

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE QUERETARO

FACULTAD DE QUIMICA

*“Determinación de mercurio en aguas de irrigación y consumo humano,
en regiones mineras del Estado de Querétaro”*

TESIS INDIVIDUAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO METALURGICO

PRESENTA:

JUAN CIRO RIVERA SOLIS

QUERETARO, QRO., NOVIEMBRE DE 1996.

No Adq 55768

No. Titulo _____

Clas. 615.925663

R 621d

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

Agradecimientos:

En toda etapa de nuestra vida es importante reconocer a todos aquellos que hacen posible llevar a cabo tareas que nos son encomendadas y que si bien son difíciles, existe alguien que nos guía en el camino, respalda o alienta siempre a seguir adelante.

A Dios, Quien siempre me ha dado más de los que he podido pedir
a mis padres, que me han dedicado su vida
a mi familia, por su apoyo
a mis amigos, por su amistad y compañía.

Deseo agradecer muy especialmente a la Dra. Elvira González de Mejía, por su confianza, paciencia y dedicación para la revisión de este trabajo.

CONTENIDO

| | Página |
|---|---------------|
| Lista de figuras | i |
| Lista de cuadros | ii |
| I. RESUMEN | 1 |
| II. INTRODUCCION | 2 |
| III. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACION | 5 |
| A. MERCURIO EN EL UNIVERSO | 5 |
| 1. Mineralogía y Geoquímica del mercurio | 12 |
| 2. Regiones y distritos mineros en el Estado de Querétaro | 18 |
| 3. Distrito minero Plazuela-Bucareli | 20 |
| a. Historia minera | 20 |
| b. Producción minera | 20 |
| c. Beneficio | 20 |
| d. Potencial y perspectiva | 21 |
| B. FUENTES DE MERCURIO EN EL AMBIENTE | 23 |
| C. MOVIMIENTO DEL MERCURIO EN EL AMBIENTE | 25 |
| D. CONTAMINACIÓN POR MERCURIO Y PROBLEMAS A LA SALUD | 26 |
| E. BIOTRANSFORMACIÓN | 31 |
| F. EXPOSICIÓN A MERCURIO | 33 |
| G. METABOLISMO DEL MERCURIO | 38 |
| H. MERCURIO Y AGUA | 46 |
| I. QUIMICA DEL AGUA | 63 |
| IV. OBJETIVOS E HIPOTESIS | 68 |
| V. MATERIALES Y METODOS | 69 |
| VI. RESULTADOS Y DISCUSION | 80 |
| VII. CONCLUSIONES | 106 |
| VIII. RECOMENDACIONES | 109 |
| IX. BIBLIOGRAFIA | 110 |

Lista de figuras

| | Página |
|---|---------------|
| Figura 1. Ciclo Natural del mercurio en la tierra. | 7 |
| Figura 2. Representación del diagrama de flujo de mercurio a través de la cadena acuática alimenticia. | 8 |
| Figura 3. Etapas en las que el mercurio y sus compuestos son convertidos a Metilmercurio. | 35 |
| Figura 4. Fotodescomposición de metilmercurio. | 36 |
| Figura 5. Transformación del mercurio en aire y en el ambiente acuático. | 37 |
| Figura 6. Transformación del mercurio por microbios y agentes físicos o químicos | 50 |
| Figura 7. Interconversión de las especies de mercurio en el ambiente. | 57 |
| Figura 8. Diagrama E-pH para el azufre. | 60 |
| Figura 9. Toma de muestra en el manantial El Carrizal, Plazuela, Peñamiller. | 70 |
| Figura 10. Toma de muestra en el manantial El mono, Plazuela, Peñamiller. | 70 |
| Figura 11. Tratamiento de muestra. | 75 |
| Figura 12. Curva de calibración promedio para la determinación de Hg total (Intervalo de concentraciones: 0-150 ppb). | 84 |
| Figura 13. Curva de calibración promedio para la determinación de Hg total (Rango de concentraciones: 0-30 ppb). | 85 |
| Figura 14. Curva de calibración promedio para la determinación de Hg total (Rango de concentraciones: 0-20 ppb). | 85 |
| Figura 15. Curva de calibración promedio 2 para la determinación de Hg total (Rango de concentraciones: 0-20 ppb). | 86 |
| Figura 16. Curva de calibración promedio para la determinación de Hg total (Rango de concentraciones: 0-1.4 ppb). | 86 |
| Figura 17. Mercurio en agua, San Joaquín. | 87 |
| Figura 18. Mercurio en agua, San Joaquín. Salida mina Otatal (hacia arroyo) | 87 |
| Figura 19. Mercurio en agua, San Joaquín. Tanque Aguacatillo | 88 |
| Figura 20. Mercurio en agua, San Joaquín. Salida mina Otatal (reja) | 88 |
| Figura 21. Mercurio en agua, Cadereyta de Montes. La Mesa, Maconí | 89 |
| Figura 22. Mercurio en agua, Cadereyta de Montes. El Socabón | 89 |
| Figura 23. Mercurio en agua, Cadereyta de Montes. Manantial Maconí | 90 |
| Figura 24. Mercurio en agua, Peñamiller. Manantial "El Mono", Plazuela | 90 |
| Figura 25. Mercurio en agua, Peñamiller. Manantial "El Carrizal", Plazuela | 91 |
| Figura 26. Mercurio en agua, Peñamiller. Peñamiller, Población | 91 |
| Figura 27. Mercurio en agua, Peñamiller. Mina de mercurio Plazuela | 92 |
| Figura 28. Mercurio en agua, Cadereyta de Montes. Arroyo Maconí | 93 |
| Figura 29. Mercurio en agua, Cadereyta de Montes. Arroyo Maconí | 94 |
| Figura 30. Mercurio en agua, 23/06/92. | 95 |
| Figura 31. Mercurio en agua, 26/09/92. | 96 |
| Figura 32. Mercurio en agua, 05/12/92. | 97 |
| Figura 33. Mercurio en agua, 30/01/93. | 98 |
| Figura 34. Mercurio en agua, 06/03/93 y 13/03/93. | 99 |

| | |
|---|-----|
| Figura 35. Mercurio en agua, 02/10/93. | 100 |
| Figura 36. Horno de beneficio para Hg, en Plazuela, Peñamiller. | 102 |
| Figura 37. Vista general de los terreros de la mina El Socabón, Cadereyta de Montes. | 102 |
| Figura 38. Descarga al canal de riego, Mina Plazuela, Peñamiller. | 103 |
| Figura 39. Canal de riego con agua extraída de la mina Plazuela, Peñamiller. | 103 |
| Figura 40. Aspecto de la entrada a la mina de Plazuela, Peñamiller. | 104 |
| Figura 41. Interior de la mina, donde se aprecia el agua que se bombea hacia el canal de riego, Plazuela, Peñamiller. | 104 |
| Figura 42. Sembradíos de maíz que son irrigados con agua de la mina Plazuela, Peñamiller. | 105 |

Lista de cuadros

| | Página |
|--|---------------|
| Cuadro 1. Concentración de Hg en rocas ígneas. | 9 |
| Cuadro 2. Concentración de Hg en rocas sedimentarias. | 9 |
| Cuadro 3. Concentraciones de Hg en algunos suelos. | 9 |
| Cuadro 4. Fuentes geotermales naturales del Hg. | 11 |
| Cuadro 5. Abundancia promedio de Hg en rocas y materiales. | 14 |
| Cuadro 6. Concentración de Hg en depósitos geológicos. | 14 |
| Cuadro 7. Propiedades fisicoquímicas del Hg. | 15 |
| Cuadro 8. Producción de mercurio en Plazuela, Peñamiller. | 22 |
| Cuadro 9. Producción de mercurio en San Joaquín. | 22 |
| Cuadro 10. Contenidos Normales de Mercurio en Diferentes Organos del Cuerpo Humano | 40 |
| Cuadro 11. Concentraciones de Mercurio (ppb) en Tejido Humano | 44 |
| Cuadro 12. Concentración de Mercurio en sangre | 44 |
| Cuadro 13. Niveles de mercurio en Aguas Naturales fuera de los E.U. | 49 |
| Cuadro 14. Especies de mercurio y algunas propiedades físicas. | 58 |
| Cuadro 15. El pH de precipitación de los hidróxidos de los metales pesados. | 67 |
| Cuadro 16. Propiedades ácidas y básicas de los óxidos de los elementos pesados. | 67 |
| Cuadro 17. Composición del agua dulce | 67 |
| Cuadro 18. Condiciones de operación. | 78 |
| Cuadro 19. Datos obtenidos para el cálculo del límite de detección | 78 |
| Cuadro 20. Resultados finales para los puntos monitoreados. | 81-82 |
| Cuadro 21. Resultados para la determinación de Hg en la ciudad de Querétaro. | 83 |
| Cuadro 22. Resumen de las ecuaciones de las curvas de calibración por fecha de análisis. | 84 |

I. RESUMEN

En las regiones mineras del Estado de Querétaro los minerales de mercurio, principalmente el cinabrio -de tonalidades rojo marrón- ha sido utilizado ampliamente, desde la época prehispánica, como pigmento aplicado directamente sobre la piel para ritos ceremoniales.

El desarrollo industrial y tecnológico hicieron de este metal parte importante debido a sus propiedades fisicoquímicas en las áreas farmacéutica, eléctrica y metalmecánica. Sin embargo, el uso indiscriminado y el desconocimiento del potencial tóxico que el mercurio y sus derivados representan, es hoy en día tema de gran interés para el cuidado del medio ambiente y la salud humana.

La aldea japonesa de Minamata fué la primera en vincularse con la tragedia por causa de intoxicaciones provocadas por desechos industriales que contenían grandes cantidades de mercurio, los cuales fueron arrojados directamente en la Bahía de Minamata en 1956 (Nath M. D., 1986).

El monitoreo realizado para la cuantificación de mercurio total en aguas de uso y consumo humano en las regiones mineras de los municipios de Cadereyta de Montes, Peñamiller y San Joaquín, Qro., como objetivo principal dada la asociación de los acuíferos con los yacimientos minerales de este metal, arrojó resultados que van desde menores al límite de detección hasta 11 µg/l, cantidad que rebasa el valor guía, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), que es de 2 µg/l para agua de consumo humano y desde 0.71 a 66.10 mg/l en aguas de irrigación; esto último en la comunidad de Plazuela del municipio de Peñamiller. Lo anterior, es un indicativo de que es necesario evaluar de manera más amplia la presencia de este metal en el agua, debido a su efecto acumulativo en el organismo humano, que representa un riesgo a la salud. En el caso de las áreas de cultivo que son irrigadas por aguas provenientes de minas, es también un riesgo por la tendencia de las mismas plantas a absorber el metal, aportando así mercurio a la dieta de los pobladores.

II. INTRODUCCION

El mercurio ocupa un lugar único en el campo de la química. Fue el ídolo de los alquimistas en los tiempos antiguos y a través de las épocas trataron de convertirlo en oro, fue también el primer metal utilizado para demostrar la presencia de oxígeno en el aire. Este metal, particularmente sus sales, ha sido utilizado ampliamente por varios científicos como un potente inhibidor del crecimiento bacteriano; su conocida y marcada afinidad por el grupo sulfhidrilo, particularmente en las proteínas, ha sido utilizado como una herramienta para el entendimiento de las estructuras y funciones de las mismas. Durante las dos últimas décadas el mercurio ha jugado un papel pionero, incrementando el conocimiento científico y alertando a la opinión pública sobre las consecuencias de la contaminación industrial que origina un trastorno en el ecosistema.

El trágico caso ampliamente difundido del envenenamiento por mercurio, conocido como "Enfermedad de Minamata", fue una sorpresa para los científicos, industriales y políticos, debido a las consecuencias del indiscriminado uso del metal, además de la descarga de tóxicos al ambiente.

El hecho de que principalmente los pescadores fueron los más afectados, en relación al resto de la población de la aldea, proporcionó una pista a los científicos e investigadores que los condujo a la detección del agente responsable -el pescado y los contaminantes mercurícos, metabolizados al final como metilmercurio orgánico, fueron los principales causantes de la enfermedad-.

Este problema y la incidencia del envenenamiento por mercurio en Irak, donde se usaron sin control fungicidas mercuriales, aportaron mayores datos sobre la toxicidad de este metal. Por lo tanto, la descarga de mercurio al ambiente fue estrictamente sujeta a control, debido a que puede causar disturbios en el ecosistema; además de que se llevaron a cabo estudios en diversas partes del mundo, donde el mercurio es utilizado en varias industrias.

Es realmente sorprendente que, aunque se conocían los efectos tóxicos del mercurio, se hayan tomado medidas a fin de controlar la contaminación por este elemento solamente después de tales incidentes.

El ambiente de la Tierra es dinámico y cambiante. La influencia del hombre ha sido tan grande que virtualmente las condiciones originales no existen hoy en día, aun en la estratosfera superior o en las

profundidades del océano. Por su propia naturaleza, el hombre ha llegado a ser una criatura notoriamente contaminante y la más perjudicial para el ambiente.

Los agentes químicos han sido utilizados desde los albores de la civilización, aunque su uso se ha incrementado notablemente con el progreso industrial. El enorme consumo de los agentes químicos ha resultado en una amplia contaminación del ambiente. Los compuestos más utilizados y que son descargados al ambiente son los insecticidas del tipo DDT, bifenilos policlorados (PCB) y compuestos mercuriales; ellos se encuentran distribuidos alrededor del mundo, incluso en el Polo Sur. Los hindúes han reportado que contienen la más alta concentración de DDT en su sangre. Los insecticidas y los contaminantes industriales se han encontrado en los tejidos de peces y pingüinos en la Antártida, y en las ballenas del Océano Ártico. La grasa de los pingüinos contiene mercurio, el cual ha sido fijado, vía inhalación de los compuestos mercuriales transportados en la atmósfera; los remotos hielos glaciales en la Antártida y en el Ártico, también los contienen; esto refleja la naturaleza global de la contaminación por mercurio vía circulación atmosférica y otros procesos naturales. El aire "no contaminado" contiene por lo menos de 1 hasta alrededor de 10 ng/m³ de mercurio (Nath, M. D., 1986).

