más eficaz, eficiente y justo para reducir las emisiones globales y el impacto del contaminante, puesto que el vapor de mercurio elemental es transportado por todo el mundo en la atmósfera y una vez emitido, persiste en el ambiente donde circula por el aire, el agua y el suelo (UNEP, 2010). Las emisiones actuales se suman al fondo mundial, movilizándose constantemente; además, todavía se desconoce cómo las vías de transporte pueden ser modificadas por el cambio climático (AMAP/UNEP, 2008).

La evaluación de impacto ambiental (sección V, capítulo IV referente a Instrumentos de política ambiental, de la LGEEPA) es el procedimiento a través del cual la SEMARNAT establece las condiciones a que se sujetará la realización de obras y actividades que puedan causar desequilibrio ecológico o rebasar los límites y condiciones establecidos en las disposiciones para proteger el ambiente. A este respecto y para garantizar la sustentabilidad de las actividades económicas y el aprovechamiento sustentable de los recursos naturales, la SEMARNAT emite Normas Oficiales Mexicanas en Materia Ambiental (sección VI, LGEEPA) que tengan por objeto establecer los requisitos, especificaciones, condiciones, procedimientos, metas, parámetros y límites permisibles que deberán

observarse en regiones, zonas, cuencas o ecosistemas, en aprovechamiento de recursos naturales, en el desarrollo de actividades económicas, en el uso y destino de bienes, en insumos y en procesos, considerando las condiciones necesarias para el bienestar de la población y la preservación o restauración de los recursos naturales y la protección al ambiente.

Sin embargo, las Normas Oficiales Mexicanas de la SEMARNAT en materia de contaminación atmosférica; en apartados referentes a medición de concentraciones, a emisiones de Fuentes fijas e impacto ambiental, no establecen límites máximos permisibles de emisiones de mercurio hacia la atmósfera. Tampoco contemplan los métodos, procedimientos y características del equipo de medición para determinar la concentración de mercurio en el aire.

En relación al mercurio considerado como contaminante esta ley incluye, entre otras, la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio (SEMARNAT, 2011).

### **MEDICIÓN DEL VAPOR DE Hg°.**

Existen diversos métodos para la medición de contaminantes atmosféricos. El monitoreo atmosférico incluye, como punto de partida, tanto la toma de muestra como el análisis de la misma. Los métodos de muestreo para el monitoreo atmosférico se dividen en cinco tipos, los cuales se definen por utilizar, muestreadores pasivos, muestreadores activos, analizadores automáticos en línea, sensores remotos y bioindicadores. El procedimiento elegido depende del tiempo de resolución, la concentración de mercurio y las interferencias ambientales. No obstante, para determinar concentraciones traza de mercurio en

matrices gaseosas, es esencial una fase de preconcentración (UNEP/WHO, 1994).

Los muestreadores pasivos son dispositivos que colectan un contaminante específico por medio de su absorción en un sustrato o químico seleccionado. Se establece un periodo de muestreo, que varía desde un par de horas hasta un mes; después de su exposición, la muestra se lleva al laboratorio donde se realiza la desorción del contaminante y se analiza cuantitativamente. Entre los muestreadores pasivos existen los que se utilizan en puntos fijos de muestreo, para monitorear calidad de aire, especialmente para estudios de fondo y muestreos de amplia cobertura espacial; y los pasivos personales, fijados a la ropa de la persona expuesta, donde se puede determinar, por ejemplo, la exposición personal durante una jornada de 8 horas de trabajo a un determinado contaminante. En estudios de calidad del aire, también pueden ser útiles cuando se usan en combinación con muestreadores activos o monitores automáticos. En este tipo de estudios híbridos, el muestreador pasivo provee los datos de calidad de aire de resolución geográfica, mientras que los otros instrumentos ofrecen información relacionada con el tiempo, como variaciones diurnas de la concentración y sus picos (UNEP/WHO, 1994).

Las principales ventajas del muestreo pasivo son su simplicidad y bajo costo, por lo que se pueden extender muchas unidades para proveer información sobre la distribución espacial de los contaminantes, sin embargo esta información se limita a concentraciones promedio del contaminante en el aire, la cual es útil en estudios de calidad del aire en combinación con muestreadores activos o monitores automáticos, donde el muestreador pasivo provee datos de resolución geográfica y los otros instrumentos proporcionan información relacionada con el tiempo, como variaciones diurnas de la concentración y sus picos (UNEP/CHEMICALS, 2005).

Para el caso del mercurio elemental volátil, los métodos de preconcentración más comunes son la absorción en un líquido; por ejemplo, una solución de permanganato; la adsorción en un sólido, como el carbón, el hopcalite (OSHA, 1991) y la amalgamación con superficies metálicas, como plata, oro o platino (Almeida *et al.* 2008). Después de la pre-concentración se realiza la determinación analítica; para el caso particular de mercurio, los instrumentos analíticos existentes en el mercado son los espectrómetros de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS), los espectrómetros de fluorescencia atómica (FA) y los espectrómetros de absorción atómica con sistema de generación de vapor frío (AAVF). Estos últimos siguen siendo la técnica analítica más utilizada para realizar mediciones de HgT en diferentes matrices; puesto que la técnica que implica es muy adecuada para este tipo de determinación analítica y además, costo excesivo de los dos primeros los vuelve inaccesibles para la mayoría de los laboratorios (Mercader *et al.*, 2006).

En 1960, Kimura y Miller desarrollaron un método para capturar etilmercurio y metilmercurio en presencia de vapor de Hg<sup>0</sup> en un estudio sobre la descomposición de fungicidas organomercuriales en el suelo. Debido a que los vapores de mercurio orgánico y metálico ocurren juntos, este método ofrece su separación cuantitativa, al atrapar las especies orgánicas de Hg y el Hg<sup>0</sup> volátil por diferentes sorbentes. Para el mercurio metálico utilizaron una trampa ácida de permanganato de potasio, mezclando un volumen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18N con 4 volúmenes de KMnO<sub>4</sub> al 5%.

Takeuchi *et al.* (2002), midieron la volatilización de Hg<sup>0</sup> utilizando como sorbente una solución ácida de permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>) al 0.6% con el objetivo de desarrollar una técnica microbiológica para volatilizar y recuperar mercurio de desechos con compuestos de mercurio utilizando la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* SUG 2-2, la cual puede volatilizar mercurio (Hg<sup>0</sup>) a partir de mercurio iónico (Hg<sup>2+</sup>) bajo condiciones ácidas, La concentración de mercurio atrapada en la solución fue medida usando un espectrofotómetro de

absorción atómica por vapor frío. Por otra parte, Iwahori *et al.*, (2000), utilizaron la misma solución de  $\text{KMnO}_4$  para el análisis de mercurio volatilizado por *T. ferrooxidans* en medio de cultivo.

Moreno, *et al.* (2003a, 2003b) evaluaron los procesos de volatilización de mercurio por las raíces y parte aérea de plantas de *Brassica juncea* en solución hidropónica. El vapor de mercurio volátil liberado fue bombeado a una trampa de  $\text{KMnO}_4$  al 5% en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N. La solución química usada para atrapar Hg fue diseñada para capturar  $\text{Hg}^\circ$  oxidándolo a  $\text{Hg}^{2+}$  de acuerdo a la ecuación:  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{Hg}^\circ + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{HgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . La concentración de mercurio en la solución trampa fue determinada por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros.

La preconcentración o adsorción del  $\text{Hg}^\circ$  presente en el aire en una solución de permanganato de potasio acidificada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Kimura y Miller, 1960), tiene la ventaja de atrapar al  $\text{Hg}^\circ$  oxidándolo a  $\text{Hg}^{2+}$ . La concentración de mercurio en la solución trampa se determina directamente por el método analítico de espectrometría de absorción atómica por vapor frío, ésta incluye al borohidruro de sodio como agente reductor para convertir el  $\text{Hg}^{2+}$  oxidado nuevamente el  $\text{Hg}^\circ$  para la determinación de su absorbancia.

El método analítico de AAVF mide la concentración de mercurio elemental ( $\text{Hg}^\circ$ ) en una solución donde ha sido pre-concentrado el mercurio total ( $\text{HgT}$ ) contenido en una muestra representativa de alguna matriz ambiental. Si el mercurio contenido en esa muestra no está en su forma elemental, se requiere un proceso de digestión para liberar al  $\text{HgT}$  y pre-concentrarlo en una solución ácida (generalmente de  $\text{KMnO}_4$ ) en su forma oxidada  $\text{Hg}^{2+}$ . Esta solución se hace reaccionar con el  $\text{NaBH}_4$ , que reduce el  $\text{Hg}^{2+}$  hasta su forma elemental. El  $\text{Hg}^\circ$  entonces es arrastrado por gas argón hacia la lámpara de detección.

La medición de los flujos de mercurio entre el suelo y la atmósfera a menudo se determinan usando cámaras de flujo dinámico y métodos micro-

meteorológicos para evaluar riesgos ecológicos. Sin embargo, ambos sistemas son complejos, estacionarios y caros impidiendo mediciones simultáneas de las emisiones en varios sitios de campo (Rinklebe *et al.* 2009; During *et al.*, 2009).

La inclusión de una solución ácida de  $\text{KMnO}_4$  en un dispositivo de muestreo pasivo del vapor de  $\text{Hg}^\circ$  (98% del  $\text{HgT}$  emitido del suelo) en aire, representa un método simple y de bajo costo para la obtención de datos de resolución geográfica en cuanto a las emisiones de  $\text{Hg}^\circ$  volátil; puesto que este sorbente presenta la ventaja de ser específico al reaccionar directamente con el  $\text{Hg}^\circ$ , oxidándolo a  $\text{Hg}^{2+}$ , además de mantenerlo en una solución adecuada, de preconcentración, para la determinación de la concentración de mercurio por espectrofotometría de absorción atómica por vapor frío; sin la necesidad de digerir muestras sólidas de sorbente y posterior pre-concentración, como ocurre en la determinación analítica de la concentración de  $\text{Hg}^\circ$  en los sorbentes sólidos comúnmente empleados en los dispositivos de muestreo pasivo y activo.

La evaluación del riesgo ambiental que conlleva la exposición a determinadas concentraciones de un contaminante en una matriz ambiental; incluye la investigación de los factores que determinan la formación de esas condiciones de exposición. Si el  $\text{Hg}^\circ$  proviene del suelo, es determinante para su comprensión, conocer los factores que en conjunto están afectando su flujo hacia la atmósfera. La construcción de modelos predictivos de las emisiones de  $\text{Hg}^\circ$  en función de los factores que afectan este flujo es una herramienta fundamental para tal comprensión. Diversos modelos empíricos basados en principios termodinámicos, han propuesto la dependencia de las emisiones de  $\text{Hg}^\circ$  en parámetros tales como temperatura, humedad del suelo y radiación solar (Carpi y Lindberg, 1998; Gustin *et al.*, 1997; Poissant y Casimir, 1998). De acuerdo con Scholtz *et al.* (2002), los fundamentos de esas relaciones no son claros, por lo que es preciso analizar las emisiones con base en un modelo confiable de intercambio entre la superficie y el aire que incluya procesos físicos, químicos y bioquímicos



que ocurren en el suelo; siendo necesario modelar también la química del mercurio en el suelo.