La "contaminación natural", causada por la volatilización del mercurio desde los yacimientos de minerales o del metal en sí contribuyen a elevar la concentración a 62 ng/m³ (Nath, M. D., 1986). Grandes cantidades de mercurio alcanzan la atmósfera por medio de los gases volcánicos, fumarolas, etc. El mercurio llega a dispersarse globalmente a través de la atmósfera y su tiempo de residencia en esta última varía desde 5.5 a 90 días (Nath, M. D., 1986). Durante un largo periodo geológico, la concentración total de mercurio en las aguas oceánicas permanece constante, pero un aumento en la actividad humana ha llevado a un incremento en la dispersión del mercurio que llega a concentrarse más, por un factor de entre dos y cuatro horas en lagos y ríos.

Los sedimentos de lagos y estuarios indican que hay niveles de mercurio de dos a cinco veces más altos en sedimentos recientes, comparados con aquellos sedimentos depositados en la prehistoria (Departamento Ambiental del Reino Unido, 1976). Sin embargo, de un 25 a 30 % de la presencia de mercurio proviene de fuentes antropogénicas, como son la minería, movimientos de la tierra, quema de combustibles fósiles (carbón y petróleo), fundición de minerales (plomo, zinc, cobre, etc.), la industria química (como la que produce cloro-álcali, papel, pulpa, pinturas, etc.), insecticidas (fungicidas, plaguicidas, etc.), equipo eléctrico y de medición (termómetros, barómetros, decímetros, manómetros, etc.), amalgamación y uso dental, plásticos de cloruro de vinilo, etc. Alrededor de 20,000 toneladas de mercurio por año se liberan por la industria y eventualmente llegan a distribuirse en el agua (subterránea,

ríos y mar); desde hace unos cien años, las actividades antropogénicas han llegado a descargar alrededor de 100,000 toneladas de mercurio en las aguas naturales, y alrededor de cinco veces esta cantidad en la tierra y en la atmósfera. En la tierra también se ha incrementado alrededor de un 0.02 %. El consumo anual en cada país indica que el mercurio arrojado en vías fluviales, depósitos químicos, aire, etc., están relacionados directamente al producto nacional bruto (GNP, por sus siglas en inglés), de la manera siguiente:

$$\text{Consumo de Hg (miles de frascos de 76 lb)} = 14.9 \text{ GNP } (10^{12} \text{ \$US}) + 0.54$$

En esta época de pánico ecológico es imposible privarse espontáneamente de la utilización de agentes químicos peligrosos, y la amenaza que se traduce en una mejor comprensión de los factores involucrados en su circulación a través del ecosistema. El precio de un ambiente saludable es una eterna vigilancia (Nath, M.D., 1986).

III. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACION

A. MERCURIO EN EL UNIVERSO

El mercurio (número atómico: 80, peso atómico: 200.59) ocupa una posición única entre los elementos porque es altamente volátil. Un estudio de su distribución del mercurio en el cosmos proyecta algo de luz sobre nuestro conocimiento de los procesos cosmoquímicos en el espacio. Los datos sobre la distribución del mercurio en los cuerpos cósmicos también han sido útiles en el establecimiento de la composición interior de nuestro planeta (Saukov, 1946, Urey y Craig, 1953).

En el caso de los datos recopilados por Suess y Urey (1956), la abundancia de elementos en el universo muestra un decremento gradual con un incremento en el número atómico. Sus datos indican una abundancia de mercurio de alrededor de 0.03 átomos por cada 10,000 átomos de silicio en el universo. La distribución cósmica de mercurio en los cuerpos solares y celestes no es bien conocida. Todos los elementos, los cuales son menos volátiles que el mercurio, han sido retenidos en proporciones cósmicas en meteoritos y en la Tierra. (Urey, 1954).

La Tierra.

La concentración promedio de mercurio en las rocas intrusivas es de aproximadamente 0.007 ppm. Sin embargo, el manto presenta un alto contenido, sobre todo en el agua de mar que contiene un promedio de 0.0003 ppm, mientras que las aguas del mar en Japón contiene 0.002 ppm de mercurio, del cual el 90% es fijado por organismos. El contenido aumenta al incrementarse la profundidad del agua. De igual manera, se incrementa en dirección de las aguas oceánicas hacia los litorales. Las formas de vida acuática también siguen la misma secuencia. Los peces del mar Caspio contienen cerca de 0.275 mg/kg de mercurio en sus músculos, esto es, dos veces la cantidad que se encuentra en los peces del Mar del Norte y del Mar de Barent los cuales, a su vez, contienen dos veces más que los peces del Océano Atlántico (Patin, 1983). En el agua de mar, el mercurio es el primero en ser fijado en los microorganismos y algas, y generalmente se encuentra más concentrado en grandes animales acuáticos. En la atmósfera, la concentración promedio es de alrededor de 2×10^{-7} a 8×10^{-7} ppm (Butcher y Clarkson, 1972). Las concentraciones de mercurio en algunas rocas ígneas son reportadas por algunos investigadores y se muestran en el cuadro 1.

Rocas de los depósitos de talud marino (Kimberlita, 0.2 ppm) y sus variadas inclusiones (arriba de 1.23 ppm) contienen una concentración más alta. En regiones de alta mineralización de mercurio, el valor puede alcanzar entre 1 y 20 ppm. El mercurio se presenta principalmente como depósitos epitermales. Del cinabrio (HgS), se sabe que se encuentra depositado en aguas termales. En las rocas sedimentarias se concentra hidrolizándose por adsorción. Algunos de los valores se muestran en el cuadro 2.

Las concentraciones de mercurio en algunos suelos, analizados por Stock y Cucuel se enlistan en el cuadro 3.

En suelos y rocas, el mercurio se presenta en diferentes combinaciones, tales como óxidos, sulfuros, haluros, complejos orgánicos y metales nativos. Debido al sobrecalentamiento, varios compuestos son liberados a diferentes temperaturas. De ahí, que los picos en temperatura pueden indicar la concentración de varias fases. Un pico persistente a 105°C puede representar mercurio disuelto en humedad adsorbida por los minerales. Grandes cantidades de mercurio se encuentran acumuladas en la atmósfera, relativamente; esto es contribuido por erupciones volcánicas, industria, plaguicidas en aerosol, evaporación y humo de carbón. En promedio, el aire, el agua de lluvia y el agua de manantial contienen cerca de 2×10^{-8} g/m³, 2×10^{-4} ppm y 2×10^{-5} ppm de mercurio, respectivamente (Nath, M. D., 1986). El ciclo natural del mercurio en la Tierra se muestra en las figuras 1 y 2.

Una de las fuentes principales de mercurio en la atmósfera, son las emanaciones volcánicas. Los niveles de mercurio encontrados en la atmósfera de los sistemas volcánicos Kilauea y Mauna Loa en Hawai, Monte Erebus (Antártida), Krysuvik, Myvatn, Geysir y Hekla (Islandia), muestran comúnmente el mismo orden en magnitud; cantidades de entre 10 y 25 µg/m³ (Eshelman y col.; Siegel y Siegel, 1973, 1978; Connor, 1979; Varemkamp y Busek, 1981).

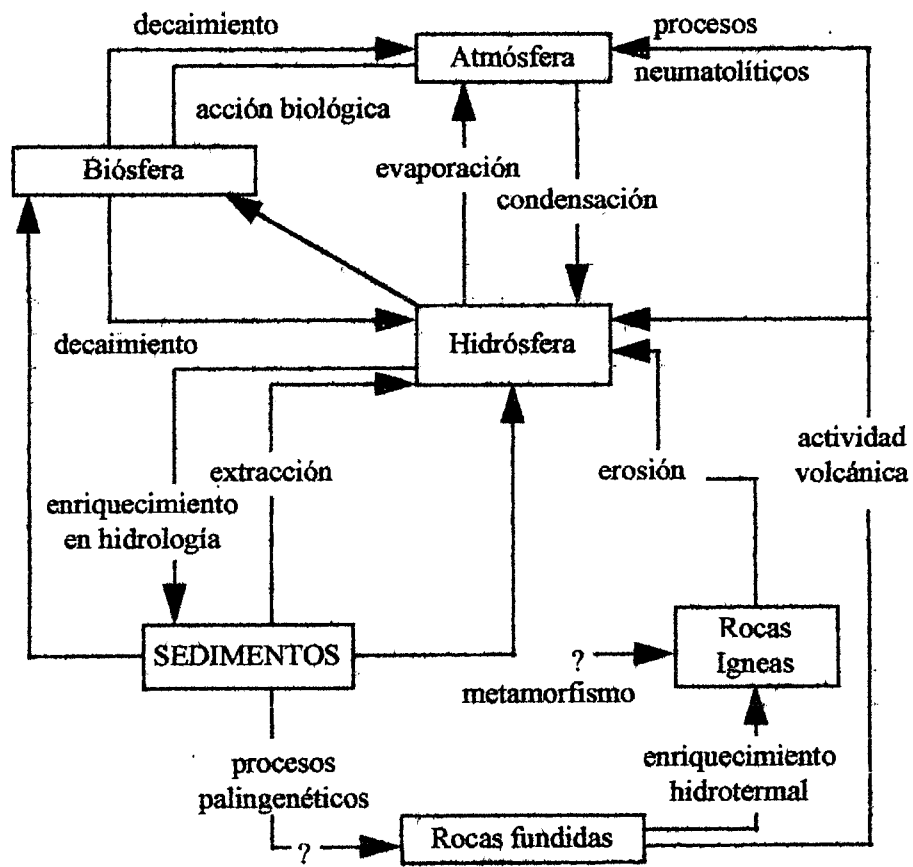


Figura 1. Ciclo Natural del mercurio en la tierra.

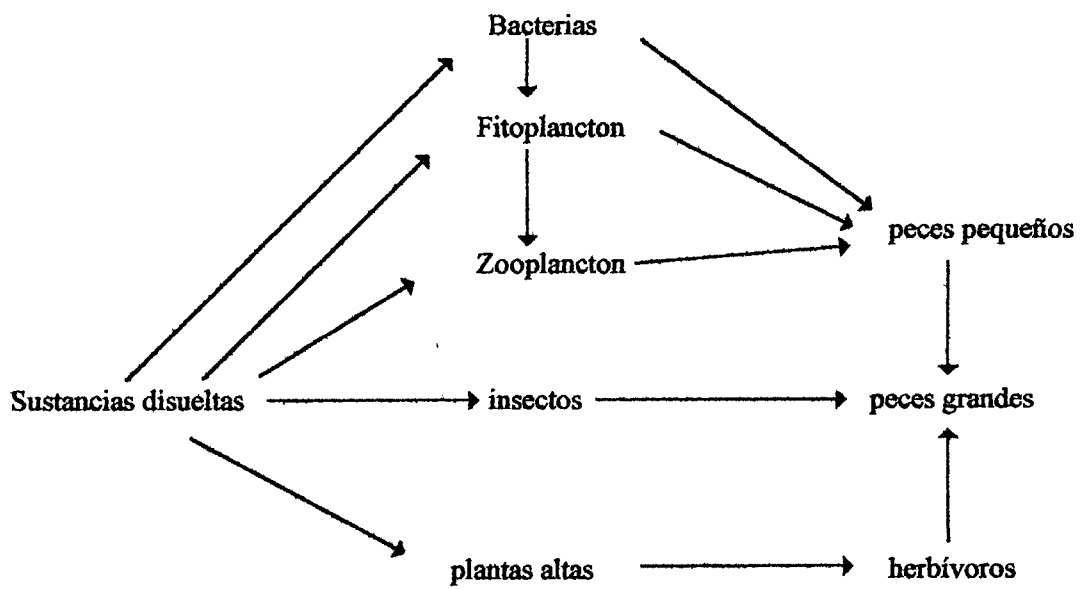


Figura 2. Representación del diagrama de flujo de mercurio a través de la cadena acuática alimenticia.

Cuadro 1. Concentración de Hg en rocas ígneas.

| | ppm |
|---------------------------------|-------|
| Granito (Stock y Cucuel, 1934) | 0.058 |
| Granito (Preuss, 1941) | 0.010 |
| Gabbro (Stock y Cucuel, 1934) | 0.079 |
| Granito (Preuss, 1941) | 0.100 |
| Efusivas básicas (Saukov, 1946) | 0.090 |

Cuadro 2. Concentración de Hg en rocas sedimentarias.

| | ppm |
|---|-------|
| Compósito marino (Stock y Cucuel, 1934) | 0.510 |
| Arenisca, promedio (Preuss, 1941) | 0.510 |
| Caliza (Stock y Cucuel, 1934) | 0.033 |

Cuadro 3. Concentraciones de Hg en algunos suelos.

| | ppm |
|----------------------------|-------------|
| Humus de suelos forestales | 0.030-0.800 |
| Suelos forestales | 0.100-0.290 |
| Suelos cultivados | 0.030-0.070 |
| Suelos arcillosos | 0.030-0.034 |
| Arena | 0.001-0.029 |

Estos valores son miles de veces más altos que los valores normales base, discutidos por McCarthy y col. (1973).

Las plantas también tienen influencia sobre la distribución del mercurio volcánico, tomando este de la atmósfera y de los suelos, por transporte y por re-liberación como mercurio metálico a la atmósfera. Se han observado liberaciones tan elevadas como 2.5×10 gramo/hora por kilogramo.