## **HIPÓTESIS.**

La formación de Hg<sup>0</sup> volátil en suelos terreros y sedimentos de la región minera de San Joaquín, Querétaro, se incrementa con la temperatura, influenciada además, por las características físico-químicas del suelo.

## **OBJETIVO GENERAL.**

Medir la concentración de Hg<sup>0</sup> volátil emitido por muestras representativas de suelos, terreros y sedimentos provenientes de la zona minera en el municipio de San Joaquín a temperaturas representativas de la región, bajo condiciones de laboratorio.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

Implementar un dispositivo para el muestreo y cuantificación del mercurio elemental volátil (Hg<sup>0</sup>) bajo condiciones de laboratorio; que provea datos de fácil interpretación en relación a parámetros ambientales.

Correlacionar los valores de Hg<sup>0</sup> muestreado con las características físicas y químicas de las muestras de los diferentes usos de suelo estudiadas, que podrían estar favoreciendo los procesos de formación y volatilización de esta especie.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### MUESTRAS ESTUDIADAS.

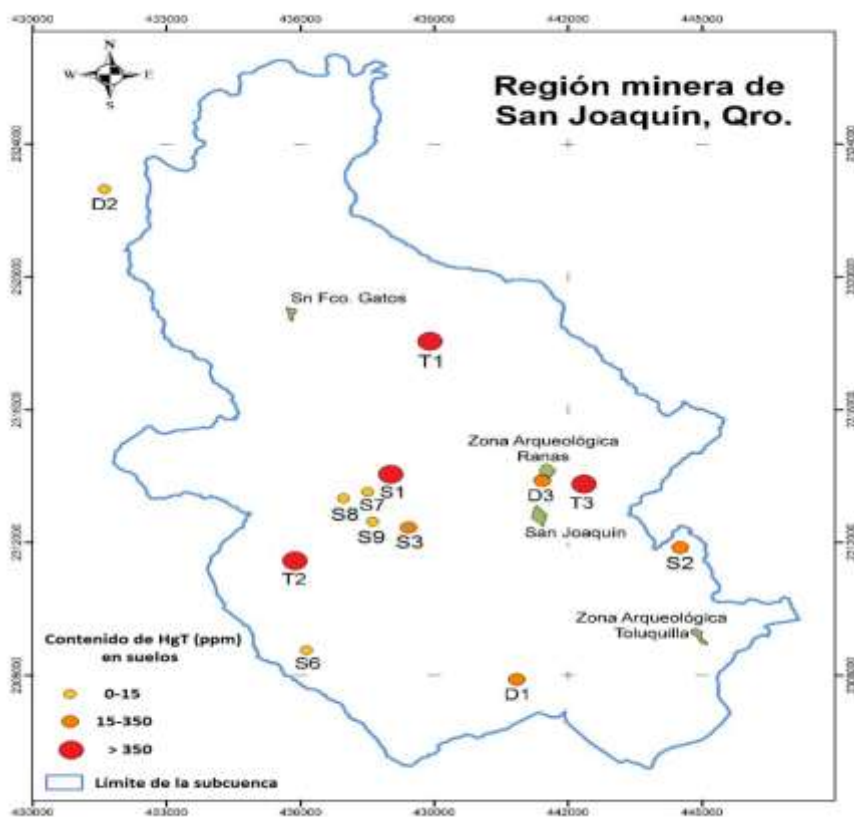
Estudios previos realizados en el Centro de Geociencias del Campus UNAM-Juriquilla, Qro. (CGEO-UNAM), generaron una base de datos de 103 sitios georeferenciados en la cual se incluye la caracterización física, química, biológica, y Contenido de Mercurio Total (HgT) de muestras de diferentes usos de suelo. Hernández-Silva *et al.*, (2009) presentaron el contenido de HgT en suelos, terreros y sedimentos al sur de la Sierra Gorda de Querétaro., donde encontraron que las mayores concentraciones de Hg (>250mg/kg) se localizan en las áreas de influencia de los sitios de explotación del cinabrio (HgS), principalmente en terreros. Los suelos localizados dentro de los sitios arqueológicos de Ranas y Toluquilla presentan altas concentraciones de Hg, lo que sugiere el manejo del cinabrio dentro de estas ciudades en la época prehispánica. Los contenidos de Hg en sedimentos son de medios a bajos (70.29 mg/kg en promedio), decreciendo conforme se alejan de los sitios de explotación.

De la base de datos generada por Hernández-Silva *et al.* en el 2009, se seleccionaron 13 sitios (Figura 1) distribuidos en: siete suelos (S), tres sedimentos (D) y tres terreros (T), cuyos contenidos de mercurio total (HgT) van de bajos (0-15 ppm), a medios (15-350ppm) y altos (>350ppm). Tomando en cuenta lo establecido en la NOM-147-SEMARNAT, las categorías de contenidos medios y altos corresponden a sitios que pueden ser considerados como suelos que requieren medidas de remediación.

De acuerdo al muestreo realizado por Hernández-Silva, *et al.* (2009), las muestras de suelo se componen de cinco sub-muestras colectadas a una distancia de 50 m y a una profundidad de 0-25 cm. Las muestras de sedimentos

fueron colectadas aleatoriamente de secciones de 100 m aproximadamente a lo largo de la orilla de arroyos, ríos, sedimentos del fondo, terrenos inundables y pequeñas terrazas aluviales; cada sitio representa una muestra compuesta de siete submuestras tomadas a una profundidad máxima de 25 cm. Para obtener las muestras de terreros, se colectaron cinco submuestras por cada sitio a una distancia entre 10 y 50 m (dependiendo del tamaño del terrero) a tres profundidades de exposición de 5 m cada una. Las muestras fueron tomadas con una cuchara de plástico. Se mezclaron perfectamente y se almacenó una porción de 2 Kg a 4°C.

**Figura 1. Localización de los sitios de procedencia de las muestras estudiadas.**



S-1. Santo Entierro, S-2. Nuevo San Joaquín, S-3. Zahuada Maravillas, S-6. El Pacífico, S-7. San Cristóbal, S-8. Maravillas C-3, S-9. Maravillas C-4, D-1. Agua Fría, D-2. Río Extóraz) D-3. Ranas Mina Azteca, T-1. Azoguez La Fe, T-2. Mina Santa Fe, T-3. Agua de León (Las Ovejas).

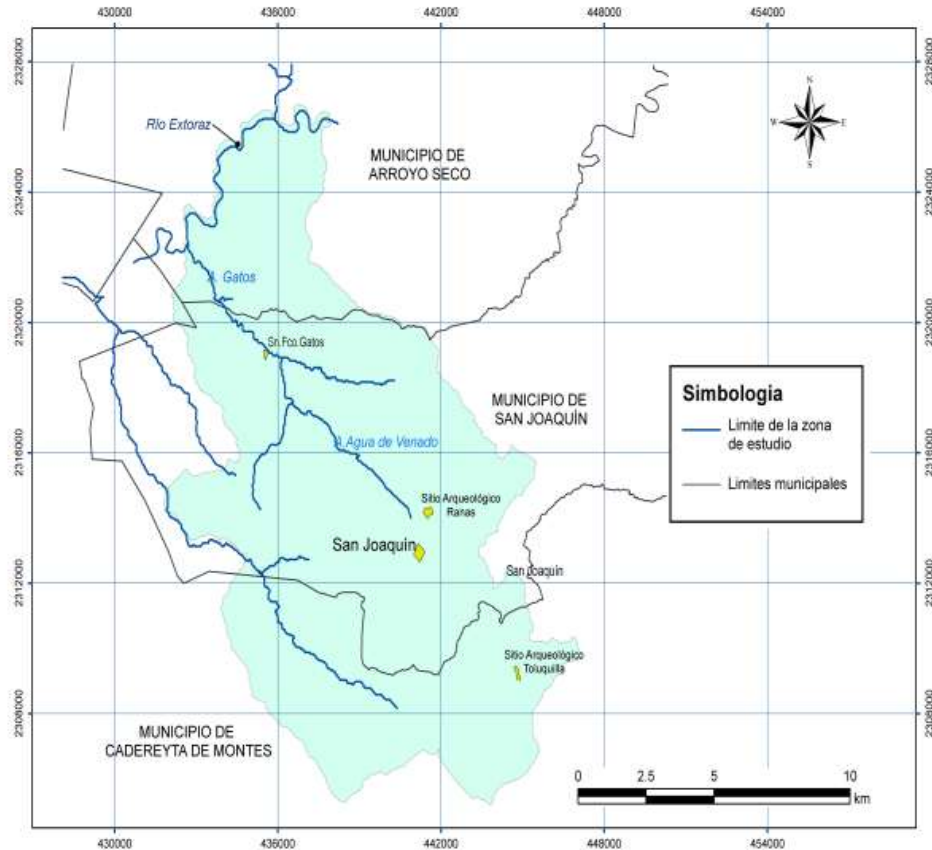
## **REGIÓN MINERA DE SAN JOAQUÍN.**

La Región Minera (Figura 2) abarca 170 km<sup>2</sup> aproximadamente, se localiza en la Sierra Gorda Queretana, en el suroeste del municipio de San Joaquín, incluyendo una porción del municipio de Cadereyta de Montes al sur, y del municipio de Arroyo Seco al norte. Está integrada por 9 microcuencas de las cuales 8 convergen sobre el río Extóraz y una sobre el río Moctezuma. Tomando en cuenta solo elementos naturales, está delimitada al norte, por el curso del río Extóraz, al sureste el curso del río Moctezuma y, al suroeste el macizo calcáreo el Doctor. Así mismo está delimitada por la región de influencia de las actividades mineras prehispánicas Ranas y Toluquilla y gran parte de las minas modernas de mercurio al sur del río Extóraz y por los límites de las microcuencas hidrológicas.

La región se caracteriza por el fuerte contraste entre las elevadas cumbres, cuyas cúspides rebasan los 3000 metros de altitud y las profundas depresiones, a 900 msnm, donde corren los ríos Extóraz y Moctezuma. Esta variación de altitudes origina una amplia variación de ambientes con climas desde templado húmedo (-10°C a 30°C), hasta subtropical semi-húmedo (10°C a 40°C) (Hernández-Silva *et al.*, 2009).

En esta región la mena del Hg es el cinabrio (HgS) y aunque actualmente la explotación de este mineral está prohibida, las concentraciones de HgT en terreros y jales de bocaminas están expuestas a corrientes de agua y viento que las dispersan en toda el área, confiriendo un elevado nivel de contaminación en suelos y sedimentos por este elemento altamente tóxico (Hernández-Silva *et al.*, 2009).