De una u otra manera, la contribución de las actividades del hombre a la atmósfera, en áreas continentales, ha sido calculada en valores tan altos como 32 % (Andren y Nriagu, 1979). Esto difiere de los primeros ciclos de mercurio propuestos por Wollast y col. (1975).

Las fuentes geotermales naturales de mercurio, recopiladas por Siegel y Siegel (1983) se muestran en la tabla 1. Las principales propiedades de mercurio más importantes, son las siguientes:

| | |
|----------------------|---|
| Forma común: | Mercurio en glóbulos, HgS (Cinabrio) |
| Asociación: | Minerales con sulfuros de Ag, Zn, Pb, Sb, Se, etc. |
| Especies Acuósas: | Hg_2^{2+} , $Hg(OH)_2$, $HgCl_2$, Hg^0 , organomercuriales. |
| Abundancia promedio: | Ver cuadro 4. |

Aplicaciones como elemento indicador:

a) En exploración geoquímica: Se utiliza como uno de los mejores elementos de exploración para encontrar metales preciosos tales como el oro, plata y antimonio, depósitos de sulfuros metálicos y depósitos volcanogénicos.

b) En contaminación ambiental: zonas tectónicas y volcánicamente activas, como zonas atropogénicas (industrializadas).

Cuadro 4. Fuentes geotermales naturales del Hg.

| Fuente | | Contenido de Hg ($\mu\text{g/g}$) |
|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| (a) Sólidos y líquidos | | |
| Media Crustain (Corteza terrestre) | | 50 |
| Lava basáltica: | | |
| URSS | | 6 - 1,500 |
| Islandia | | 67 - 815 |
| Hawai | | 20 - 1,760 |
| Antártida (Monte Erebus) | | 0 - 3.6 |
| Toba (Finos consolidados) | | |
| URSS | | 0 - 24,000 |
| Islandia (Surtsey) | | 7 - 85 |
| Hawai | | 350 - 375 |
| Tefra (Ceniza ligera) | | |
| Antártica (Monte Erebus) | | 0 - 3.6 |
| Islandia (Surtsey) | | 350 |
| Sublimados | | |
| Hawai | | 16 - 1,700 |
| Antártica | | 1,200 - 6,250 |
| Condensados | | 0.2 - 72 |
| URSS | | |
| Fuente | Intervalo ($\mu\text{g/m}^3$) | Contenido ($\mu\text{g/g}$) |
| (b) Gases | | |
| Fumerólicos | | |
| Islandia | 1.3 - 37.0 | 10.0 ± 5.2 |
| Hawai | 1.0 - 40.7 | 17.5 ± 6.1 |
| Volcánicos | | |
| Islandia | 4.8 - 9.6 | 7.1 ± 0.7 |
| Hawai | 0.7 - 200 | 29.2 ± 7.9 |
| Antártica (Mt. Erebus) | 3.6 - 24.1 | 11.3 ± 6.4 |
| Areas no termales | | |
| Islandia | 0.62 - 1.0 | 0.8 ± 0.2 |
| Hawai | 0.04 - 1.3 | 1.1 ± 0.5 |
| California | ≤ 0.010 | ≤ 0.010 |
| New York | ≤ 0.014 | ≤ 0.014 |
| Este del Pacífico | ≤ 0.001 | ≤ 0.001 |

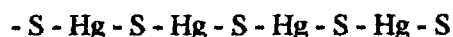
1. Mineralogía y Geoquímica del mercurio.

Geoquímicamente hablando, el mercurio presenta un carácter calcófilico (afinidad por el sulfuro). Esta naturaleza es, según Fersman, debida a su posición entre los elementos de los depósitos sulfurados y por su volumen atómico.

A temperaturas magmáticas, en concordancia con Goldschmidt (1954), el potencial redox del ión ferroso en el magma es, en la mayoría de los casos, suficiente para transformar los compuestos mercuriales a mercurio metálico, y de esta manera el metal se libera en forma de productos gaseosos, donde nuevamente puede combinarse con azufre en una etapa posterior.

a. Mineralogía

El mercurio forma un gran número de compuestos, y la mayoría de los minerales mercuriales se presentan en la tabla 2. Entre estos, los más comunes son el mercurio nativo y el cinabrio. Este último contiene 86.2 % de Hg y 13.82 % de azufre y con una longitud de su sistema $P3_121$, $a = 0.4146$ nm, $c = 0.9497$ nm, $Z = 3$, $a_{th} = 0.3969$ nm, $\alpha = 62.58$. La estructura del cinabrio es de la del tipo de NaCl (PbS). Cada átomo está rodeado por seis átomos de azufre en las esquinas de un octaedro distorsionado; el arreglo de los átomos es el siguiente:



La longitud del eje principal c , es una característica notable. En las rocas de la corteza, el promedio en el contenido de mercurio es solamente de 0.02 ppm (Taylor, 1964; Wedepohl, 1978).

b. Existencia

Los mayores depósitos de mercurio existen a lo largo de dos cinturones orogénicos -cum- volcánicos Cuaternarios - Terciarios (a) el circum-Pacífico y el (b) el Himalaya-Mediterráneo. Los depósitos pueden ser epigenéticos o singenéticos.

El mercurio está también comúnmente asociado con los depósitos epitermales pre-cambrianos Zn-Pb-Cu, los cuales exhiben muy altos contenidos de mercurio, donde en algunos depósitos sulfurados singenéticos, los contenidos de mercurio son excepcionalmente bajos, tales como los depósitos minerales

del tipo Kupferchiefer y del valle del Mississippi. Saukov (1946) ha demostrado que los contenidos de mercurio de los siguientes depósitos se incrementan sistemáticamente con una intensa disminución de las condiciones originales, como se observa en el cuadro 5.

Esto se ha corroborado por investigadores posteriormente (Ozerova, 1962). La distribución de mercurio en diferentes tipos de rocas y suelos se ha presentado en US Geological Survey Professional, en el documento No. 713, 1970.

Normalmente, los esquistos tienen un alto contenido de mercurio, particularmente cuando se encuentra presente materia orgánica.

La mayoría de las rocas graníticas contienen menos de 2000 ppb de mercurio. Dos tipos de rocas ígneas: las ecoglititas de talud marino, Kimberlitas y rocas alcalinas, muestran más altos contenidos de mercurio, con rangos promedios desde cientos a miles de ppb. Los análisis de los minerales individuales revelan una lejana distribución de mercurio en los principales minerales que conforman las rocas, y más altas concentraciones en algunos de los minerales accesorios con altos contenidos de calcio, estroncio y bario. Todos los tipos de rocas de áreas tales como las de Donets y Crimea en la URSS muestran contenidos de mercurio muy altos. La razón puede estar en la proximidad con áreas de mineralización de mercurio y volcanes apagados (Nath, M. D., 1986).

Cuadro 5. Abundancia promedio de Hg en rocas y materiales.

| | ppm (excepto *) |
|----------------------------------|-----------------|
| Rocas graníticas | 0.04 |
| Rocas básicas | 0.01 |
| Rocas ultramáficas | 0.004 |
| Arena | 0.03 |
| Esquisto | 0.02-0.04 |
| Caliza | 0.04 |
| Agua dulce | 0.07 |
| Agua de lluvia | 2.00 |
| Productos de erosión en el suelo | * 3 ng/m |

Nath, M. D., 1986

Cuadro 6. Concentración de Hg en depósitos geológicos.

| | |
|---------------------------|--------------------|
| Rocas magmáticas | 7 ppb |
| Pegmatitas | n - 10n ppb |
| Depósitos pneumatolíticos | 10n ppb a 100n ppb |
| Depósitos mesotermales | 100n ppb a n ppm |
| Depósitos epitermales | n ppm a n % |

Nath, M. D., 1986

Cuadro 7. Propiedades fisicoquímicas del Hg.

| Característica | Aplicación |
|--|---|
| Fluidos a temperaturas ordinarias. Alta tensión superficial. Expansión uniforme en volumen No humecta el vidrio | Barómetros Manómetros Termómetros Mecanismos de medición |
| Alta conductividad térmica | Refrigerante |
| Alta captura térmica de electrones, en sección transversal, (360 barn) | Campo de neutrones en mediciones atómicas |
| Habilidad de formar amalgamas con otros metales | Empastos dentales. Recubrimiento metálico |
| Compuestos fuertemente tóxicos | Bactericidas, fungicidas, plaguicidas y fármacos. |
| Compuestos de color rojo brillante | Pinturas |

Nath, M. D., 1986

Un estudio estadístico por análisis de factor y regresión múltiple para mercurio, cobre y otros elementos del Lago Dufault, y rocas como la granodiorita e intrusivas en Rougemont, Quebec (Canadá), sugiere la existencia de una fuerte asociación de mercurio con cobre y azufre. Aquí, la presencia del mercurio no puede involucrar el transporte por vapor, dado que el cobre no es viable de ser transportado de esta manera (Webber y Newbury, 1971).

c. Depósito del tipo sulfuro

Debido su naturaleza calcofílica, el mercurio se encuentra comúnmente asociado con sulfuros epitermales, así como con yacimientos de metales nobles. Los sulfuros volcanogénicos, tales como los de Zn-Pb-Cu, presentan con frecuencia altos contenidos de mercurio.

Los sulfuros de origen volcanogénico contienen mayor concentración de mercurio que los de tipo sedimentario, respecto a los primeros; los niveles más altos de mercurio fueron encontrados en los yacimientos de la era Proterozoica comparados con aquellos de las eras Arqueana o Fanerozoica.

d. Asociación con las rocas

Kunestov y Obolenskii (1969) describieron la asociación de los minerales de mercurio con derivados de basalto volcánico en áreas de reciente actividad volcánica; y su relación a su vez con complejos de rocas ígneas en regiones plegadas, áreas de actividad tectonomagmática y también del macizo central y plataformas antiguas, ambas intrusiones ígneas y de mineralización mercurial son los derivados del magma basáltico provenientes del talud marino. Stakev y col. (1975) presentaron resultados estimados por espectrometría de fluorescencia de mercurio en basaltos, andesitas y riolitas procedentes de Islandia; tracitas, basaltos, melilitas, carbonatitas y fonolitas del Este del África; feldespatos de Guinea; Rocas alcalinas de Groenlandia, y uralitas, foyaitas del macizo Lovozersk (URSS). Semejante a muchos otros elementos terrestres, el mercurio muestra una distribución logarítmica normal patrón en muestras geológicas.

Los sulfuros de metales pesados son relativamente inestables en suelos aeróbicos; el grado de oxidación más o menos se incrementa con un aumento en la solubilidad de los sulfuros. En un suelo bajo condiciones anaeróbicas, los sulfuros metálicos permanecen estables.

e. Depósitos en relación a procesos Hidrotermales

El estudio de White (1974) ha indicado que cinco tipos de agua (meteórica, oceánica, connatas, metamórfica y magmática) encuentra proporciones variables para fluidos hidrotermales. Estas son las aguas que conservan sus características desde el origen de la Tierra. Las regiones estudiadas incluyen:

1. Sistemas que involucran mercurio y aguas metamórficas o subterráneas.
2. Distritos epitermales Au-Ag y sistemas hidrotermales similarmente activos.

f. Yacimientos minerales de mercurio

Los yacimientos de mercurio se presentan principalmente en zonas volcánicamente activas tal como el cinturón volcánico circum-pacífico, el Este del Pacífico, y la cordillera meridional del Atlántico.

g. Distribución de los yacimientos en la Tierra

Todos los minerales conocidos de mercurio son relativamente de baja ley; el contenido promedio es de alrededor de 1 %. La mayor producción de mercurio ha sido siempre en Europa, los más importantes productores durante los últimos 10 años son: la Unión Soviética, España, Algeria, Turquía y en conjunto con China y los Estados Unidos, han obtenido alrededor del 90 % de la producción mundial (Nath, M. D., 1986).

Otros países productores son Austria, Finlandia, Checoslovaquia, Rumania, Japón, Canadá y México. En este último, los yacimientos de los 200 minerales conocidos están distribuidos en 20 Estados. Las minas más importantes se encuentran en los estados de Zacatecas, Guerrero, Durango, Chihuahua, Guanajuato, San Luis Potosí, Aguascalientes y Querétaro; la producción total de mercurio en México es de 500 toneladas por año aproximadamente (Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A16, 1990).

2. Regiones y distritos mineros en el Estado de Querétaro

Aunque el estado de Querétaro tiene antigua tradición minera, que data de la época Precortesiana, recientemente sólo ha destacado como primer productor y centro de comercialización del mercurio en el país, ya que contribuye con el 50% de la producción nacional. Sin embargo, desde 1971 la demanda de éste metal se ha reducido en el mercado internacional y la actividad minera de la entidad ha decaído en sus niveles más bajos. Los distritos mineros conocidos en Querétaro son: Tolimán, Bernal, Yonthé, Maconí, San Joaquín, Soyatal, Pinal de Amoles, Río Blanco y Peñamiller; aunque existen otros puntos donde es posible encontrar minerales metálicos y no metálicos, como Colón, El Marqués y San Juan del Río.

Querétaro cuenta con nueve plantas de beneficio, pero sólo la ubicada en Maconí, municipio de Cadereyta, produce plata, plomo, cobre y zinc; las demás son para el beneficio del mercurio.

Los principales compuestos no metálicos son : el ópalo, el caolín, la fosforita, la bentonita y el mármol.

El ópalo encuentra su mercado más importante cuyos principales clientes son Japón y Estados Unidos. Se considera que las operaciones mercantiles con estas gemas son tan importantes como las del mercurio.

Dentro de los distritos mineros de Querétaro ha destacado por su producción el de San Joaquín y el de Soyatal; sin embargo, debido al bajo precio que alcanzan los minerales en el mercado internacional y al poco rendimiento de los yacimientos existentes, la explotación minera ha decaído considerablemente, por lo que en la actualidad sólo se encuentra activo el distrito minero de Maconí, Cadereyta. En este se localizan las minas La Negra, La Blanca y La Valenciana, que contiene valores de plata de 340 g/ ton., plomo (8%), zinc (6%) y algo de oro y cobre.

La mineralización en este distrito se localiza en o cerca del contacto de los granitos intrusivos con las calizas de la Formación El Doctor, en forma de cuerpos irregulares.

En el distrito minero de San Joaquín están ubicados los yacimientos más importantes de la República, los cuales han producido hasta 3.9 tons. semanales de este metal. El mineral está constituido principalmente por cinabrio, pero también se encuentra mercurio nativo. Las leyes del mineral oscilan entre 2 y 10 kg por tonelada. No se tienen datos precisos de las reservas debido a que no se han realizado

estudios tendientes a su cuantificación, pero se estiman que deben ser considerables, debido a la magnitud y profundidad de las obras, así como la formalidad de las vetas. A partir de 1971 la explotación de mercurio descendió considerablemente por su baja cotización en el mercado internacional. Esto, aunado a la crisis económica y la expedición de leyes anticontaminantes, ha propiciado una explotación mínima en este distrito (INEGI, 1986).

El distrito minero de Soyatal fue famoso en épocas pasadas por la explotación de antimonio en gran escala, el cual se extraía de gran número de minas. Hay también mercurio, se desconoce la extracción promedio, donde la explotación es rudimentaria y a baja escala. Las vetas de estos minerales tienen por lo general, dimensiones pequeñas y se encuentran como rellenos de fracturas o en los planos de estratificación de las calizas que pertenecen a la Formación El Doctor y están abajo del contacto con la formación Soyatal. Existen en esta zona otros distritos mineros con yacimientos de menor importancia, algunos de los cuales fueron explotados en la época colonial.

A continuación se hace la descripción de cada uno de ellos.

a.- Región Pinal de Amoles

Distrito minero Animas.

Distrito minero Río Blanco.

Distrito minero El Soyatal.

Distrito minero Plazuela-Bucareli.

b.- Región San Joaquín

Distrito minero Maconí.

Distrito minero Santo Entierro-San Juan Nepomuceno.

Distrito minero Calabacillas.

c.- Región Cadereyta

Distrito marmolero Vizarrón.

Area mineralizada Coahuila.

d.- Región Bernal

Distrito minero San Martín.
Distrito de caleras San Antonio.

e.- Región Colón

Distrito opalífero Tequisquiapan.
Distrito de caolín Ezequiel Montes.

f.- Región Querétaro

Distrito minero San Pedrito.
Area materiales de ornato La Cañada.

g.- Región Amealco.

3. Distrito minero Plazuela-Bucareli

a. Historia minera

La explotación del cinabrio en la sierra queretana tuvo su inicio por los indígenas en el siglo X para emplearlo en ritos ceremoniales de las distintas civilizaciones de mesoamérica, en los estados de Veracruz, Tabasco, México, Chiapas, Oaxaca y en Guatemala; durante la ocupación española, la explotación del mercurio disminuyó por las leyes que regían a este metal y fue hasta la segunda guerra mundial cuando el mercurio tuvo mercado y precio que hacían atractiva su explotación, volviendo a reactivarse durante la época de los 60's y desde entonces se han venido explotando distintas minas de la entidad.

b. Producción minera

En la zona de Plazuela, según datos proporcionados por mineros la producción (1966-1984) se muestra en los cuadros 6 y 7. Actualmente esta mina la explotan ejidatarios, se desconoce su producción y no existen registros.

c. Beneficio

La extracción del mineral se lleva a cabo manualmente trasladándose hacia el patio de la mina donde se selecciona y una vez hecho esto se tritura hasta media pulgada, se calcina en hornos de tabique y es recibido en una cámara fría o condensadores, posteriormente se lava, separando los sedimentos y basuras, se envasa en frascos de 35 kg.

d. Potencial y perspectivas

Estos depósitos fueron intensamente explotados, por lo que su potencial ha disminuido considerablemente, por lo que se requiere explorar para localizar otros depósitos; las perspectivas que existen para el mercurio son mínimas, pues es costosa su extracción y su beneficio, que por realizarse de manera rudimentaria no ofrece seguridad a los operadores, los cuales enferman a los pocos años debido al vapor de mercurio que aspiran; su consumo ya no es tan alto como antaño puesto que por su elevada toxicidad se ha estado sustituyendo por otros materiales (Anexo Cartográfico y Nomenclator del Estado de Querétaro, INEGI, 1990)

e. Usos y aplicaciones del mercurio

Las propiedades fisicoquímicas únicas del mercurio lo han hecho útil para una gran variedad de aplicaciones, estas se muestran en la tabla 2.

A principios de este siglo el mercurio fue utilizado principalmente en la recuperación de oro y plata, y la elaboración de fulminato y bermellón. Actualmente, cerca del 50 % del mercurio se utiliza en aparatos eléctricos y en la producción de sosa cáustica y cloro.

Cuadro 8. Producción de mercurio en Plazuela, Peñamiller.

| AÑO | FRASCOS | KILOGRAMOS |
|-----------|---------|------------|
| 1966-1971 | 1,600 | 56,000 |
| 1972-1973 | ----- | ----- |
| 1974-1978 | 2,000 | 70,000 |
| 1979-1981 | ----- | ----- |
| 1982-1984 | 1,200 | 42,000 |
| TOTAL | 23,200* | 812,000* |

Producción aproximada.

Fuente : Monografía Geológica Minera del Estado de Querétaro, 1992

Cuadro 9. Producción de mercurio en San Joaquín.

| AÑO | FRASCOS | KILOGRAMOS |
|-------|---------|------------|
| 1970 | 5,542 | 194,000 |
| 1971 | 5,857 | 205,000 |
| 1972 | 4,514 | 158,000 |
| 1973 | 771 | 27,000 |
| 1974 | 13,342 | 467,000 |
| TOTAL | 30,026 | 1,051,000 |

Fuente : Monografía Geológica Minera del Estado de Querétaro, 1992

B. FUENTES DE MERCURIO EN EL AMBIENTE

Muchos modelos se han utilizado para calcular las cantidades y movimiento de mercurio en el mundo. Una gran proporción de mercurio se encuentra en el ambiente y es derivado de la producción industrial en cantidades aproximadas a las 1000 toneladas por año. En el hemisferio norte, se ha observado una mayor concentración de mercurio en aire (Siemr y col., 1981), en agua de mar (Gardner, 1975) y en cabello humano.

Las industrias son las principales responsables de la dispersión del mercurio por la quema de combustibles fósiles, incineración de estiércol, minería y extracción de mercurio a partir del cinabrio, las industrias productoras de cloro-álcali, pulpa de papel, pinturas, fungicidas, equipo eléctrico, instrumentación, amalgamación, etc. Las gotas de mercurio vertidas por un termómetro roto puede ser también una fuente de exposición al vapor de mercurio en el hogar y en los hospitales. Aunque la concentración de mercurio en combustibles es pequeña, estos últimos son consumidos en gran proporción, por lo que constituye una fuente significativa de mercurio en el ambiente. La liberación de mercurio a partir de carbón, utilizado en todo el mundo, oscila en cantidades entre 1.4×10^8 y 2.272×10^9 g/año. El contenido de mercurio en minerales (excluyendo los minerales de mercurio), es semejante o más alta que en el carbón. Sin embargo, la cantidad de toneladas de minerales obtenidas anualmente es mucho menor que la de carbón. Otra fuente común de mercurio, de alto riesgo, es cuando se utiliza en las clínicas dentales; solamente en los E. U., alrededor de 100,000 kg de mercurio se emplean en estas clínicas para la elaboración de amalgamas (Rupp y Paffenberg, 1971). Del promedio de mercurio contenido en nieve o agua de lluvia, se ha estimado que la superficie de la tierra recibe anualmente cerca de 100,000 toneladas de este metal vía precipitación a partir de todas las fuentes de mercurio, incluyendo los minerales nativos.

El problema de la contaminación del mercurio se ha originado debido a una distribución irregular del mercurio que ha sido liberado. Aproximadamente 70 millones de toneladas de mercurio están presentes en el mar y cada año cerca de 20,000 toneladas se precipitan sobre la superficie de la Tierra por precipitación pluvial (Korringa y Hagel, 1973). El uso de polvo gris (tiza y mercurio en proporción de 2 a 1) para la impresión de huellas digitales ha sido considerado como el responsable de mercurialismo en detectives (Forbes y White, 1952). En épocas anteriores, el uso de nitrato mercúrico en la elaboración de fieltro para el forro de sombreros producía estomatitis (inflamación de la boca), salivación, temblores y atrofia muscular (Neal y col., 1941).

Principales fuentes.

Entre las más importantes está la industria de cloro, pulpa y papel, pinturas, laboratorios, hospitales y aplicaciones dentales, plantas tratadoras de desechos, uso de plaguicidas en la agricultura y extracción de minerales y refinación.

De las fuentes contaminantes mencionadas, todas son de alto riesgo, puesto que al elaborar sus productos, arrojan al medio ambiente altas concentraciones de mercurio, pero la que nos ocupa mayormente su estudio es la extracción de minerales y su refinación.

Al sobrecalentar un gran número de minerales se liberan impurezas de mercurio al aire (OMS, 1976). El mercurio liberado al ambiente por procesos pirometalúrgicos es de más de 2000 toneladas por año (Weiss y col., 1971), para minerales de hierro, el valor medio es de 0.09 ppm, calcita 0.01 ppm, baritas 0.73 ppm (rango: 0.02 a 200 ppm, D'Itri, 1973).

La descarga de escorias producidas por la extracción y beneficio del cinabrio y otros sulfuros pueden contribuir en cantidades significativas de mercurio en los ríos o arroyos cercanos. Durante el proceso de refinación, los minerales sulfurosos son calentados en retortas u hornos, por lo que se presenta una descarga significativa de mercurio en el aire. En la refinación de minerales de mercurio, las pérdidas son por lo general de 2 a 3 %. Stahl (1969) ha estimado una emisión de 50,000 lb de mercurio a partir del mercurio fundido, reflejándose en una pérdida de 3 %, además se ha señalado que el refinado de otros minerales sulfurosos liberan vapor de mercurio a la atmósfera. Anteriormente cantidades considerables de mercurio se utilizaban para recuperar oro y plata de los placeres y vetas en las minas productoras de estos metales preciosos. Amalgamas con mercurio son utilizadas en moldes especiales y en fundiciones experimentales. En moldes para joyería, los niveles de mercurio en aire pueden ser tan altos como 1,200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en orina los niveles son tan altos como 2,090 $\mu\text{g}/\text{l}$ en trabajadores expuestos (Coppelstone & McArthur, 1967). La atmósfera a un nivel bajo, cercano a yacimientos de mercurio puede contener tanto como 20,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de Hg; en peso, esto es casi 16 ppb. En aguas subterráneas también se han encontrado altas concentraciones, debido a que existe un mayor contacto con el mineral y otros factores ambientales.

En un muestreo realizado en los yacimientos petrolíferos marinos en California se observó un contenido de entre 100 a 200 ppb de mercurio. En aguas termales del mismo estado, los valores encontrados fueron de 0.5 a 3.0 ppb. En una muestra se registró un valor tan alto como 20 ppb. En los

vapores y fumarólas de las aguas termales, se han reportado concentraciones de 6 ppb y 130 ppb, respectivamente. El polvo que existe en los yacimientos de minerales sulfurosos puede ser una fuente significativa localizada ocasional de mercurio, tanto que el polvo producido durante el tratamiento de minerales de estaño se han utilizado para recuperar mercurio. El mercurio en minas profundas es relativamente menos peligroso que las minas de esquisto que presenta un alto contenido de mercurio nativo. El aire no contaminado contiene menos de 1 a quizás 10 ng/m³ de Hg. La "contaminación natural" causada por volatilización de mercurio de los yacimientos o metal base presenta valores de arriba de 62 ng/m³.

C. MOVIMIENTO DEL MERCURIO EN EL AMBIENTE

Debido a su alta volatilidad, el mercurio llega a dispersarse en una gran parte de la atmósfera (Goldberg, 1976). Se dispersa como vapor o como partículas asociadas con polvo, humo, gases volcánicos y desgasificación natural de los suelos. Algunas partículas de polvo pueden ser transportadas por corrientes de aire de la troposfera y estratosfera (Crockett y Kinnison, 1977; Goldberg, 1976; Windom y col., 1975). La elevada volatilidad de la fase metálica e inorgánica (principalmente cloruro de mercurio) y compuestos orgánicos (principalmente monometil- o dimetilmercurio) da un amplio rango de transporte de mercurio en aire. Anualmente, más de 8,000 tons. de mercurio son extraídas y procesadas para su uso en la industria (Drake, 1977). El mercurio es liberado a la atmósfera cuando los combustibles fósiles son quemados y los minerales son tostados (Weiss y col., 1971; Airey, 1982).

Productos químicos y otras actividades industriales, agricultura y minería aportan mayor cantidad de mercurio al ecosistema, incluyendo tierra (suelo), agua y aire. Vía acción bacteriana, una porción de este debe convertirse a metilmercurio (Friberg y Vostal, 1972) y algo debe de concentrarse en los peces (Cole, 1979). Los consumidores de pescado acumulan entonces mercurio en sus organismos.

La cantidad de mercurio en aire varía con la altura, pero generalmente es de 10 a 20 veces más grande a un nivel bajo que a 120 m de altura (Williston, 1968; Nath, M. D., 1986).