**Figura 2. Región Minera de San Joaquín.**



## **CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.**

Las propiedades del suelo que se pueden asociar en este trabajo a la dinámica del mercurio se muestran en el Cuadro 1. Los métodos empleados fueron los utilizados por el ISRIC (FAO, 2002). Éstas son, pH (Relación 1:2.5 en agua), capacidad de intercambio catiónico (CIC) (método de EDTA-Versenato), contenido de carbono orgánico (C.org.) (método de Walkley y Black), contenidos

de arena, limo y arcilla (método de Bouyoucous) y contenido de mercurio total (HgT) determinado por espectrofotometría de absorción atómica con el equipo AMA 254 (Advanced Mercury Analyzer, del Instituto de Geología de Hungría, Geological Institute of Hungary).

**CUADRO 1. Características físicas y químicas de las muestras estudiadas.**

MUESTRA	SITIO	USO DE SUELO	HgT ppm	pH H2O	C. org %	arena %	limo %	arcilla %	CICT meq/100g suelo
S-1	Santo Entierro	agrícola	599.00	7.30	2.48	62	25	13	55.30
S-2	Nvo. San Joaquín	agrícola	18.80	6.60	1.70	16	55	29	57.60
S-3	Zahuada Maravillas	agrícola	314.00	7.08	2.74	40	30	30	41.86
S-6	El Pacífico	forestal	0.21	6.47	2.24	29	43	28	42.32
S-7	San Cristóbal	forestal	7.93	6.81	4.58	38	18	44	25.07
S-8	Maravillas C-3	forestal	12.71	6.50	2.66	29	35	35	47.61
S-9	Maravillas C-4	agrícola	11.81	6.88	1.18	27	40	30	44.50
D-1	Agua Fría	sedimento	171.00	7.50	0.25	67	15	18	13.80
D-2	Río Extóraz	sedimento	0.97	7.62	0.38	52	14	34	17.20
D-3	Ranas Mina Azteca	sedimento	58.20	7.25	0.93	69	15	16	20.70
T-1	Azoguez la Fe	terrero	1448.00	7.48	3.13	70	8	22	28.52
T-2	Mina Santa Fe	terrero	2970.00	8.09	0.00	50	22	28	8.74
T-3	Agua de León	terrero	2000.00	7.18	5.96	44	24	32	25.76

**MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE Hg° EMITIDO POR LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.**

Medir la concentración de Hg° en aire, en una atmósfera cerrada que favorezca los procesos de evaporación, proporciona una medida directa de la cantidad de Hg° volátil formado a partir de la concentración de HgT en la muestra que interactúa con esa atmósfera.

### **Dispositivo de muestreo pasivo del Hg° emitido por las muestras.**

Para cuantificar el Hg° emitido por las 13 muestras estudiadas, se implementó un dispositivo de muestreo pasivo a escala de microcosmos (Figura 3). Para el muestreo de Hg° volatilizado en el microcosmos, se colocaron 20 gr de suelo humedecido con agua destilada a capacidad de campo, para favorecer la difusión, advección y evaporación del Hg° formado, en un vaso de precipitados de 150 mL. Dentro de este dispositivo se colocó un pequeño vaso abierto, con 5 mL de solución ácida de KMnO<sub>4</sub>, usado como sorbente para atrapar el Hg° volátil por difusión pasiva. Cada muestra en microcosmos fue sometida por duplicado a diferentes tratamientos de temperatura (15, 20, 25 y 30°C, representativas de la región de procedencia de las muestras), con tiempo de incubación de 48 horas. Terminando el período, la trampa ácida de KMnO<sub>4</sub> se aforó a 15 ml con la misma solución. La absorbancia de las muestras de sorbente obtenido se leyeron por triplicado con el método analítico de espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados expresan la concentración en µg/mL, de Hg° volátil en la solución ácida de KMnO<sub>4</sub>.

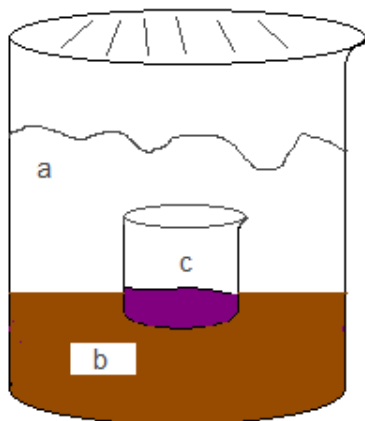
La solución ácida de permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>), usada como sorbente, fué preparada con 10% de una solución al 6% de KMnO<sub>4</sub>, 5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 85% de agua desionizada (Kimura y Miller, 1969; Iwahori *et al.*, 2000; Takeuchi *et al.*, 2002). Esta solución trampa captura al Hg° oxidándolo a Hg<sup>2+</sup> de acuerdo a la ecuación:  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{Hg}^\circ + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{HgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Kimura y Miller, 1969; Moreno *et al.*, 2003 a y b). La concentración del Hg° atrapado en la solución de muestreo se determinó analíticamente por espectrofotometría de absorción atómica con vapor frío (AAVF), en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, mod. AAnalyst 100 con un generador de hidruros Perkin Elmer MHS-15, en la Unidad de Servicios Químicos de la Facultad de Química de la Universidad



Autónoma de Querétaro. A partir de los resultados obtenidos se calculó la masa (m) de  $Hg^0$  contenidos en los 5 mL de la solución trampa.

Se realizaron pruebas preliminares a distintos tiempos de muestreo, para el funcionamiento de la trampa ácida de  $KMnO_4$ , estableciendo su eficiencia desde 0 hasta 48 horas. El tiempo de muestreo en el microcosmos se llevó hasta las 48 horas aprovechando el máximo tiempo de eficiencia de la trampa debido a que la movilidad de los componentes de la solución del suelo y las reacciones de retención y liberación de los contaminantes en la solución del suelo son, en la mayoría de los casos, dependientes del tiempo más que de los procesos de equilibrio instantáneo (Yin *et al.*1997).

**Figura 3. Dispositivo de Muestreo Pasivo del  $Hg^0$  emitido por las muestras a escala de microcosmos.**



a) atmósfera del microcosmos, b) muestra de suelo, terrero o sedimento, c) trampa ácida de  $KMnO_4$

### **Cálculo de la concentración de Hg° emitido al aire.**

El muestreo pasivo se fundamenta en el principio de que las sustancias gaseosas se dispersan en el aire a una concentración (c) y se difunden proporcionalmente dentro de un espacio determinado. Este principio se rige por la primera Ley de Fick que relaciona concentración de una sustancia gaseosa en el aire con los parámetros de las condiciones de muestreo (Ecuación 1), lo cual constituye la base para la utilización analítica de los dispositivos de captación de muestras por difusión pasiva. Acorde a este principio, el contenido de Hg° (m) atrapado en el sorbente por muestreo pasivo, en la atmósfera del microcosmos, se utilizó para calcular la concentración (c) de Hg° emitido a la atmósfera del microcosmos. El procedimiento se describe a continuación.

#### **Ecuación 1.**

$$c = \frac{m}{k * 10^{-3} * t}$$

Donde:

c = concentración de Hg° en aire ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

m = masa de Hg° colectado en la trampa ( $\mu\text{g}$ ) (concentración de Hg° ( $\mu\text{g} / 5 \text{ mL}$ ))

k = tasa de muestreo por difusión pasiva (L/min) desconocida.

t = tiempo de muestreo (min) (2880 min, 48 horas de muestreo pasivo).

#### **Determinación de la tasa de muestreo por difusión pasiva del Hg° en la trampa ácida de $\text{KMnO}_4$ .**

La tasa de muestreo por difusión pasiva integra parámetros de masa, volumen y tiempo y debe ser determinada para cada analito y dispositivo de captación. Para este caso y con fundamento en el mismo principio de difusión de los gases, la tasa de muestreo del contaminante por la trampa a partir de la concentración de Hg° en la cámara de muestreo en un tiempo determinado se calculó de acuerdo a la Ecuación 2.

## **Ecuación 2.**

$$k = \frac{m}{c * 10^{-3} * t}$$

Donde:

k = tasa de muestreo por difusión pasiva (L/min).

m = masa de Hg° (µg) (atrapado por muestreo pasivo).

t = Tiempo de muestreo (min).

c = concentración de Hg° en aire (µg/m<sup>3</sup>), en la cámara de muestreo.

Para conocer el valor de la masa (m) de Hg° atrapado en la trampa acida de KMO<sub>4</sub> (sorbente) por procesos de difusión pasiva a partir de una concentración (c) determinada de Hg°; los valores de (m) y (c), se obtuvieron en base al procedimiento que se describe a continuación.

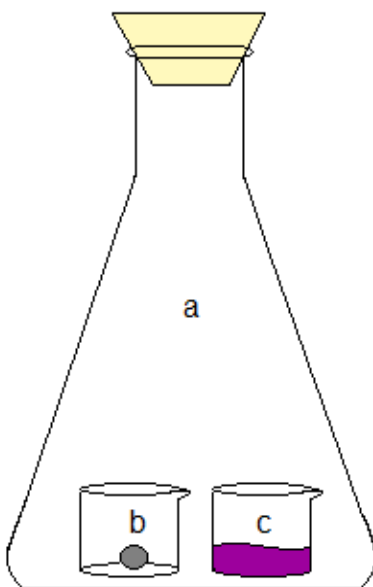
## **Determinación de la masa (m) de Hg° muestreado.**

Se implementó un dispositivo de muestreo pasivo (Figura 4), que permitiera atrapar una cantidad de Hg° en solución de KMnO<sub>4</sub>, a partir de una concentración conocida de Hg° en aire, durante un tiempo determinado de exposición. El dispositivo se construyó utilizando un matraz Erlenmeyer de 1000 mL como cámara de muestreo, dentro del cual se colocaron dos recipientes; el primero con 0.5 g de mercurio metálico (Hg°) y el segundo con 5 mL de la trampa ácida de KMnO<sub>4</sub>. La cámara de muestreo se selló herméticamente y se mantuvo a temperatura controlada (27°C), durante 12 horas. Al término del periodo de muestreo se realizó la determinación por triplicado de la concentración de Hg° en la trampa por AAVF. Los valores obtenidos se utilizaron para calcular la masa (m) de Hg° atrapado en trampa ácida de KMnO<sub>4</sub>.

La definición del tiempo de muestreo, se fundamentó en el principio de que la tasa de muestreo (k) forzosamente tiene que ser constante en el tiempo; por lo

que se realizaron pruebas preliminares, donde (k) se calculó a partir de la masa (m) obtenida a 6, 12, 24, 36 y 48 horas de muestreo pasivo, los resultados demostraron que ni la variación en el tiempo de muestreo ni la variación en la concentración de  $\text{Hg}^{\circ}$  en la cámara producen variaciones significativas en la tasa de muestreo del  $\text{Hg}^{\circ}$  por el sorbente utilizado. Con fines prácticos utilizamos el tiempo de 12 horas.