El mercurio liberado puede también permanecer encerrado en la fuente por largos periodos (Gardner y Riley, 1973; Airey y Jones, 1982), o ser dispersados por el mundo en algunas semanas (Gardner 1975; Windom y col., 1975). Se ha encontrado que en el agua de mar, aire y cabello de la gente que habita el hemisferio norte, contiene mayores cantidades de mercurio que aquellas del hemisferio sur. Esto se debe a una mayor industrialización en el norte, y la característica del sistema de circulación de la estratosfera, el

cual lleva a la redepositación de los contaminantes, desde la latitud media industrial del hemisferio norte hacia el interior del mismo hemisferio.

Vía reciclamiento global, el mercurio finalmente se acumula en el mar. La relación de la entrada natural con respecto a la antropogénica es de alrededor de 4:1 (Miller y Buchanan, 1979). Anualmente, el hombre consume cerca de 15,000 kg de mercurio por consumo de pescado (en el mundo se han capturado: 73.5 millones de tons. por promedio en contenido de mercurio: 0.2 ppm; FAO, 1978).

El mar sirve como última etapa para el mercurio en su recorrido. Sin embargo, pequeñas cantidades de mercurio pueden ser liberadas del mar y sistemas acuáticos por biometilación y volatilización en aire y finalmente es fijado en los sedimentos acuáticos. Williston (1964) indicó que la presencia de una masa de agua por encima de los depósitos de mercurio no reducen grandemente la relación de pérdida de mercurio por vaporización. El encontró 0.6 a 0.7 mg/m³ de mercurio a 20 millas del Océano Pacífico. Esto sugiere que la superficie de la tierra es la principal fuente de mercurio en la atmósfera. Poca información está disponible para comprender mejor las reacciones del mercurio gaseoso con los materiales de la tierra. Los metales nobles, tales como el platino, oro y plata forman amalgamas rápidamente con el mercurio. La materia orgánica y la arcilla absorben el mercurio gaseoso y de aquí que el nivel de mercurio atmosférico está continuamente disminuido por una reacción con materia particularmente aireada y la superficie terrestre. Algo del mercurio absorbido en el suelo húmedo puede ser revolatilizado cuando el suelo se seca, mientras que una parte puede atraparse en el humus.

D. CONTAMINACIÓN POR MERCURIO Y PROBLEMAS A LA SALUD

El mercurio es un contaminante único debido a su aparente indestructibilidad. Semejante al plomo, no juega un papel esencial en las funciones vitales de plantas y animales, y al igual que el plomo es un elemento que se encuentra por todas partes.

1. Las formas químicas en las que el mercurio se encuentra en las descargas industriales son las siguientes:
 - a. mercurio divalente, Hg²⁺
 - b. mercurio metálico, Hg⁰
 - c. fenilmercurio, C₆H₅Hg⁺
 - d. alcoxilquilmercurio, CH₃O-CH₂-CH₂-Hg⁺

Si ordenamos estos compuestos de acuerdo a su toxicidad, en forma decreciente tenemos:

Compuestos de metilmercurio, vapor de mercurio, sales inorgánicas de mercurio, y un número de formas orgánicas tales como el fenilmercurio.

2. Indices biológicos de exposición a mercurio

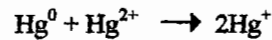
- a. mercurio en la sangre, derivados inorgánicos, LTB = 3 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$
- b. metilmercurio, LTB = 10 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$;
- c. mercurio en orina (derivados inorgánicos), LTB = 50 $\mu\text{g}/\text{g}$ de creatinina

El metilmercurio, la forma más tóxica, se forma principalmente por metilación de mercurio por bacterias metanogénicas, las cuales están ampliamente distribuidas en los sedimentos de ríos, canales y en los lodos de lechos de plantas de tratamiento de aguas residuales. Los fungicidas mercuriales son ingeridos directamente por mamíferos (como pequeños roedores) por el consumo de semillas tratadas, o posiblemente por la ingesta de hojas y tallos. Los depredadores pueden presentar envenenamiento por mercurio directamente por la ingesta de animales contaminados (pájaros o roedores). En el hombre, los fungicidas mercuriales son absorbidos a través de los pulmones, piel o estómago. Un tratamiento aplicado a las plantas de arroz con PMA en Japón ha incrementado el nivel de mercurio de los japoneses en aproximadamente tres veces con respecto al promedio en otras poblaciones (Fukunaga y Tsukano, 1969). El nivel de mercurio en sangre en trabajadores de fabricas de secado de semillas, es mayor del promedio normal (Tejning, 1967). La vida media para la eliminación de metilmercurio en el hombre es de 75 días, y del mercurio inorgánico es de alrededor de 42 días (Rahola y col., 1971). Cientos de defunciones han resultado de la ingesta inadvertida de cereales a los cuales se le han aplicado fungicidas mercuriales. En Suecia, tres personas fueron envenenadas por ingerir cereales hechos a base de avena tratada con fungicidas (Engelson y Herner, 1952).

Cientos de personas fueron envenenadas, ocasionando muchas muertes, en el norte de Irak en 1956, debido a la ingesta de pan elaborado con cereales tratados con mercurio (Jalili y Abbasi, 1961). En Pakistán, más de un centenar de personas fueron envenenadas por consumir también pan elaborado con semillas de cereales tratados con compuestos de etil y metilmercurio (Haq, 1963). Muchas familias en Guatemala fueron envenenadas similarmente por metilmercurio (Eyl, 1971).

3. Mercurio metálico y sales inorgánicas

El mercurio se ha conocido como un veneno celular y agente precipitante de proteínas. En la forma elemental, el mercurio puede contaminar aire, también por evaporación, a partir de gotas del metal o de soluciones de sales de mercurio (particularmente aquellas de oxiácidos fuertes), las cuales están altamente ionizadas debido a la reacción de equilibrio siguiente:



La cual asegura la continua formación de mercurio. El mercurialismo crónico puede aparecer después de pocas semanas de exposición, o puede permanecer latente hasta por largos periodos. Disturbios psicológicos y emocionales son característicos y se presentan también problemas a nivel neurológico. La estomatitis es una manifestación común, esto ha originado una gran controversia sobre la correlación existente entre ciertos niveles de mercurio y el mercurialismo. Esto representa que el nivel de mercurio en orina es importante, considerando una exposición temprana de los individuos; y el mercurio en saliva puede ser un diagnóstico también importante en el caso del mercurialismo. (El-Sadik y col., 1970).

El vapor de mercurio es casi completamente absorbido a través de la membrana alveolar (Kudsk, 1965; Vostal y Clarkson, 1973) y es oxidado en la sangre y tejidos antes de reaccionar con sitios de enlace biológicamente importantes. El intervalo de tiempo entre el paso de mercurio elemental a través de la membrana alveolar y el tiempo requerido para completar la oxidación, es suficientemente largo (Magos, 1967, 1968) para producir una acumulación mayor en el sistema nervioso central, que después de la ingestión de sales de mercurio inorgánico (Magos, 1968; Berlín y col., 1966). El tiempo de oxidación puede ser prolongado por compuestos tales como el etanol (Magos y col., 1973) o aminotriazol (Magos y col., 1974).

4. Vías de entrada.

Las vías de entrada de los compuestos de mercurio varían según su forma, así, el vapor de mercurio entra por vía inhalatoria y a él están expuestas las personas que trabajan en lugares que utilizan mercurio en algunos de los procesos de fabricación. Los compuestos monoalquil mercuriales se absorben por vía inhalatoria en un 80%, pero además se pueden absorber por las vías digestiva y cutánea; por vía digestiva se absorben en un 95% independientemente de si se trata de sulfatos, cloruros u otras sales. Tanto el mercurio elemental como los compuestos alquilmercuriales atraviesan la barrera placentaria en las embarazadas y se bioconcentran en el producto.

5. Compuestos inorgánicos de mercurio.

Para que los compuestos metálicos de mercurio entren al organismo por vía digestiva es necesario que antes se transformen en sales o complejos solubles.

6. Compuestos alquilmercuriales.

Entran al organismo por vía inhalatoria en un 80%, por vía digestiva en un 95% y por vía cutánea se absorbe en cantidades suficientes para causar intoxicaciones graves.

Cuando entran en organismos superiores, se unen preferentemente a las proteínas del cerebro y de los ganglios espinales, aunque una fracción de ellos se mantiene en movimiento en el organismo. Los derivados monoalquilmercuriales, al unirse selectivamente a las proteínas del sistema nervioso central, destruyen las neuronas del cerebelo y provocan daños morfológicos, electrofisiológicos y bioquímicos en el sistema nervioso, antes de que aparezcan los síntomas de intoxicación. (Albert, Lilia A., 1990).

Después de una administración aguda de sales inorgánicas en animales y humanos, los niveles más altos de mercurio inorgánico son encontrados en los riñones y los segundos más altos en el hígado. El mercurio se acumula en el cerebro en mayor cantidad cuando existe exposición a sales de mercurio orgánico (Report of an International Committee, 1969). En el hombre, la excreción de mercurio inorgánico ocurre a través de los riñones, hígado (como bilis), la mucosa intestinal, glándulas sudoríparas y salivales. Sin embargo, las rutas de excreción, urinaria y fecal, son la más importantes. La eliminación desde el cerebro, tiroides y testículos es lenta. Es por esto, que es posible la acumulación de mercurio en estos órganos (Report of an International Committee, 1969).

La administración de N-acetil-Dz-penicilamina vía oral, fue asociada con una mejoría clínica y un incremento en la excreción urinaria (Brugsch, 1965). Otra manifestación es la llamada acrodinia o enfermedad rosa, se caracteriza por fiebre acompañada por un salpullido de color rosa, inflamación del bazo, hiperqueratosis y edema de los dedos (Magos, 1975); esta enfermedad ha sido virtualmente eliminada al retirar el calomel como un agente catártico o compuestos de mercurio orgánico.

Muchos de los contaminantes ambientales se presentan en forma orgánica, pero en tejidos vivos (animales y peces; Westoo, 1969), la mayoría de los contaminantes mercuriales están presentes como metilmercurio.

E. BIOTRANSFORMACIÓN

El factor causante en la incidencia de la llamada enfermedad de Minamata fue trazado por la contaminación de la bahía por el efluente portador de mercurio, proveniente de una gran planta química. El aislamiento de metil-tiometil-mercurio por los crustáceos en el área de Minamata llevaron a la idea de que el mercurio pudo haber sufrido una alquilación por "plancton y otra vida marina". Más tarde, se descubrió que la descarga proveniente de un reactor hacia el mar, contenía cerca de 1 % de metilmercurio. Es por ello, que la transformación biológica de mercurio a metilmercurio era totalmente insignificante. En Suecia, cuando ciertas poblaciones de pájaros disminuyeron drásticamente, las investigaciones revelaron la presencia de grandes cantidades de mercurio en los pájaros muertos. Además, grandes cantidades de mercurio fueron observadas en peces así como en personas consumidoras de grandes cantidades de peces capturados en aguas contaminadas. La muerte de los pájaros se relacionó con el amplio uso de compuestos de metilmercurio y dicianodiamida como fungicida en los cultivos agrícolas de Suecia. El uso de este tipo de fungicidas ha sido prohibido en Suecia y, desde entonces, el contenido de mercurio en aves y huevos ha disminuido substancialmente. El mercurio hallado en los peces se presentaba en la forma de metilmercurio, pero lo sorprendente fue que estos peces fueron capturados en lagos y ríos en los cuales no existen descargas de metilmercurio. Jensen y Jernelov (1969) proporcionaron el primer indicio de que la alquilación del mercurio se llevó a cabo por la acción bacteriana, y que en un ecosistema aeróbico puede darse esta reacción; ellos han demostrado que el mercurio es metilado por sedimentos acuáticos y microorganismos. Estos resultados condujeron a una explicación del hecho que el metilmercurio encontrado en peces se da si las descargas de mercurio consisten enteramente de mercurio inorgánico. En un sistema biológico, tres agentes pueden transferir grupos metilos: S-adenosil-metionina, derivados de N⁵-metil tetrahidrofolato y metilcorrinoideos (Wood y col., 1971). Los primeros dos transfieren grupos metilo como iones carbonio (CH₃⁺), siendo incapaces de transferir metilos a Hg²⁺. Sin embargo, los metilcorrinoideos pueden generar grupos metilo como iones carbanión (CH₃⁻), o radicales (CH₃[·]). De aquí, los metilcorrinoideos pueden generar sales inorgánicas de mercurio metálico con CH₃⁻ (Vallee y Ulmer, 1972). La transformación de mercurio a metilmercurio puede ser considerada como una reacción de desintoxicación desde el punto de vista de las bacterias, dado que estas se liberan del mercurio (Jensen y Jernelov, 1969; McBird y Edwards, 1977). Wood y col. (1968) ha sugerido que el mercurio entra a las células de las bacterias en la forma de Hg²⁺ y es entonces convertido a la forma de Hg⁰ siendo favorecida la conversión por el bajo potencial redox en el cual se desarrollan estos organismos anaeróbicos. El dimetilmercurio es formado entonces por la adición de los radicales metilo (Wood y col., 1968). Después de su formación, el dimetilmercurio puede difundirse fuera de la célula a pH alcalino y puede liberarse en

agua o pH ácido; pueden ser posiblemente convertidos a monometilmercurio y metano (Valle y Ulmer, 1972). La metilación química de mercurio inorgánico con metilcobalamina, análogo a la vitamina B₁₂, ha sido demostrado por Imura y col. (1971). La biosíntesis de metilmercuriales en ambientes acuáticos y sus efectos toxicológicos han originado estudios de los ciclos metabólicos y químicos del mercurio (Jensen y Jernelov, 1967, 1968; Wood y col., 1968). Ellos han confirmado que el metilmercurio es el producto primario de la metilación biológica del mercurio; siendo el monometilmercurio, un producto de su descomposición. Así como los microorganismos, los animales son también capaces de convertir el mercurio a metilmercurio dentro de sus organismos (Westoo, 1967, 1968); aunque en el caso de los peces, se desconoce si ellos mismos puedan convertir Hg²⁺ a metilmercurio. Por otra parte, se ha encontrado que diversas bacterias aeróbicas, facultativas y anaeróbicas, en riñones de mamíferos, contienen homocisteína N⁵-metiltetrahidrofolato transmetilasa (Guest y col., 1960; Burke y col., 1970) la cual es capaz de sintetizar metilmercurio.