**Figura 4. Dispositivo de Muestreo Pasivo para la determinación de la masa (m) de  $\text{Hg}^{\circ}$ , a partir de una concentración conocida de  $\text{Hg}^{\circ}$  en la cámara de muestreo.**



a) cámara de muestreo, b) mercurio metálico (0.5g),  
c) trampa ácida de  $\text{KMnO}_4$

## Determinación de la concentración (c) de Hg° en la cámara de muestreo.

Para el cálculo de la concentración en el aire de una sustancia gaseosa, los métodos basados en la toma de muestra utilizan el valor del resultado analítico de la concentración de la sustancia muestreada y el valor del volumen de aire muestreado. Este último se calcula multiplicando el caudal de aire de la bomba (L/min) por el tiempo de muestreo (min), en el caso de los muestreadores que utilizan un flujo de aire para la toma de muestra (muestreadores activos).

En base a lo anterior, la concentración de Hg° en la cámara de muestreo del dispositivo de muestreo pasivo mostrado en la Figura 4, se calculó utilizando la Ecuación 3, que relaciona los parámetros mencionados.

### Ecuación 3.

$$c = \frac{m}{Q * t * 10^{-3}}$$

Donde:

c = concentración de Hg° en el aire de la cámara de muestreo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

m = masa de Hg° muestreado en el sorbente determinado por AAVF ( $\mu\text{g}$ )

Q = caudal de la bomba (L/min)

t = tiempo de muestreo (min)

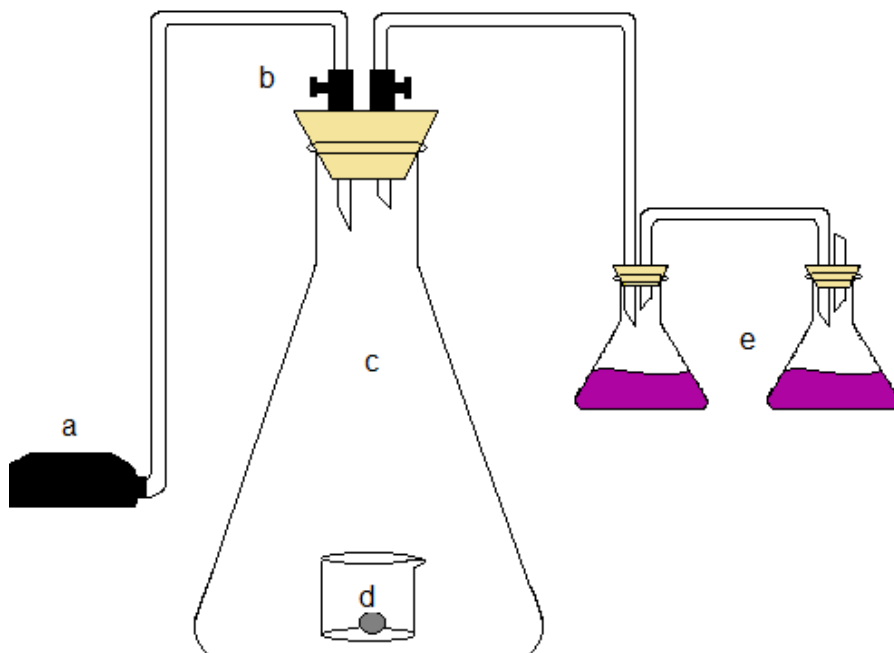
Para la toma de muestra del Hg°, se implementó un dispositivo de muestreo activo (Figura 5) con instrumental de laboratorio; este incluye una bomba de aire con un caudal de aire de 1.5 L/min, un matraz Erlenmeyer de 1000 mL, que corresponde a la cámara para la contención del mercurio volatilizado del dispositivo de muestreo pasivo antes descrito; pero en este caso con un tapón de

hule y válvulas de entrada (conectada a la bomba) y salida conectado a dos matraces Erlenmeyer de 250 mL que a su vez tenían tapón de hule y estaban conectados entre sí mediante mangueras así como con la válvula de salida de la cámara de contención. Estos funcionan como doble trampa ácida de permanganato de potasio (20 mL en cada una). Dentro de la cámara, con las válvulas cerradas, se colocó un vaso de precipitados con 0.5 g de mercurio metálico, 12 horas antes de iniciar el muestreo a temperatura ambiente controlada (27°C).

El tiempo previo de 12 horas, se estableció con el propósito de muestrear una concentración de  $\text{Hg}^{\circ}$  en aire equivalente a la concentración a partir de la cual se obtuvo la masa (m) de  $\text{Hg}^{\circ}$  por muestreo pasivo en el dispositivo de la Figura 4. El muestreo se inició abriendo las válvulas de la cámara de contención y bombeando aire durante 30 minutos a un caudal de 1.5 L/min a través de la cámara de aire. El aire bombeado se condujo por una manguera hacia la doble trampa de permanganato de potasio. Terminado el muestreo, se tomaron 3 porciones de 5 ml de cada muestra, con lo que se determinó el contenido de  $\text{Hg}^{\circ}$  por AAVF y con ello calcular la masa (m) de  $\text{Hg}^{\circ}$ .

Dada la naturaleza del sorbente (solución ácida de  $\text{KMnO}_4$ ), la temperatura es un factor determinante en la cantidad de mercurio atrapado, independientemente del efecto que ejerce la temperatura sobre los procesos de volatilización del  $\text{Hg}^{\circ}$ . Para controlar este factor, se prepararon cuatro réplicas del dispositivo pero con temperaturas de las trampas ajustadas a 15, 20, 25 y 30°C, dentro de incubadoras durante 1 hora previa al inicio del muestreo; obteniendo así, una tasa de muestreo adecuada para el cálculo de la concentración de  $\text{Hg}^{\circ}$  bajo las distintos tratamientos de temperatura a los que fueron sometidas cada una de las muestras dentro de los microcosmos.

**Figura 5. Dispositivo de Muestreo Activo para obtener la concentración de Hg° en la cámara de muestreo.**



a) bomba de aire (1.5 L/min), b) válvulas, c) cámara de aire, d) mercurio metálico (0.5g), e) doble trampa ácida de  $\text{KMnO}_4$

Una vez obtenidos los valores de la masa ( $m$ ) de  $\text{Hg}^\circ$  atrapado y de la concentración ( $c$ ) de  $\text{Hg}^\circ$  en la cámara de muestreo, se calculó la tasa de muestreo por difusión pasiva del analito en el sorbente utilizado, de acuerdo a la Ecuación 2.

Se calculó la concentración de  $\text{Hg}^\circ$  emitido por las muestras a la atmósfera de los microcosmos utilizando la Ecuación 1; en función de los valores de la masa ( $m$ ) de  $\text{Hg}^\circ$  muestreado por difusión pasiva en los microcosmos (Cuadro 2), del tiempo de muestreo (48 horas), y de la tasa de muestreo, calculada de acuerdo a la ecuación 2, para la solución trampa sometida a cada una de las temperaturas de muestreo (15, 20, 25 y 30°C).

## ANÁLISIS ESTADÍSTICO .

Los resultados de la concentración de Hg° en aire, emitido a la atmósfera de los microcosmos, a 15, 20, 25 y 30°C, por muestras de suelos, terreros y sedimentos se sometieron a un análisis de correlación (JMP 7.0.1. SAS) con las características físicas y químicas de los mismos, asociadas comúnmente a la dinámica del Hg en el suelo.

La concentración de Hg° volátil obtenida a los diferentes tratamientos de temperatura (15, 20, 25 y 30°C) se analizaron por medio de un Análisis de Varianza (ANDEVA) con una prueba de Tukey  $\alpha=0.05$ , incorporando como covariables, las características de las muestras correlacionadas significativamente ( $p<0.05$ ) con tal concentración, de acuerdo al modelo:

$$y_{ij}=\mu+\alpha_i+\beta(x_{ij}-\bar{x})+\varepsilon_{ij},$$

donde  $y_{ij}$  representa las concentraciones (j) de Hg° emitido bajo los distintos (i) tratamientos de temperatura,  $\mu$  es la media de todas las observaciones (j),  $\alpha_i$  es el efecto de los (i) tratamientos de temperatura,  $\beta$  es el coeficiente de regresión lineal entre la concentración de Hg° emitido y la covariable,  $x_{ij}$  es el valor de la covariable correspondiente a la observación  $y_{ij}$  (Hg° emitido),  $\bar{x}$  es la media de la covariable y  $\varepsilon$  es el componente de error del que también dependen las observaciones  $y_{ij}$ .



## RESULTADOS Y DISCUSION

### Dispositivo de muestreo del Hg° en los microcosmos.

Se investigó la formación de Hg° volátil a partir del contenido de HgT en siete muestras de suelos, tres de terreros y tres de sedimentos, procedentes de sitios de la región minera de San Joaquín; bajo condiciones controladas dentro de microcosmos, lo cual favorece la formación, volatilización, contención y muestreo del Hg° volátil, para su determinación cuantitativa, correspondiente a esas condiciones.

El dispositivo de muestreo pasivo (Figura 3) que comprende la cámara de contención del microcosmos y la solución sorbente dentro del mismo, nos permitió obtener de manera práctica y simplificada, los valores de la cantidad de Hg° volátil producido a partir del contenido de HgT en 20 gramos de cada una de las muestras, sometidas a diferentes tratamientos de temperatura (15, 20, 25 y 30°C), a las 48 horas de difusión pasiva (Cuadro 2).

**Cuadro 2. Masa (m) de Hg° muestreado por difusión pasiva en la atmósfera de los microcosmos.**

MUESTRA	SITIO	HgT EN SUELO ppm	15°C Hg°volátil m (µg)	20°C Hg°volátil m (µg)	25°C Hg°volátil m (µg)	30°C Hg°volátil m (µg)
S-1	Santo Entierro	599.00	0.0082	0.0085	0.0204	0.0158
S-2	Nvo. San Joaquín	18.80	0.0725	0.0511	0.0963	0.1075
S-3	Zahuada Maravillas	314.00	0.0245	0.0227	0.0701	0.1730
S-6	El Pacífico	0.21	0.0077	0.0078	0.0462	0.0896
S-7	San Cristóbal	7.93	0.0082	0.0099	0.0750	0.1087
S-8	Maravillas C-3	12.71	0.0109	0.4461	0.8601	1.1395
S-9	Maravillas C-4	11.81	0.0288	0.0217	0.0361	0.0506
D-1	Agua Fría	171.00	0.0804	0.0585	0.0914	0.1244
D-2	Río Extóraz	0.97	0.0077	0.0120	0.0207	0.0266
D-3	Ranas Mina Azteca	58.20	0.0085	0.0109	0.0177	0.0204
T-1	Azoguez la Fe	1448.00	0.0185	0.0242	0.0635	0.1028
T-2	Mina Santa Fe	2970.00	3.7670	4.2794	4.6975	1.2094
T-3	Agua de León	2000.00	0.0438	0.0742	0.0638	0.1060

Estos valores no expresan la concentración de  $\text{Hg}^\circ$  en el aire, la cual representa el parámetro útil en la evaluación de la matriz ambiental. Acorde al principio de difusión de los gases por el que se rige el muestreo pasivo, la cantidad de  $\text{Hg}^\circ$  (analito) atrapada en el sorbente (solución ácida de  $\text{KMnO}_4$ ) guarda una relación directa con la concentración de  $\text{Hg}^\circ$  en el aire del microcosmos, pero afectada por la tasa de muestreo; la cual fue calculada específicamente para el analito, en relación al sorbente utilizado. Los resultados se describen a continuación.

#### **Determinación de la tasa de muestreo por difusión pasiva del $\text{Hg}^\circ$ en la solución de $\text{KMnO}_4$ .**

De acuerdo a la Ecuación 2, la tasa de muestreo está en función de dos parámetros relacionados que fue necesario obtener: primero, el valor de una masa (m) de  $\text{Hg}^\circ$  atrapado en la trampa acida de  $\text{KMO}_4$  (sorbente) por procesos de difusión pasiva a partir de una concentración conocida en el aire muestreado; y segundo, el valor de esa concentración (c) conocida de  $\text{Hg}^\circ$ . Los valores de (m) y (c) obtenidos se muestran a continuación.

#### **Determinación de la masa (m) de $\text{Hg}^\circ$ para la obtención de la tasa de muestreo.**

El dispositivo de muestreo por difusión pasiva (Figura 4), arrojó un valor de 21.6093  $\mu\text{g}$ , correspondiente a la masa (m) de  $\text{Hg}^\circ$  atrapado en la solución ácida de  $\text{KMnO}_4$   $\text{Hg}^\circ$  a las 12 horas de exposición. Este valor fue determinado analíticamente por AAVF.

#### **Determinación de la concentración (c) de $\text{Hg}^\circ$ en la cámara de muestreo para la obtención de la tasa de muestreo.**

En el Cuadro 3 se muestran los resultados del cálculo de la concentración de  $\text{Hg}^\circ$  en la cámara de muestreo obtenidos de acuerdo a la Ecuación 3, en función de los parámetros que expresan las condiciones de muestreo; estos son: la masa (m) de  $\text{Hg}^\circ$  colectado en la trampa ácida de  $\text{KMnO}_4$ , el tiempo de

muestreo y el caudal de la bomba de aire. La masa (m) del Hg° muestreado es afectada por la temperatura de la trampa; por lo tanto, el cálculo de la concentración se realizó a partir de los valores de la masa de Hg° muestreados a las diferentes temperaturas de la solución de muestreo, utilizando el dispositivo de muestreo mostrado en la Figura 5.

**Cuadro 3. Determinación de la concentración de Hg° en la cámara de muestreo a diferentes temperaturas de la trampa.**

Temperatura de la trampa	(m) Hg° colectado	Q L/min	(t) min	(c) µg/m³ de aire
15°	42.0932	1.5	30	935.4055
20°	61.7155	1.5	30	1371.4557
25°	63.5865	1.5	30	1413.0325
30°	100.5452	1.5	30	2234.3379

La concentración se calculó de acuerdo a la Ecuación 3.  $C = m/Q * tiempo * 10^{-3}$

Una vez obtenidos los valores de la masa (m) de Hg° atrapado y de la concentración (c) de Hg° en la cámara de muestreo, se calculó la tasa de muestreo por difusión pasiva del Hg° en la solución de KMnO<sub>4</sub>, de acuerdo a la Ecuación 2. Los resultados se expresan en el Cuadro 4.

**Cuadro 4. Cálculo de la tasa de muestreo (k) por difusión pasiva del Hg° en la trampa ácida de KMnO<sub>4</sub>.**

Tiempo de muestreo t (min)	Hg° muestreado m (µg)	Hg° en la cámara a temperaturas de trampa c (µg/m³)	Tasa de muestreo k (L/min)	
720	21.6093	a 15°C	935.40	0.0321
720	21.6093	a 20°C	1371.45	0.0219
720	21.6093	a 25°C	1413.03	0.0212
720	21.6093	a 30°C	2234.34	0.0134

Se calculó la concentración de Hg° emitido por las muestras a la atmósfera de los microcosmos utilizando la Ecuación 1, a partir de los valores de la masa (m) de Hg° muestreado por difusión pasiva en los microcosmos (Cuadro 2), del tiempo de muestreo (48 horas), y de la tasa de muestreo (Cuadro 4) calculada para las trampas sometidas a cada una de las temperaturas de muestreo (15, 20, 25 y 30°C). La concentración de Hg° ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de aire) (Cuadro 5), expresa las cantidades formadas de Hg° a partir del contenido de HgT en las muestras de suelos, terreros y sedimentos, sometidos a diferentes tratamientos de temperatura.

**Cuadro 5. Concentración de Hg° emitido al aire por las muestras estudiadas a las distintas temperaturas.**

MUESTRA	SITIO	HgT EN SUELO	a 15°C	a 20°C	a 25°C	a 30°C
		ppm	Hg° $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aire	Hg° $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aire	Hg° $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aire	Hg° $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aire
S-1	Santo Entierro	599.00	0.120	0.181	0.450	0.553
S-2	Nvo. San Joaquín	18.80	1.061	1.096	2.128	3.756
S-3	Zahuada Maravillas	314.00	0.358	0.487	1.549	6.044
S-6	El Pacífico	0.21	0.113	0.168	1.021	3.131
S-7	San Cristóbal	7.93	0.120	0.213	1.657	3.797
S-8	Maravillas C-3	12.71	0.160	9.567	19.006	39.814
S-9	Maravillas C-4	11.81	0.422	0.465	0.799	1.767
D-1	Agua Fría	171.00	1.176	1.254	2.021	4.347
D-2	Río Extóraz	0.97	0.113	0.257	0.457	0.928
D-3	Ranas Mina Azteca	58.20	0.124	0.234	0.391	0.711
T-1	Azoguez la Fe	1448.00	0.271	0.519	1.404	3.594
T-2	Mina Santa Fe	2970.00	55.105	91.781	103.802	42.257
T-3	Agua de León	2000.00	0.640	1.591	1.411	3.703

Los datos obtenidos en este estudio (cuadro 5), expresan valores de la cantidad de Hg° volátil formado a partir de 20 gramos de suelo. Estos valores son representativos de las cantidades de Hg°, que podrían estarse formando en suelos de la región minera de San Joaquín bajo condiciones similares a las evaluadas en este experimento. Los valores encontrados van desde  $0.120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  hasta  $103.802 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; siendo valores que posiblemente representen la magnitud de las

concentraciones de  $\text{Hg}^0$ , en la atmósfera de la región en condiciones similares. Se puede observar que algunos superan a las concentraciones de referencia de  $1\mu\text{g}/\text{m}^3$  (OMS) y de  $0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$  (USEPA) en aire ambiente para la población en general. Esto es interesante, puesto que para la evaluación de la exposición de los seres vivos de la región, la obtención de concentraciones promedio del contaminante en el aire sería el primer paso; sin embargo la magnitud de los valores encontrados los hace candidatos a ser evaluados en cuanto a su distribución atmosférica bajo los diversos escenarios reales. Por tanto, representan el punto de partida para la evaluación del riesgo ambiental, considerando a los humanos como especie sombrilla para la protección de los ecosistemas, puesto que también existen sensibilidades en plantas, animales y comunidades microbianas. Por ejemplo, Solís-Valdez *et al.* (2009), midieron el contenido de HgT en suelos agrícolas y en cultivos de frijol y maíz de autoconsumo, en la región minera de San Joaquín. En su investigación, no encontraron correlación entre los altos contenidos de HgT en plantas con el contenido de HgT en suelos, por lo que sugieren una acumulación en plantas debida a la deposición de mercurio atmosférico.

El dispositivo de muestreo implementado en este trabajo proporcionó datos específicos de la concentración de  $\text{Hg}^0$  formado, en relación a las características de los suelos y de las condiciones presentes., útiles para el modelaje de la concentración de  $\text{Hg}^0$  en aire, formado bajo condiciones específicas.

## ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

Se investigó el grado de asociación de las características físicas y químicas de las muestras (Cuadro 1), con los valores de la concentración de Hg° volátil muestreado en las atmósfera de los microcosmos (Cuadro 5). Esto con el fin de modelar dichas concentraciones en función de los factores que pudieran contribuir a la formación de esta especie en las muestras estudiadas.

El análisis de correlación (Cuadro 6) indicó un incremento en la concentración de Hg° volátil emitido, a mayor contenido de HgT y niveles mayores de pH, en el rango en que se encuentran las muestras. Además, los resultados mostraron que la volatilización es favorecida a menores concentraciones de carbono orgánico y a menor capacidad de intercambio catiónico en las muestras.

**Cuadro 6. Características de las muestras asociadas al Hg° emitido.**

<b>Variable correlacionada</b>	<b>Coefficiente de correlación</b>	<b>Significancia p&lt;0.05</b>
HgT suelo	0.6541	<0.0001
pH	0.4637	0.0005
C.org.	-0.3187	0.0213
CIC	-0.4281	0.0015

Análisis de correlación p<0.05.

La evaporación de las especies volátiles de Hg incrementa con el contenido de mercurio en el suelo. Los resultados muestran que la tasa de evaporación del Hg° se relaciona con el contenido de HgT en los suelos en forma proporcional; es decir, aumenta cuando su contenido es alto. Este proceso puede deberse a un incremento en la cantidad de mercurio disponible para los procesos bióticos y abióticos encargados de la formación de especies de mercurio volátil (Schlüter 1995 y 1997; Picado-Pavón, 2004; Wang, 2007). Sin embargo, estos procesos son dependientes del pH del suelo y del contenido de materia orgánica. Se ha reportado que bajo condiciones ácidas, el contenido de mercurio total (HgT) se

correlaciona positivamente con el contenido de materia orgánica (Andersson, 1979; Yin *et al.*, 1996; Moreno, 2004; Novoa-Muñoz *et al.*, 2008). En suelos con pH superior a 6, la disolución de la materia orgánica del suelo es mayor que en suelos ácidos, favoreciendo la formación de complejos de materia orgánica soluble y mercurio (MOS-Hg) (Yin *et al.*, 1996; Wallschläger *et al.*, 1998) y la adsorción del  $\text{Hg}^{2+}$  en óxidos y minerales de arcilla (Kinniburgh y Jackson, 1978; Rogers, 1979; Yin *et al.*, 1996; Novoa-Muñoz, *et al.* 2008. Esta disolución de la materia orgánica a niveles de pH mayores favorece la movilidad y procesos de formación de  $\text{Hg}^{\circ}$ ; a este respecto, Obrist y Berger (2007) encontraron una correlación positiva entre las emisiones de  $\text{Hg}^{\circ}$  y el  $\text{CO}_2$  producido por la respiración o mineralización de la materia orgánica.