La metilación microbiana se lleva a cabo también por:

1. metilación enzimática ó,
2. transferencia no enzimática de grupos metilo por metilcobalamina a Hg²⁺.

La síntesis de metilmercurio por medio de bacterias es cíclica, y a su vez, esta síntesis puede ser un mecanismo de desintoxicación en bacterias expuestas a mercurio inorgánico en sedimentos (Hamdy y col., 1977).

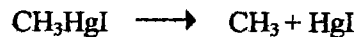
El mercurio en los sedimentos puede ser movilizado por las bacterias mediante la síntesis de metilmercurio y/o degradación y volatilización, o por reducción de mercurio inorgánico a una forma más volátil. La metilación se lleva a cabo bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas.

Akagi y col. (1972), Kimura y Sumino (1972), reportaron que el mercurio inorgánico es fotometilado por radiación UV o en la obscuridad, utilizando tal compuesto como donador de metilos. Rogers y col. (1976, 1977) demostraron que los iones mercúricos fueron metilados en una solución de NaOH, extraída de un suelo agrícola, y sugirieron que los factores que favorecieron la metilación eran compuestos orgánicos de bajo peso molecular, los cuales se encontraban en una fracción del ácido fúlvico del extracto. Ambos ácidos, húmico y fúlvico, obtenidos del humus y sedimentos de río, metilan mercurio inorgánico. La metilación se lleva a cabo en la obscuridad, por las bacterias e influenciada por la

temperatura de reacción, concentración de mercurio inorgánico, concentraciones de los ácidos húmico y fúlvico y el pH de la solución (Nagase y col., 1982).

Las bacterias también poseen la habilidad de descomponer compuestos de mercurio orgánico (Suzuki y col., 1968; Tonomura y Kanazaki, 1969 a, b).

Los compuestos organomercuriales son reducidos por radiación UV (sin formar dimetilmercurio):



Tal reacción puede llevarse a cabo en las capas superiores de un ambiente acuático, donde la luz puede penetrar a una distancia razonable; la fotodescomposición de dimetilmercurio produce etano y mercurio metálico:



Los compuestos organomercuriales (como el dimetilmercurio) en solución acuosa son transformados finalmente a mercurio metálico y/o a compuestos de mercurio inorgánico. La fotodescomposición del metilmercurio puede ocurrir de acuerdo a la reacción de la figura 4 (Inoko, 1981); donde [] es la estructura tridimensional de la molécula de agua.

F. EXPOSICIÓN A MERCURIO

El mercurio en cualquier forma es tóxico al hombre y a otras formas de vida. En la exposición al mercurio no ocupacional, las vías de entrada en el sistema humano son completamente diferentes para las diversas formas del mercurio. Las formas orgánicas son más probables de ser tomadas, esto es desde los alimentos y agua, de donde el mercurio elemental es principalmente absorbido por inhalación del vapor. Los niveles de mercurio son muy altos en los miembros de aquellas especies las cuales entran en contacto con fungicidas mercuriales, particularmente aves alimentadas con semillas tratadas, mamíferos y depredadores que se alimentan de estos animales y el hombre.

El metilmercurio es depositado en el cerebro (destruyéndolo irreversiblemente) y células nerviosas (Mottett, 1973; OMS, 1976). Las sales inorgánicas de mercurio pueden ser inhaladas o ingeridas vía

exposición ambiental. Los efectos clínicos y subclínicos de la absorción de mercurio se han encontrado en dentistas (Joselow y col., 1960) y mineros (Rossi y col., 1976). Los pulmones de cabras sacrificadas de los distritos mineros en los alrededores de Asansol-Dhanbad y en las zonas industrializadas de Calcuta, contienen de 1401 a 9099 ppm de mercurio (ITRC, 1981). En áreas de contaminación atmosférica por mercurio, los efectos subclínicos tales como el micromercurialismo puede ocurrir debido a su concentración en los tejidos (Skerfving y Vostal, 1972; Friberg y Norberg, 1972).

El mercurio orgánico en el organismo humano proviene principalmente del pescado, mientras que el mercurio inorgánico proviene de la atmósfera, agua potable, del fenilmercurio presente en los fungicidas y plaguicidas utilizados en la agricultura, amalgamas dentales y descomposición. Esto último ocurre en una relación del 1 % por día en el cuerpo (Clarkson, 1977). El cuerpo desecha lentamente el mercurio a través de la orina, heces, cabello, sudor y respiración. El mercurio se excreta a partir de la sangre, hacia el cabello, en ambas formas, orgánica e inorgánica (Airey, 1983). En algunos estudios toxicológicos, se ha utilizado sangre humana y cabello para monitorear mercurio ingerido (Friberg y Vostal, 1972).

Exposición Industrial.

Una gran proporción del mercurio encontrado en el ambiente se deriva de su producción industrial, en cantidades aproximadas a 1000 toneladas por año. Las industrias son las principales responsables de su amplia dispersión. El mercurio contenido en los minerales (excluyendo los minerales mismos de mercurio) es probablemente más alto que el del carbón. Sin embargo, las toneladas de mineral extraído anualmente son mucho más bajas de las de carbón. En todo el mundo, el mercurio liberado del beneficio de los minerales, es de más de 2000 toneladas por año. El amplio uso industrial y agrícola del mercurio y su subsecuente contaminación ambiental, puede causar ciertos niveles de peligro alcanzados ya en ciertas áreas localizadas. En sistemas acuáticos contaminados, ocurre una biotransformación de mercurio a monometilmercurio, siendo este último muy tóxico, además de acumularse en peces y otros organismos, o también a dimetilmercurio, el cual, debido a su volatilidad, se disemina fácilmente. Las trágicas consecuencias de la combinación de un ambiente contaminado por compuestos mercuriales y la ingesta de mariscos por las poblaciones de Minamata y Niigota del Japón son bien conocidas

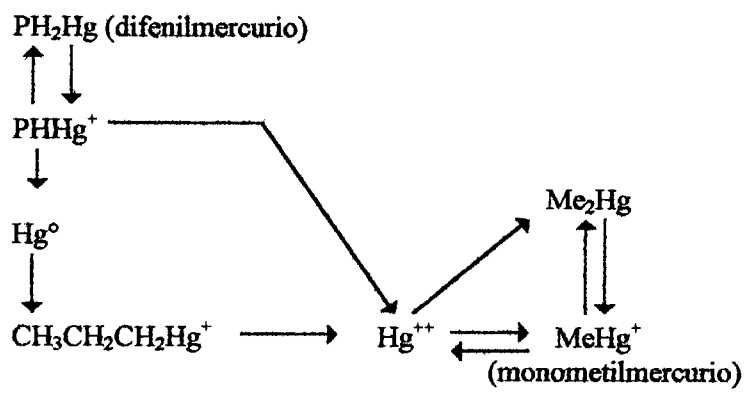


Figura 3. Etapas en las que el mercurio y sus compuestos son convertidos a Metilmercurio.

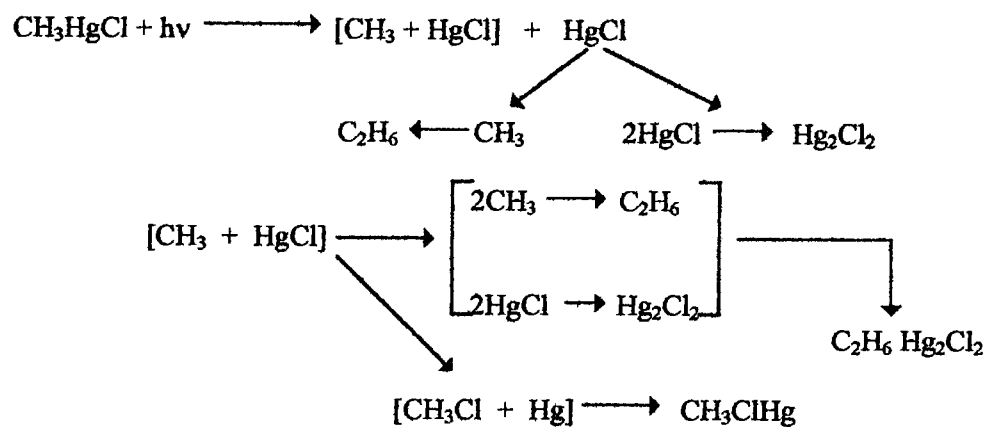


Figura 4. Fotodescomposición de metilmercurio.

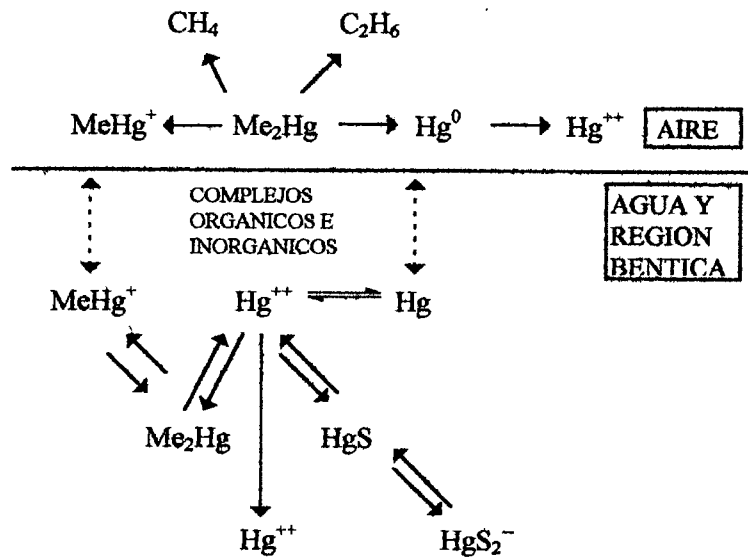


Figura 5. Transformación del mercurio en aire y en el ambiente acuático.

G. METABOLISMO DEL MERCURIO

Debido a la predominancia de síntomas neurológicos de la enfermedad de Minamata, el mercurio (particularmente en la forma de alquilmércurio) se ha considerado como una potente neurotoxina. La absorción diaria de mercurio por el hombre comienza en el orden de 0.005 a 0.20 mg. Pequeñas cantidades de este elemento están presentes normalmente en todos los órganos del cuerpo, pero tal parece que los riñones contienen la mayor concentración.

1. Cerebro y otros tejidos.

Algunos investigadores han observado que el mercurio se localiza en algunas regiones en particular del cerebro de los mamíferos. Análisis realizados por activación de neutrones en tejidos humanos, revelaron la presencia de mercurio en cada parte, pero particularmente en el cerebelo. La materia blanca contiene el más bajo porcentaje y esto es probablemente porque carece de cuerpos celulares para los cuales el mercurio pueda tener afinidad (Glomski y col., 1971).

Las determinaciones de mercurio que se muestran en la Tabla 3 se obtuvieron de muestras proporcionadas por 17 hospitales en Columbia Británica. Las muestras incluyeron tejidos post-mortem, del lóbulo frontal, lóbulo lateral del cerebelo, médula espinal, hígado y músculos de pacientes con esclerosis múltiple, así como de pacientes que no sufrían de enfermedades neurológicas (Warren y col., 1983). Los análisis fueron realizados por absorción atómica, mediante la técnica de vapores fríos.

2. Distribución en varios órganos

Los compuestos de metilmércurio son 100 veces más solubles en lípidos (del orden de 5 a 50 mg/L) que en agua y este hecho favorece la distribución de estos compuestos en los tejidos. La distribución de mercurio en órganos individuales y tejidos ha sido estudiada por varios investigadores. Ellis y Fang (1967) han encontrado que después de administrar oralmente acetato de mercurio o acetato de fenilmércurio en ratas, la más alta concentración se encontró en los riñones, seguido por el hígado, pulmones y el corazón. La concentración en otros órganos es relativamente baja. Observaciones similares se han reportado para ratas (Friberg, 1956), ovejas, zorras (Buazdshi, 1965) y gallinas (Ulfvarson, 1969). Platonow (1968) reportó que, después de inyectar intramuscularmente acetato de metilmércurio, ocurría un incremento considerable en la concentración de mercurio en el sistema nervioso central. Reith y Gerritsma (1955)

estimaron que la absorción diaria de mercurio por el hombre comienza a ser del orden de 0.020 mg. Pequeñas cantidades de este elemento se presentan en todos los órganos de un individuo.

3. Contenido de mercurio en sangre

Goldwater y col. (1964) analizaron 609 muestras de sangre provenientes de 16 diferentes países (Tabla 4). En el 25 % de estas muestras, los valores se encontraron en un rango de 0.09 a 0.32 g/L de sangre, mientras que el resto estaba casi libre de mercurio.

Análisis llevados a cabo en Suecia (Tejning, 1967) revelaron un incremento de 5 a 6 veces en la concentración de mercurio en muestras de cabello y sangre de consumidores regulares de pescado en Sees Vanern. Un pescador de 60 años de edad que vive en Sees Vanern tenía la más alta concentración de mercurio: 260 ng/g en las células sanguíneas y 27,600 ng/g en el cabello. El debió de haber ingerido de 3 a 4 kg de pescado por día (Ackefors, 1968).