El pH de las muestras está entre 6.47 y 8.09, este rango favorece la disolución y tasas de reacción de la materia orgánica y por consiguiente, la liberación de diversos compuestos de  $\text{Hg}^{2+}$  hacia la solución del suelo. El incremento en los niveles de pH de las muestras, asociado a la disminución del contenido de carbono orgánico en las muestras, podría estar favoreciendo la formación de  $\text{Hg}^{\circ}$ , lo cual explicaría la correlación positiva entre el pH y el  $\text{Hg}^{\circ}$  volátil formado, así como la correlación negativa entre el contenido de carbono orgánico en las muestras (50% de la M.O.) el cual varía desde 0.0% en la muestra T2 (terrero de la mina Santa Fe) hasta 5.96% en la muestra T3 (terrero de la mina Agua de León) y la concentración de  $\text{Hg}^{\circ}$  volátil.

La capacidad de intercambio catiónico en las muestras es baja, variando desde 8.74 en la muestra de terrero de la mina Santa Fe hasta 57.60 meq/100g s. en la muestra de suelo del sitio Nuevo san Joaquín. Esta variación fue suficiente para revelar que el incremento en la volatilización del  $\text{Hg}^{\circ}$  es favorecido a menor CIC. A este respecto, algunos autores han reportado que suelos con mayor CIC tienden a adsorber más mercurio debido, tal vez, a la existencia de mayor cantidad de cationes adsorbidos a la superficie mineral donde los cationes monovalentes pueden ser más fácilmente remplazados por mercurio iónico (Yin *et al.*, 1996;

Spark *et al.*, 1997; Walkarius *et al.*, 1999). Así mismo, se ha encontrado que la tasa de evaporación de especies de Hg volátil de suelos tratados con Hg<sup>2+</sup> se incrementa con el decremento del contenido de materia orgánica del suelo y con el decremento del contenido de arcilla (Rogers 1979; Rogers y McFarlane 1979). De acuerdo a estos antecedentes, es posible que el Hg<sup>0</sup> formado provenga de reservas de mercurio en el suelo que no han sido fuertemente adsorbido a la materia orgánica soluble, incluyendo mercurio recientemente depositado, provocando que este elemento esté continuamente circulando entre los distintos compartimentos ambientales (suelo, aire, agua, seres vivos), con fluctuaciones en relación a las condiciones climáticas.

En cuanto al modelaje de las emisiones de Hg<sup>0</sup> volátil, el análisis de varianza (Cuadro 7) reveló diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) entre las emisiones de Hg<sup>0</sup> en función de los distintos tratamientos de temperatura. El contenido de mercurio total en suelo (HgT), el pH, el contenido de carbono orgánico y la CIC, introducidas al modelo como covariables mostraron una relación lineal significativa en el modelo.

**Cuadro 7. Análisis de la variación de las emisiones de Hg<sup>0</sup> volátil a partir de las muestras sometidas a diferentes tratamientos de temperatura (15, 20, 25 y 30°C).**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo	Prob F
Modelo	118.7229	7	16.9604	18.1003	<0.0001
Temperatura °C	35.5892	3	11.8631	12.6604	<0.0001
HgT	59.5464	1	59.5464	63.5486	<0.0001
pH	26.1999	1	26.1999	27.9608	<0.0001
C.org.	23.8113	1	23.8113	25.4116	<0.0001
CIC	12.2050	1	12.2050	13.0253	0.0008
Error	41.2289	44	0.9370		
Total	159.9519	51			

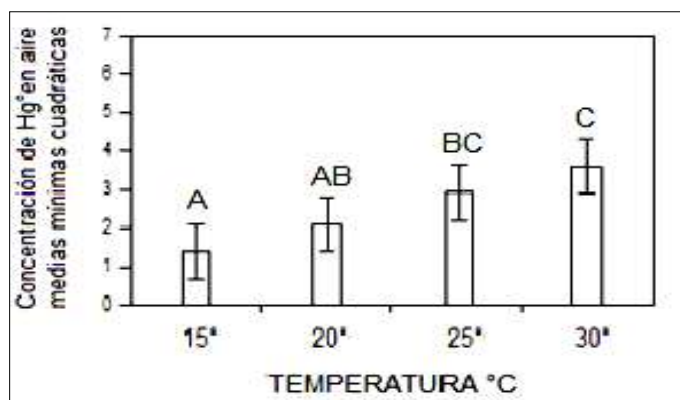
Análisis de varianza ( $p < 0.05$ ).

Las características HgT, pH, C.org. y CIC se introdujeron al modelo como covariables.



La prueba de Tukey ( $\alpha=0.05$ ) (Figura 6) muestra que aumenta la volatilización de  $\text{Hg}^{\circ}$  al incrementarse la temperatura y revela diferencias significativas entre la volatilización a  $30^{\circ}\text{C}$  y la ocurrida a  $15^{\circ}\text{C}$  y  $20^{\circ}\text{C}$ , así como entre la volatilización a  $25$  y  $15^{\circ}\text{C}$ .

**Figura 6. Emisión de  $\text{Hg}^{\circ}$  volátil en relación a las temperaturas a las que fueron sometidas las muestras.**



Las letras diferentes representan diferencias ( $\alpha < 0.005$ ) entre tratamientos de temperatura de acuerdo a la prueba de Tukey.

Estudios experimentales (Scholtz *et al.*, 2002) sobre las emisiones de  $\text{Hg}^{\circ}$  desde los suelos, demostraron que éstas dependen fuertemente de las condiciones ambientales, las cuales son determinantes para la advección y difusión de la humedad, del aire y del calor dentro del suelo; estos fenómenos a su vez influyen en la movilización, transporte de masas y transformación química del mercurio en el suelo. Por lo tanto, los resultados obtenidos reflejan el efecto de la temperatura sobre la formación del  $\text{Hg}^{\circ}$  volátil en el suelo, ya que el incremento en la temperatura también causa un incremento en las tasas de respiración o mineralización de la materia orgánica (Obrist y Berger, 2007) y en la actividad microbológica que puede dar como resultado una mayor e intensa formación de especies de mercurio volátil (Tabak *et al.*, 2005). Los contenidos de materia

orgánica en las muestras son bajos, su distribución cuantitativa entre los agregados con diferentes grados de mineralización y la solución del suelo es relativa y dinámica; de cualquier manera ambas fases son susceptibles a los procesos de mineralización, de hecho la fracción soluble es derivada de este proceso en la matriz del suelo. Estos procesos de mineralización van a propiciar la liberación del Hg incorporado o adsorbido a la materia orgánica, favorecida también por el pH cercano a la neutralidad de las muestras estudiadas, y la baja capacidad de intercambio catiónico.

Las condiciones de temperatura y humedad en la atmósfera de los microcosmos se manipularon para asegurar que la presión de vapor fuera relativamente constante, con lo cual se favorece la evaporación del Hg a la atmósfera del microcosmos y permite el muestreo del Hg<sup>0</sup>, ya que, de acuerdo con Schlüter (1996) la volatilización de mercurio se incrementa con la temperatura en suelos, ya sea contaminados directamente de la fuente o por deposición, o tratados con especies orgánicas e inorgánicas de mercurio. Las mediciones de campo de las tasas de evaporación muestran una variación estacional y diurna. Siendo mayores las tasas en verano y durante el día que en invierno y durante la noche. Esto se debe probablemente al incremento en la expansión del aire y en la presión de vapor para los compuestos de mercurio, especialmente aquellas especies altamente volátiles como Hg<sup>0</sup>, y un decremento en la adsorción por el suelo debido al incremento en la movilidad térmica (Schlüter, 1995; Scholtz *et al.* 2002). El contenido de humedad de las muestras a capacidad de campo dentro del microcosmos, es un factor que contribuye a la remoción del Hg<sup>0</sup> volátil del suelo. De acuerdo con Schlüter (1996), el agua en los espacios inter e intraparticulares favorece la presencia de partículas disueltas pudiendo aumentar su disponibilidad para los procesos de reducción del Hg<sup>2+</sup>. Song y Heyst (2005), observaron, bajo condiciones de laboratorio, un marcado y rápido incremento en el flujo del Hg<sup>0</sup> durante la precipitación, debido en parte al desplazamiento físico del mercurio contenido en el aire intersticial del suelo por infiltración del agua de lluvia;

lo cual explica que la humedad contribuye, en el corto plazo, al desplazamiento y remoción del  $\text{Hg}^{\circ}$  formado en el suelo, pudiendo favorecer la emisión del  $\text{Hg}^{\circ}$  formado en el suelo y en consecuencia estar favoreciendo su muestreo en el aire del microcosmos.

No hubo suficiente evidencia para describir si existe diferencia en cuanto al  $\text{Hg}^{\circ}$  que emiten los diferentes tipos de muestras estudiadas, debido al reducido número de sedimentos y terreros, aunque una comparación de medias mostró que las emisiones a partir de suelos y sedimentos eran similares, mientras que las de terreros mostraron diferencias estadísticas significativas, además de ser mayores, lo que posiblemente esté asociado al mayor contenido de  $\text{HgT}$  en las muestras en relación con el contenido en los otros usos de suelo.

## CONCLUSIONES

El Hg<sup>o</sup> volátil que pudiera estar contenido en la atmósfera de la región minera de San Joaquín representa diversos riesgos ambientales como son: a) inhalación, en humanos se han estudiado extensivamente los efectos que causan a la salud. A este respecto la OMS ha reportado que quizá no exista umbral bajo el cual no se presenta algún efecto adverso, puesto que el daño que ocasiona es acumulativo e irreversible, b) deposición sobre cultivos de autoconsumo, donde puede acumularse en altas concentraciones y c) deposición sobre cuerpos de agua y suelos, contribuyendo al reciclaje de este elemento, con el consecuente riesgo de su bioacumulación en las cadenas tróficas.

El dispositivo de muestreo de Hg<sup>o</sup> volátil implementado, proporcionó datos de la cantidad del Hg<sup>o</sup> formado a partir del contenido de HgT en las muestras representativas de suelos, terreros y sedimentos de la región minera de San Joaquín; que pudieran ser representativos de las cantidades de esta especie de mercurio volátil, formadas y emitidas en la región en condiciones similares a las evaluadas.

Los resultados obtenidos, tanto del muestreo pasivo como del análisis estadístico; donde la formación de altas concentraciones de Hg<sup>o</sup> volátil (en relación a los valores de referencia dictados por la OMS y la USEPA, correlacionan positivamente con los altos contenidos de HgT en las muestras y donde el incremento en la cantidad de Hg<sup>o</sup> volátil está en función del incremento en la temperatura; justifican el estudio de las emisiones de Hg<sup>o</sup> volátil, mediante la construcción de modelos basados en las características de diversos escenarios de la región. Esto último, representaría el principio de una evaluación de la exposición de los seres vivos en la atmósfera de la región.

La utilización de la solución ácida de  $\text{KMnO}_4$ , como sorbente en el dispositivo de muestreo pasivo; así como la obtención de la tasa de muestreo específica para el  $\text{Hg}^0$  en la solución ácida de  $\text{KMnO}_4$ , simplifican el proceso analítico para la determinación de la concentración de  $\text{Hg}^0$  en una matriz gaseosa. Ambos elementos proveen al dispositivo las características de simplicidad y bajo costo útiles para la obtención de datos de resolución geográfica; esto es, la facilidad para la obtención de datos de una gran variedad de sitios en forma simultánea bajo diversos escenarios reales. Lo cual representa la obtención de datos útiles para el modelaje de las emisiones de  $\text{Hg}^0$  volátil en relación a los factores que las afectan.

La región minera de San Joaquín se caracteriza por el fuerte contraste en altitudes, lo que origina una amplia variación de ambientes con climas desde templado húmedo, hasta subtropical semihúmedo. Estas características, favorecen la presencia de ciclos hidrológicos locales que pudieran estar favoreciendo el reciclaje del mercurio entre los distintos compartimentos dentro del conjunto de microcuencas que integran a la región. Además; el flujo de mercurio hacia la atmósfera, pudiera ser más acelerado cuando suelos, terreros y sedimentos enriquecidos con mercurio permanecen expuestos (sin cobertura) a las condiciones climáticas. La vocación del suelo en la región es forestal; mantenerla confiere al suelo características que favorecen la adsorción del mercurio, disminuyendo su flujo hacia el aire y cuerpos de agua. La cobertura vegetal perene contribuye a disminuir el reciclaje de este elemento, adsorbiéndolo en sus tejidos y disminuyendo la temperatura y radiación solar que pudieran alcanzar la superficie del suelo.

## LITERATURA CITADA

- Alberts J.J., Schindler J.E., Miller R.W., Nutter D.E., 1974. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. *Science, USA* 184 : 895–897.
- Allard, B., Arsenie, I., 1991. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system- an important process for the mercury cycle. *Water, Air, and Soil Pollution* 56 (1), 457–464.
- Almeida M. D., Marins R. V., Paraquettia H. H. M., and Lacerda D. L . 2008. Methodology Optimization and Application for Measurement of Gaseous Elemental Mercury in the Amazon Atmosphere. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 19, No. 7, 1290-1297.
- Anderson, A.1979. Mercury in Soils. In: *The Biogeochemistry of mercury in the Environment*, J.O. Nriagu, Ed. Elsevier Press Biomedical Press, Amsterdam, The Netherlands, pp 79-106.
- Aspmo, K., Gauchard, P., Steffen, A., Temme, C., Berg, T., Bahlmann, E., Banic, C., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Pirrone, N., Sprovier, F., Wibetoe, G., 2005. Measurements of atmospheric mercury species during an international study of mercury depletion events at Ny-Alesund, Svalbard, spring. How reproducible are our present methods?. *Atmospheric Environment* 39 7607–7619.:
- Banic, C. Blanchard, P., Dastoor, A, Hung, H., Steffen, A., Tordon, R., Poissant, L. and Wiens, B., 2006. Atmospheric Distribution and Long-Range Transport of Mercury –Mercury: Sources, Measurements, Cycles, and Effects. Editors: Michael B. Parsons & Jeanne B. Percival Mineralogical Association of Canada.
- Bahlmann E, Ebinghaus R, Ruck W. *Environ Pollut.* 2009, Development and application of a laboratory flux measurement system (LFMS) for the investigation of the kinetics of mercury emissions from soils. *Environ Pollut* May;157(5):1673-8. Epub. Jan 19.
- Carpi, A. and Lindberg, S.E., 1998. Application of a Teflon Dynamic Flux Chamber for Quantifying Soil Mercury Fluxes: Tests and Results over Background Soils, *Atmos. Environ.* 32, 873-882.
- Choi, H. D., Thomas M. Holsen, 2009. Gaseous mercury emissions from unsterilized and sterilized soils: The effect of temperature and UV radiation, *Environ. Pollut.*, doi: 10.1016/j.envpol. 2008.12.014.

- During A., Rinklebe J., Böhme F., Wennrich R., Stärk H., Mothes S., Laing G., Schulz E., Neue., 2009. H. U. Mercury Volatilization from Three Floodplain Soils at the Central Elbe River, Germany. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* Volume 18, Issue 4, pages 429-444. DOI:10.1080/15320380902962395.
- EC, 2002. Ambient Air Pollution by Mercury (Hg). Position Paper. European Commission Working Group On Mercury. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. ISBN 92-894-4260-3. © European Communities. Printed in Belgium.
- Foà, V. y Bertelli, G., 1993. Indicadores biológicos para la valoración de la exposición humana a compuestos químicos industriales. Mercurio. Consellería de Sanitat i Consum de la Generalitat Valenciana. España.
- Gissinger, P. B., M. Alnot, et al., 1999. "Modeling the Adsorption of Mercury(II) on Hydroxides II:  $\alpha$ -FeOOH (Goethite) and Amorphous Silica." *Journal of Colloid and Interface Science* 215: 313-322.
- Greenland, D.J., Hayes, M.H.B., 1978. *The Chemistry of Soil Constituents*. John Wiley and Sons (Ed.), Great Britan.
- Gustin, M.S., Coolbaugh. M., Engle., Fitzgerald, B., Lindberg. S., Natch, D., Rytuba, J., and Zehner, R., 2001. The Significance of Mercury Emissions from Geological Sources. Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Mercury as a Global Pollutant. Minamatta, Japan. October 15-19.
- Hernández-Silva, G., Scharek, P., Bartha, A., Solorio-Munguía, G., Vassallo-Morales, L., Lugo-de la Fuente, J., Tullner, T., Centeri, C., Martínez-Reyes, J., 2009. Contenido de Mercurio Total en Suelos, Sedimentos y Terreros al Sur de la Sierra Gorda de Qro. Hernández-Silva, G. (Ed), 2009. Mercurio: Impacto en el Hombre y la Naturaleza al Sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México. Centro de Geociencias, Campus UNAM-Juriquilla, Qro. México. ISBN: 978-607-02-0606-1.
- Hylander, L.D. and Meili, M., 2003. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Science of the Total Environment* 304:13-27.
- INE/SEMARNAP. 1999. Informe Nacional de Emisiones y Transferencia de Contaminantes 1997-1998. Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes.
- INE/SEMARNAP, 2000. Diagnóstico del mercurio en México. Instituto Nacional de Ecología, organismo desconcentrado de la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca.

- Iwahori Kenji, Takeuchi Fumiaki, Kamimura Kazuo, and Sugio Tsuyoshi, 2000. Ferrous Iron-Dependent Volatilization of Mercury by the Plasma Membrane of *Thiobacillus ferrooxidans*. p. 3823–3827 Vol. 66, No. 9 Copyright © 2000, American Society for Microbiology.
- Johnson D.W., Lindberg S.E., 1995. The biogeochemical cycling of Hg in forests: alternative methods for quantifying total deposition and soil emission. *Water Air Soil Pollut* 80: 1069–1077
- Jonasson IR, 1970. Mercury in the natural environment: a review of recent work. *Geol Surv Can Paper* 70–57
- Kaiser, K. and W. Zech, 1997. "Natural Organic Matter Sorption on Different Mineral Surfaces Studied by DRIFT spectroscopy." *Sciences of Soils* 2.
- Kimura, Yosh and Miller, V.L., 1960. Vapor phase separation of Methyl- or ethylmercury compounds and metallic mercury. *Analytical chemistry*. Vol. 32, No.3, March 1960.
- Kinniburgh, D. K. and M. L. Jackson, 1978. Adsorption of Mercury (II) by Iron Hydrous Oxide Gel. *Soil Science Society of America Journal* 42: 45-47.
- Krabbenhoft, D.P., Brafireun, B.A., Heyes, A., 2005. Biogeochemical cycles affecting the speciation, fate and transport of mercury in the environment. Pp. 139-156. In: M.B. Pearsons and J.B. Percibal (eds). *Mercury: sources, measurements, cycles and effects*. Mineralogical Association of Canada. Halifax, Nova Scotia.
- Lacerda L.D., 2003. Updating global Hg emissions from small-scale gold mining and assessing its environmental impacts. *Environmental Geology* 43:308–314.
- Langenscheidt, A., 2006. La Minería en la Sierra Gorda. *Arqueología Mexicana*. Vol. XIII, , No. 77, pp46-53.
- Lindberg S.E., 1996 Forests and the Global biogeochemical cycle of mercury: the importance of understanding air/vegetation exchange processes. *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes, and Mass Balances*. 359-380.
- Lindberg, S.E., Zhang, H., Gustin, M., Vette, A., Marsik, F., Owens, J., Casimir, A., Ebinghaus, R., Edwards, G., Fitzgerald, G., Kemp, J., Kock, H., London, J., Majewski, M., Poissant, L., Pilote, M., Rasmussen, P., Schaedlich, F., Schneeberger, D., Sommar, J., Turner, R., Wallschlager, D., Xiao, Z., 1999.



Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation. *Journal of Geophysical Research* 104 (D17), 21,879–21,888.

Martínez-Trinidad, S., Hernández-Silva, G., Martínez-Reyes, J., Solís-Valdez, S., 1999. *Introducción al Ciclo Biogeoquímico del Mercurio al Sur de la Sierra Gorda, Querétaro, México*. Hernández-Silva, G. (Ed), 2009. *Mercurio: Impacto en el Hombre y la Naturaleza al Sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México*. Centro de Geociencias, Campus UNAM-Juriquilla, Qro. México. ISBN: 978-607-02-0606-1.

Mason, R.P., Morel, F.M.M., Hemond, H.F., 1995. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water, Air, and Soil Pollution* 80 (1), 775–787.

Mercader T. F., Herrera B. R., Rodríguez E., de Gyves-M. J. , 2006. validación de un nuevo método de preconcentración y medición de mercurio en sedimentos utilizando materiales sol-gel dopados con extractantes sulfurados. Centro Nacional de Metrología, Dirección de Metrología de Materiales, División Materiales Metálicos. Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, México.

Mniszek Wojciech, 2000. Exposure assessment to mercury vapor in chloralkali industry wojciech mniszek. Institute of occupational medicine and environmental health, sosnowiec, poland (e-mail: w-mniszek@imp.sosnowiec.pl).

Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L., Amyot, M. 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*. Vol. 29: 543-566 (Volume publication date November 1998) DOI: 10.1146/annurev.ecolsys.29.1.543.