Cuadro 10. Contenidos Normales de Mercurio en Diferentes Organos del Cuerpo Humano

| Organo | Contenido (mg/Kg) | Referencia |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Cabello | 0.15 - 14.4 | Kyle y Ghani, 1983 |
| Cabello | 0.30 - 2.74 | Flaschentrager, 1951 |
| Cabello | 1.70 - 3.80 | Airey, 1982 |
| Piel | 0.003 - 0.006 | Forbes y col., 1954 |
| Tejido | 0.013 | Stock, 1940 |
| Tejido | 0.019 | Stock, 1940 |
| Esmalte dental | 0.10 - 2.15 | Nixon y col., 1967 |
| Tejido muscular | 0.02 - 0.15 | Forbes y col., 1954 |
| Tejido nervioso | 0.047 | Forbes y col., 1954 |
| Tejido graso | 0.03 - 0.08 | Forbes y col., 1954 |
| Cerebro | < 0.05 - 0.10 | Joselow y Goldwater, 1967 |
| Tracto gastrointestinal | 0.017 | Forbes y col., 1954 |
| Intestino grueso | 0.05 | Joselow y Goldwater, 1967 |
| Intestino delgado | 0.10 | Joselow y Goldwater, 1967 |
| Timo | < 0.5 | Joselow y Goldwater, 1967 |
| Páncreas | 0.003 - 0.05 | Stock, 1940 |
| Pulmones | 0.017 - 0.10 | Forbes y col., 1954 |
| Corazón | 0.052 | Forbes y col., 1954 |
| Hígado | 0.01 - 0.12 | Stock, 1940 |
| Cálculos biliares | 0.011 | Stock, 1940 |
| Riñón | 2.05 | Griffith y col., 1954 |
| Leche | 0.12 | Griffith y col., 1954 |
| Leche | 11.8 ± 8.3 µg/kg (peso seco) | Kosta y col., 1983 |

4. Transporte de mercurio en sangre

Lundgren y col. (1967) determinaron la distribución de varios compuestos mercuriales en sangre. Inyecciones intravenosas de $^{203}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en ratas, resultó en concentraciones de 40 a 75 % de mercurio total en eritrocitos y 75 a 89 % en plasma de la fracción albúmina. Sin embargo, experimentos *in vitro* indicaron que el mercurio se combinó con el plasma. El mercurio forma sales con las proteínas, álcalis en la sangre y otros compuestos, los cuales son solubles en los fluidos de los tejidos. El tiol del plasma sanguíneo humano, más encontrado como suero mercaptalbumínico, contiene un grupo SH- por molécula de proteína. Algo del 5 al 10 % del total de los grupos SH- del plasma se encontraron en pequeñas moléculas. El mercurio puede combinarse con estos compuestos y ser transportados a otros órganos muy fácilmente. En estudios *in vitro* e *in vivo*, realizados por Takeda y col. (1968) mostraron que el cloruro de etilmercurio tiene una fuerte afinidad por la parte más profunda de la membrana del eritrocito. Sahagian (1967) encontró que el intercambio de mercurio se lleva a cabo con otros cationes. El mercurio disminuye el transporte de manganeso, pero incrementa el de cadmio.

5. Hígado y riñones

Después de administrar dosis orales de compuestos mercuriales, la más alta concentración en el cuerpo humano se ha observado en los riñones, seguidos por el hígado y la leche (Sollman y Schreiber, 1936). El mercurio se confina a las proteínas de los tejidos de los riñones, donde sus efectos patológicos se llevan a cabo. Los experimentos dirigidos por Swensson y Ulfvarson (1968) han revelado que el mercurio se acumula particularmente en los riñones, cerebro y testículos, cuando el hidróxido de metilmercurio (II) o nitrato mercúrico se inyecta en ratas. La eliminación de este metal, en estos órganos, se lleva a cabo muy lentamente; en el riñón, los iones del metal se acumulan en los túbulos colector, distales y proximales, también en el asa de Henley, pero no en el glomérulo (Bergstrand y col., 1952). El mercurio se ha encontrado en las capas epiteliales de las cápsulas de Bowman así como en las células endoteliales en las arteriolas de los riñones.

6. Leche materna

Fujita y Tabalake (1977) determinaron el nivel de mercurio total (3.6 ppb) en la leche materna de madres en el área metropolitana de Tokio. La media en leche materna y sangre de neonatos fue de 3.3 y 4.3 ppb, respectivamente. Las concentraciones de mercurio en cabello de neonatos y sangre materna se relacionaron significativamente. Juskiewicz y col. (1975) observaron que los residuos de mercurio en la leche de 101 mujeres, entraban en un rango de 0.0011 a 0.0158 ppm y se encontraron niveles mayores en la leche de mujeres que tenían más de 30 años de edad; se observaron también algunas diferencias entre los niveles de mercurio encontrados en mujeres ciudadanas y mujeres del medio rural, empleadas en la preservación de semillas para la agricultura. En la leche humana, principalmente el calostro y la leche transicional, recolectada en el área de Ljubljana, en Yugoslavia, se encontraron niveles de mercurio en un rango de 1.2 a 37.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ -promedio: 11.8 ± 8.3 - (base peso seco: Kosta y col., 1983).

7. Absorción en el intestino delgado

Experimentos realizados por Sahagian y col. (1966) indican que la absorción de mercurio es mayor en el duodeno e íleo que en el yeyuno en ratas. El duodeno e íleo muestran una pequeña diferencia en la capacidad de absorción. La relación de absorción es más baja que la del zinc, pero más rápida que la de cadmio y manganeso. El yeyuno absorbe la cantidad más baja de mercurio en comparación con otros elementos del grupo IIB de la tabla periódica, como cadmio y zinc.

8. Distribución intracelular

Los compuestos alquilmercuriales son fácilmente absorbidos y distribuidos en muchos tejidos, sin descomponerse. Swensson (1971) observó que los derivados alquil y alcoxilalquílicos no fueron tan fácilmente absorbidos, descompuestos principalmente a mercurio inorgánico y acumulados principalmente en los riñones y en el hígado.

El mercurio no tuvo una distribución uniforme dentro de la célula. Berlín y Ulberg (1963) detectaron depósitos de mercurio en el núcleo. Hashino (1965) encontró pequeñas cantidades de mercurio presentes, utilizando fraccionación química de cerebros de ratas. Toda la actividad de los radioisótopos utilizados se localizó en las proteínas. Norst (1967, 1968) separó las partículas celulares de el hígado de ratas después de envenenamiento con metilmercurio, encontrando una acumulación de mercurio en las fracciones de lisosoma y microsoma. Wester (1964) estudio la concentración de mercurio en las fracciones

subcelulares de tejido cardiaco de toros. El encontró elevadas concentraciones de mercurio en la fracción mitocondrial.

9. Relación de excreción

La excreción de mercurio se lleva a cabo a través de los riñones e intestinos, vía biliar, heces y leche. La excreción es rápida cuando la ingesta es grande. Después de eliminar la fuente contaminante, la excreción continúa por seis meses o más.

Ulfvarson (1969) describió la excreción en gallinas, a las cuales administró oralmente y por vía intravenosa compuestos mercuriales, utilizando una función hiperbólica:

$$\frac{1}{x} = Kt + \frac{1}{x_0}$$

donde x es la concentración en el organismo después de t días, x_0 es la concentración original, K es la constante, teniendo un valor de 10^5 [g(Hg)/g(peso corporal)]/día, para $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, hidróxido de metoxietilmercurio e hidróxido de fenilmercurio, y solamente 40 % de este valor para hidróxido de metilmercurio.

Cuadro 11. Concentraciones de Mercurio (ppb) en Tejido Humano

| Organo | Esclerosis Múltiple | Media | Desv. Estándar |
|----------------|---------------------|-------|----------------|
| Lóbulo Frontal | Sí | 3.3 | 1.8 |
| Lóbulo Frontal | No | 2.9 | 1.7 |
| Cerebelo | Sí | 3.3 | 0.8 |
| Cerebelo | No | 3.7 | 1.8 |
| Médula espinal | Sí | 4.5 | 3.5 |
| Médula espinal | No | 4.5 | 2.4 |
| Hígado | Sí | 3.3 | 2.9 |
| Hígado | No | 3.0 | 2.1 |
| Músculo | Sí | 4.3 | 2.8 |
| Músculo | No | 2.3 | 0.7 |

Goldwater y col., 1964

Cuadro 12. Concentración de Mercurio en sangre

| País | Muestras | Nivel aprox. | Muestras con menos de 0.005 ppm |
|----------------|----------|--------------|---------------------------------|
| Argentina | 49 | 0 - 3.0 | 39 |
| Chile | 8 | 0.6 - 2.1 | 0 |
| Colombia | 5 | 0 | 5 |
| Checoslovaquia | 20 | 0 - 2.1 | 12 |
| Egipto | 14 | 0 - 0.9 | 13 |
| Inglaterra | 30 | 0 - 2.7 | 29 |
| Finlandia | 46 | 0 - 7.5 | 32 |
| Israel | 38 | 0 - 3.0 | 31 |
| Italia | 27 | 0 - 3.0 | 22 |
| Japón | 40 | 0 - 2.7 | 32 |
| Países bajos | 43 | 0 - 2.1 | 39 |
| Perú | 32 | 0 | 7 |
| Polonia | 85 | 0 - 31.5 | 59 |
| Suecia | 30 | 0 - 9.0 | 27 |
| Yugoslavia | 45 | 0 - 4.2 | 36 |
| USA | 98 | 0 - 7.0 | 71 |
| Total | 609 | 0 - 31.5 | 454 (74.5 %) |

Goldwater y col., 1964

10. Vida media biológica

Los compuestos alquilvercuriales son estables y se excretan lentamente, mientras que los compuestos inorgánicos de mercurio, así como los compuestos fenil y alcoxialquilvercuriales, tienen una vida media de 3 a 4 días en los mamíferos. En ratas, es de 15 días, mientras que en aves de corral es de 23 a 27 días. Continuando con administración de compuestos marcadores como ^{203}Hg en ratas, Yasumasa y col. (1968) observaron los siguientes valores de vida media:

- a. Acetato de fenilvercurio 22 días
- b. Cloruro de fenilvercurio 27.9 días
- c. Cloruro de etilvercurio 15.3 - 48.8 días

Los estudios de casos por envenenamiento por mercurio en Irak, indican que la vida media biológica del metilvercurio puede variar de 32 a 120 días, con un promedio de 72 días. La vida media biológica de mercurio, seguida de una inyección intraperitoneal de dicianamida metilvercúrico en ratas, es de 40 días (Berglund y Wretlind, 1969). Ekman y col. (1968) estudiaron su movimiento en el organismo humano. La vida media biológica del ^{203}Hg fue de 70 a 74 días (1 mg $\text{CH}_3\cdot^{203}\text{HgNO}_3$ /semana, administrada oralmente). Los efectos del mercurio varían de sujeto en sujeto, y no es relativo a la edad, sexo o hábitos alimenticios.

H. MERCURIO Y AGUA

En una descarga en el sistema acuático, el mercurio, al igual que otros metales, se particiona en fases sólida (partículas) y líquida (solución). Dentro de cada fase, otra partición o especiación ocurre entre los ligandos específicos en una proporción tal, la cual está determinada por la concentración del ligando y la resistencia de cada asociación metal-ligando. El mercurio, dado que se intercambia lentamente, se acumula en el organismo de manera más eficiente que otros elementos (como el cobalto) el cual se intercambia rápidamente (Luoma, 1983). Cantidades significativas de mercurio son descargadas a los ríos, de fuentes mencionadas anteriormente.

La erosión causada por la lluvia, extrae y transporta una fracción del mercurio atmosférico de la superficie, hacia otras corrientes o ríos. En adición a este transporte, una fracción del mercurio atmosférico es regresado a los cuerpos de agua, de acuerdo a Aidin'yan y Belavskaya (1963), cantidades apreciables de mercurio, entran en solución cuando el agua subterránea reacciona con el cinabrio u otros minerales de mercurio, pero este es removido casi completamente cuando la solución se hace pasar por lechos arcillosos. Sin embargo, el mercurio es removido en mayor proporción por adsorción en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o arcilla, en el caso de agua de mar (Dall'Aglio, 1968). Por erosión química solamente, cerca de 230 tons. de mineral de mercurio son extraídas por año (Joensuu, 1971).

En agua, el cloruro mercurioso (Hg_2Cl_2) es ligeramente soluble (0.002 g/l), y el cloruro mercuríco es altamente soluble (69 g/l a 25 C). En condiciones acuosas, el cloruro mercurioso se disocia de acuerdo a la reacción siguiente:



Esta reacción es promovida por radiación ultravioleta (Sidgwick, 1950). El sulfato básico insoluble, $\text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, es formado en forma semejante por la oxidación de los minerales de sulfatos mercuriales (James, 1962). Debido a su elevada solubilidad, el HgCl_2 puede ser extraído, alcanzar los arroyos o aguas subterráneas. Ambos solutos y el mercurio (al existir residuos en los terreros) puede liberarse directamente al ambiente fluvial por medio de ríos o arroyos, los cuales pasan por yacimientos de mercurio. De esta manera, cantidades significativas de mercurio pueden ser arrojadas a los ríos, aguas termales, y drenajes de minas. De acuerdo a un estudio realizado a un total de 73 muestras 34 contenían menos de 0.1 ppb, 27 contenían entre 0.1 y 1.0 ppb, 10 muestras mostraron resultados en un rango de 1.0 a

5.0 ppb. (US Geological Survey Professional, Documento 713). Los niveles de mercurio en aguas superficiales en otras partes del mundo, generalmente caen dentro del mismo rango bajo de los valores observados en la Tabla 6. Las muestras de los ríos a los cuales descargaban el agua proveniente de los yacimientos minerales de mercurio contenían cantidades excesivas de este metal. Se han encontrado asimismo, partículas de minerales suspendidas en el agua, a una distancia de 15 a 35 km río abajo desde el yacimiento mineral en el río Yaghob-Dar'ya. Dall'Aglio (1968) observó un decremento regular en la concentración de mercurio en el río Paglia, en Italia. La concentración en el río disminuyó de 136 a 104 ppb. los sedimentos del río Wisconsin (USA) contenían 560,000 ppb a la salida de una industria química. Sin embargo, a una distancia de 21.4 millas, la concentración de mercurio disminuyó a 400 ppb (Chemical and Engineering News, 1970).