Moreno, F.N., Anderson, C.W.N., Robinson, B.H. and Stewart, R.B., 2004. *Phytoremediation of Mercury Contaminated Mine Wastes*. Massey University, Palmerston North.

Moreno, F.N., Anderson, C.W.N., Robinson, B.H. and Stewart, R.B., 2003. Mercury Analysis of Plant and Soil Samples using the Hydride-generation AAS method. *Tools for Nutrient and pollutant management: Applications for Agriculture and Environmental Quality*, L.D. Currie and J.A. Hanly, Eds. Occasional report n° 17, Fertiliser and Lime Research Centre, Palmerston North, New Zealand, pp 425-433.

Moreno, F.N., Anderson, C.W.N., Robinson, B.H. and Stewart, R.B., 2003. In a volatilization a significant process for Hg-phytoremediation?. *Environmental Management Using Soil-Plant Systems*, L.D. Currie and J.A. Hanly, Eds.

Ocasional report n° 16, Fertiliser and Lime Research Centre, Palmerston North, New Zealand, pp 77-83.

- Nóvoa-Muñoz , J.C., Pontevedra-Pombal X., Martínez-Cortizas, A., García-Rodeja Gayoso, E., 2008. Mercury accumulation in upland acid forest ecosystems nearby a coal-fired power-plant in Southwest Europe (Galicia, NW Spain). *Sci Total Environ.* 2008 May 15;394(2-3):303-12. Epub 2008 Mar 4.
- Obrist, D., Gustin, M., Arnone, J., Johnson, D., Schorran, D. and Paul S.J. Verburg, 2004. Measurements of gaseous elemental mercury fluxes over intact tallgrass prairie monoliths during one full year Department of Natural Resources and Environmental Sciences, University of Nevada, Reno, Nevada 89557, USA. Research Support, U.S. Gov't, Non-P.H.S.
- Obrist D, Faïn X, Berger C., 2007. Gaseous elemental mercury emissions and CO(2) respiration rates in terrestrial soils under controlled aerobic and anaerobic laboratory conditions. PMID: 1007 [PubMed - in process] Research Support, U.S. Gov't, Non-P.H.S.
- OMS, 2005. El mercurio en el sector de la salud. WHO/SDE/WSH/05.08. Organización Mundial de la Salud. Departamento de Salud Pública y Medio Ambiente, Agua, Saneamiento y Salud. Correo e.: hcwaste@who.int.
- Pacyna, J. M., Pacyna, E. G., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2011. "Global anthropogenic emissions of mercury to the atmosphere". (Lead Author);Lori Zaikowski (Topic Editor) In: Encyclopedia of Earth. Eds. Cutler J. Cleveland (Washington, D.C.: Environmental Information Coalition, National Council for Science and the Environment).
- Pyatt, F.B., Pyat, A.J., Walter, C., Sheen, T., Grattan, J.P., 2005. The heavy metal of skeletons from an ancient metaliferous polluted area in southern Jordan with particular reference to bioaccumulation and human health. *Ecotoxicology and environmental Safety.* 60:295-300.
- Picado Pavón F.J., 2004 Mercury in the environment and the gold mining activity in the St Domingo district, Chontales-Nicaragua. Introductory paper no 157. Department of Ecology, Chemical Ecology and Ecotoxicology.
- Pendias Henryk, Alina Kabata-Pendias, 2001. Trace Elements in Soils and Plants, Third Edition. Print ISBN: 978-0-8493-1575-6. eBook ISBN: 978-1-4200-3990-0.
- Prokopowicz A. and Mniszek W., 2005. Mercury vapor determination in hospitals. *Environmental Monitoring and Assesment:* 104: 147-154. DOI: 10.1007/s10661-005-1606-8.

- Rasmussen P. E., 1994. Current Methods of Estimating Atmospheric Mercury Fluxes in Remote Areas. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (13), pp 2233–2241 DOI: 10.1021/es00062a006. Publication Date: December 1994.
- Ravichandran M., 2004. Review: Interactions between mercury and dissolved organic matter. *Chemosphere* 55, 319–331.
- Rinklebe J., During A., Overesch M., Wennrich R., Stärk H., Mothes S., Neue H., 2009. Optimization of a simple field method to determine mercury volatilization from soils—Examples of 13 sites in floodplain ecosystems at the Elbe River (Germany) *Ecological Engineering* Volume 35, Issue 2, Pages,319-328.doi:10.1016.
- Rogers, R.D., 1979. Volatility of Hg from soils amended with various Hg compounds. *Soil Science Society of America Journal* 43, 289–291.
- Rogers, R.D., McFarlane, J.C., 1979. Factors influencing the volatilization of mercury from soil. *Journal of Environmental Quality* 8, 255–260.
- Rocha, J, Sargentini, E., Zara, L., Rosa, A., dos Santos, A., Burba, P., 2000. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) — A possible process of the mercury cycle in Brazil. *Talanta* 53 (2000) 551–559.
- SEMARNAT, 2011. Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEPA). Semarnat.gob.mx.
- Schlüter K., 1996. Review: Evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. University of Oslo, Dept. of Chemistry, POB 1033 Blindern, N-0315 Oslo, Norway. *Environmental Geology* 39 (3–4) January 2000 7 Q Springer-Verlag.
- Schlüter K. and Gäth S., 1997. "Modelling Leaching of Inorganic Hg(II) in a Scandinavian Iron-Humus Podzoiil - Validation and Long-Term Leaching Under Various Deposition Rates." *Water, Air, and Soil Pollution* 96: 301-320.
- Schlüter K, Seip H.M., Alstad J., 1995. Mercury translocation in and evaporation from soil: II. Evaporation of mercury from podzolised soil profiles treated with HgCl<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>HgCl. *J Soil Contam* 4 (3): 269–299.
- Schroeder W.H., Munthe J., 1998. Atmospheric mercury – an overview. *Atmos Environ* 32, 809–822.
- Scholtz, M.T., Van Heyst, B.J., Schroeder, W.H., 2002. Modelling of mercury emissions from background soils. *The Science of the Total Environment*. Volume 304, Issues 1-3, 20 March 2003, Pages 185-207.

- Skogerboe R.K., Wilson S.A., 1981. Reduction of ionic species by fulvic acid. *Anal Chem* 53: 228–232.
- Solís-Valdez, S., Pérez-Arvizú, O., Anzar Garcés Ma. E., 1999. Contenido de Mercurio Total en Cultivos Agrícolas de la Zona Minera de San Joaquín, al Sur de la Sierra Gorda, Qro. Hernández-Silva, G. (Ed), 2009. Mercurio: Impacto en el Hombre y la Naturaleza al Sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México. Centro de Geociencias, Campus UNAM-Juriquilla, Qro. México. ISBN: 978-607-02-0606-1.
- Song, Xiaoxi and Heyst, Bill Van, 2005. Volatilization of mercury from soils in response to simulated precipitation. *Atmospheric Environment* 39 (2005) 7494–7505 Elsevier Ltd. All rights reserved.
- Spark, K. M., et al., 1997. "Sorption of Heavy Metals by Mineral-Humic Acid Substrates." *Aust. J. Soil Res* 35: 113-122.
- Tabak, Henry H., Lens, Piet, van Hullebusch, Eric D. and Dejonghe, 2005. Winnie Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides – 1. Microbial processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and influencing metal toxicity and transport . *Environmental Science and Bio/Tecnology* (2005) 4:115-156. Springer 2005.
- Takeuchi F., Negishi A., Maeda T., Kamimura K. and Sugio T, 2003. Volatilization and Recovery of Mercury from Mercury Wastewater Produced in the Course of Laboratory Work Using *Acidithiobacillus ferrooxidans* SUG 2-2 Cells. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. Vol. 95, No. 3, 23%244.
- UNEP/WHO, 1994. United Nations Environment Programme /World Health Organization. GEMS/Air Methodology Review Handbook Series. vol. 4. Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement of Air Quality. WHO/EOS/94.4, UNEP/GEMS/94.A.5. Nairobi: UNEP Nairobi, 1994.
- UNEP, 2002. Mercury global assessment. Chemicals division. Geneva, Switzerland.
- UNEP, 2009. Informe sobre las actividades emprendidas en el marco de la Asociación Mundial sobre el Mercurio del PNUMA Bangkok. UNEP(DTIE)/Hg/WG.Pre/1/8.
- UNEP, 2003. CHEMICALS. MERCURY PROGRAMME. MANDATE. Decision 22/4. United Nations Environmental Programme. Governing Council of UNEP at its 22<sup>nd</sup> Session/Global Ministerial Environmental Forum.

- UNEP/UNAM, 2008. MC/4030-01-02-PROJECT, Sequential Chemical Speciation of Mercury in Contaminated Sites of Mexico . UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME Chemicals Branch of the Division of Technology, Industry and Economics/NATIONAL AUTONOMOUS UNIVERSITY OF MEXICO. 122 pp.
- UNEP, 2010. Informe del comité intergubernamental de negociación encargado de elaborar un instrumento jurídicamente vinculante a nivel mundial sobre el mercurio acerca de la labor realizada en su primer período de sesiones. UNEP(DTIE)/Hg/INC.1/21. Estocolmo.
- USEPA, 1995. Mercury, elemental Quickview (CASRN 7439-97-6). Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) File First On-Line: 09/07/1988; Last Significant Revision: 06/01/1995.
- Veiga, M.M. and Hinton, J.J. 2002. Mercury pollution from deforestation. *Nature* 368: 816-817.
- Walcarius, A., J. Devoy, et al., 1999. "Electrochemical Recognition of Selective Mercury Adsorption on Minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 (23), pp 4278–4284. DOI: 10.1021/es990525v.
- Wallschläger D.; Desai M. V. M. ; Wilken R.-D., 1995. The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain soils. *Water, Air and Soil Pollution*. Volume 90, Numbers 3-4, 507-520, DOI: 10.1007/BF00282665.
- Wallschläger D.; Desai M. V. M. ; Spengler M. ; Wilken R.-D., 1998. Mercury speciation in floodplain soils and sediments along a contaminated river transect *Journal of environmental quality* ISSN 0047-2425 CODEN JEVQAA , vol. 27, no5, pp. 1034-1044 (31 ref.).
- WHO, 2000. World Health Organization. Air Quality Guidelines for Europe World Health Organization Regional Office for Europe Copenhagen. WHO Regional Publications, European Series, No. 91 Second Edition.
- WHO, 2001. [www.who.int/water\\_sanitation\\_health/medicalwaste/mercurio\\_es.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/medicalwaste/mercurio_es.pdf).
- Yin, Y., Allen, H. E., et al., 1996. "Adsorption of Mercury (II) by Soil: Effects of pH, Chloride, and Organic Matter." *Journal of Environmental Quality* 25: 837-844.
- Yin Y., Allen H.E., Huang C.P., Sparks D., Sanders P. F., 1997. Kinetics of mercury (II) adsorption and desorption on soil. *Environ. sci. technol*, 31, 496-503.