Los microbios juegan un papel importante en el movimiento de mercurio en la naturaleza, especialmente en suelo, sedimentos y ambiente acuático. El resultado más importante de la acción microbiana sobre el mercurio parece ser su volatilización, de manera que involucra una reducción sobre el ión o compuestos de metil- o metilmercurio a Hg^0 , o involucra la conversión del ión mercurio a dimetilmercurio o del ion fenilmercúrico a difenilmercurio. El ión mercúrico (Hg^{2+}) puede ser metilado por bacterias y hongos para dar metilmercurio $[(CH_3)Hg^+]$, el cual es soluble en agua. Algunas bacterias pueden favorecer la metilación del metilmercurio y convertirlo a dimetilmercurio, el cual es volátil y escapa al aire.

Por erosión, el sulfuro mercúrico (Cinabrio, HgS) es convertido a sulfato mercúrico y es diseminado en suelo y agua; las bacterias y hongos pueden metilar algo de Hg^{2+} y causar un amplio rango de distribución. El metilmercurio, así como el fenilmercurio, puede nuevamente reducirse enzimáticamente a Hg^0 por las bacterias. Esto causa la desintoxicación del suelo. El fenilmercurio, el cual por lo general es de origen antropogénico, puede ser reducido por las bacterias del suelo y convertirse a difenilmercurio. El H_2S biogénico puede convertir el ión mercúrico a HgS nuevamente bajo condiciones anaérobicas. El bio-ciclo del mercurio se muestra en la Figura 6.

Siguiendo la aplicación de los fungicidas mercuriales, el metal se transfiere a las frutas, tubérculos o semillas en plantas (Smart, 1968). Las aplicaciones foliares del acetato de fenilmercurio en arroz resulta en la transferencia del mercurio al grano.

Los animales terrestres acumulan mercurio principalmente a partir de sus alimentos. Los pájaros acumulan mercurio, al ingerir semillas y granos tratados con fungicidas mercuriales, etc. El mercurio es transformado a metilmercurio por microorganismos y eventualmente llega a concentrarse en peces grandes.

Una conversión muy limitada de componentes de mercurio a metilmercurio ocurre en gallinas. Una gallina alimentada con metilmercurio, pone huevos conteniendo solamente metilmercurio (Westoo, 1969). El mercurio tiende a acumularse en las plumas, garras y picos en pájaros. De todo el cuerpo, el mercurio generalmente se deposita en las plumas y partes queratinosas (Study Group on Mercury Hazards, 1970).

1. Carácter químico y calidad del agua.

El agua en una localidad dada, representa una mezcla de aguas con un historial y composición diferente para cada una de ellas. Este hecho debe ser considerado en los esfuerzos para calcular o explicar el carácter del agua en cierto acuífero.

Cuadro 13. Niveles de mercurio en Aguas Naturales fuera de los E.U.

| Localización | Conc. ppb | Referencia |
|--|---------------|-------------------------------|
| Agua de mar, cerca de Heligoland | 0.03 | Stock y Cucuel (1934) |
| Lamapar | 0.08 - 0.15 | Hamaguchi ey col. (1961) |
| Ramapo (sudeste de Honshu) | 0.15 - 0.27 | Hosohara (1961) |
| Bahía de Minamata | 1.6 - 3.6 | Hosohara y col (1961) |
| Agua de mar URSS | 0.7 - 0.2 | Aidin'yan (1962) |
| Ríos Volga, Don, Araks y Danubio | 1.0 - 2.0 | Aidin'yan y Belavskaya (1963) |
| Ríos de la URSS | 0.4 - 2.8 | Aidin'yan (1962) |
| Ríos de Armenia y Lago Swan | 1 - 3 | Aidin'yan (1963) |
| Aguas naturales de Alemania | 0.01 - 0.05 | Stock y Cucuel (1934) |
| Río Saale, Alemania | 0.035 - 0.145 | Heide y col. (1957) |
| Aguas de ríos no contaminados en Italia | 0.01 - 0.05 | Dall'Aglio (1968) |
| Ríos cercanos a yacimientos de minerales de mercurio en Italia | arriba de 136 | Dall'Aglio (1968) |

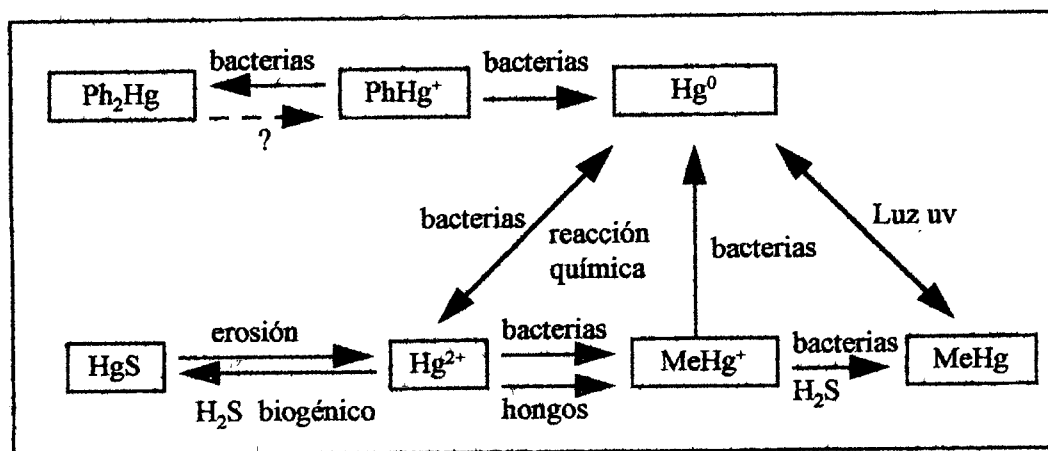


Figura 6. Transformación del mercurio por microbios y agentes físicos o químicos

2. Categorías de los contaminantes.

Un gran número de las categorías de contaminantes de las fuentes de agua que afectan su calidad, están comúnmente reconocidas, las cuales son:

- a. actividades industriales (depósitos, emisiones, minería, etc.).
- b. producción de energía (quema de combustibles fósiles, energía nuclear).
- c. Transporte.
- d. Actividades agrícolas.
- e. Derivados de las actividades humanas (desechos, aguas residuales).

Ciertos grupos o categorías de sustancias contaminantes, independientemente de su origen, son bien conocidas, tales como:

- a. ácidos y agentes acidificantes (SO_2 , NO_x)
- b. nutrientes (NO_3 , PO_4)
- c. componentes orgánicos degradables (aguas municipales, ciertos hidrocarburos)
- d. compuestos orgánicos inertes (ciertos hidrocarburos halogenados)
- e. metales y metaloides (Hg, Cd, As, Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, etc.)
- f. radionúclidos (productos del ciclo de la energía nuclear)

Las minas y las industrias metalúrgicas son fuentes obvias de contaminación del ambiente acuático. Sin embargo, desde un punto de vista global, las emisiones de partículas ligadas con metales pesados (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Mn, Cr, V, Ni, etc.) o compuestos de metales volátiles (plomo de la gasolina, mercurio) deben constituir fuentes de mayor impacto sobre la contaminación ambiental.

3. Transporte de solutos y su comportamiento en la calidad del agua.

Proceso de transporte: el factor más importante que gobierna el transporte de los solutos, es el movimiento físico del agua misma. Este transporte es el resultado de los fenómenos de advección y convección, así también como difusión a pequeña escala. Sin embargo, dado que el agua sigue diferentes caminos, representa distintos tiempos de permanencia e intercambios con diversos ambientes geológicos;

la mezcla de fracciones de agua es un factor importante que debe tener un impacto sobre el resultado de la calidad del agua en un punto dado.

Los solutos en el sistema acuoso en movimiento, deben experimentar varias reacciones químicas o biológicas a lo largo de su recorrido, o transformaciones, las cuales están relacionadas a las condiciones químicas, físicas y biológicas del sistema. Por otra parte, la presencia de sólidos superficiales en el sistema (fases estacionaria o móvil de las partículas) debe tener una gran influencia sobre las propiedades de transporte del soluto. Se sabe que la carga de solutos va incrementándose con el paso del tiempo. En otras palabras, la mayor parte de agua que fluye bajo tierra por unidad de área de captación, es mayor que la cantidad de solutos arrastrados fuera con el desagüe de la captación.

Sin embargo, cuando la liberación de desechos es la parte limitante, la carga puede ser independiente del recorrido que pueda tener. El transporte de metales liberados por erosión de los terreros provenientes de las minas puede ser un ejemplo de este efecto.

4. Fenómeno de retención.

Varios procesos son activos en la remoción de materia a partir de agua, como ejemplo un sistema de agua dulce. Sin embargo, no existe una marcada diferencia entre los diferentes tipos de reacciones y los mecanismos para los diversos procesos pueden ser rara vez inequívocamente caracterizados.

Algunos mecanismos idealizados en general para la remoción o retención de solutos en un sistema acuoso pueden ser:

Adsorción física: se debe a fuerzas no especificadas de atracción (fuerzas de Van der Waals) comprende la capa entera de electrones de las especies disueltas y la superficie sólida absorbente. El proceso es rápido, reversible y no selectivo.

Adsorción electrostática: se debe a fuerzas coulómbicas de atracción entre especies de solutos cargados y el sólido adsorbente.

Quimisorción: debida a la acción de fuerzas químicas de atracción, conduciendo a enlaces superficiales, sitios específicos en la fase sólida. El proceso puede ser lento e irreversible.

Substitución química y precipitación/co-precipitación, pueden compararse con las reacciones de adsorción mencionadas anteriormente, en el sentido de que los resultados de este proceso deben ser una remoción de algunos componentes de la fase en solución.

Los parámetros que generalmente tienen efectos significativos sobre la calidad del agua y el destino de los contaminantes con respecto a las reacciones de retención y movilidad son:

- a. disponibilidad del ion hidrógeno (definida como pH)
- b. presencia de agentes complejantes (orgánicos e inorgánicos).
- c. disponibilidad de electrones libres (definido como el potencial redox, Eh)
- d. concentración del soluto interactuante.
- e. salinidad total del agua.
- f. composición y propiedades de la materia geológica expuesta a la solución.

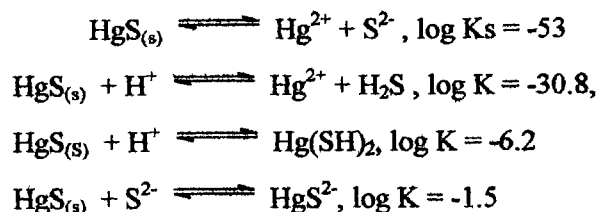
La movilidad y redistribución de los metales en el agua contaminada puede variar a lo largo de su recorrido cuando cambian las condiciones químicas.

Las superficies sólidas con una capacidad potencial para la retención de solutos puede ser estacionaria (lechos de rocas, sedimentos, suelo, etc.) así como móvil (partículas suspendidas).

El mercurio es el único elemento que es líquido a presión y temperatura normales, su punto de fusión a -38.9°C . El mercurio tiene tres estados de oxidación, Hg(0), Hg(I) y Hg(II). El Hg(0) es el estado con el par inerte, y el Hg(I) y Hg(II) son formados por la pérdida de uno o dos electrones, respectivamente. Algunos datos importantes se presentan en el cuadro No. 14.

Sulfuro de mercurio. La reacción de mercurio con sulfuro, el HgS rojo, es debida a la adición de H_2S a una solución de Hg(II). Existen dos formas, HgS (cinabrio) hexagonal rojo, y HgS cúbico negro (metacinabrio). La forma negra es producida por burbujeo de H_2S a través de una solución acidificada de iones Hg(II). El compuesto es muy insoluble, $\log K_s = -53$. Sin embargo, existe la posibilidad de formar complejos en solución, tal como HgS_2^{2-} en solución alcalina, y $\text{Hg}(\text{SH})_2$ en solución ácida, el sulfuro puede ser más soluble que los productos de solubilidad indicados.

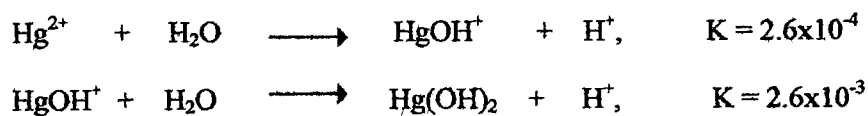
Se presenta el siguiente equilibrio por ejemplo:



La concentración de S^{2-} debe ser mayor a 10^{-2} mol/L, para que exista un efecto significativo sobre la solubilidad de HgS.

4. Mercurio en sistema acuoso

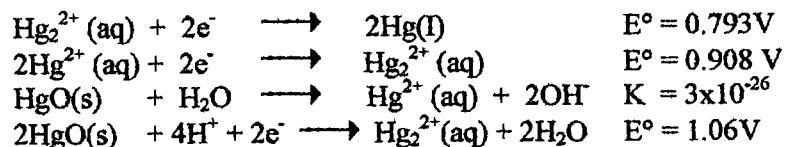
El ion mercurio (II) se hidroliza a un rango de pH entre 2 y 6, obteniéndose probablemente $\text{Hg}(\text{OH})_2$.



El hidróxido sólido no ha sido aislado, porque en solución alcalina se forma el óxido.

El diagrama E-pH para el sistema $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}/\text{HgO}$, confirma el dominio de HgO a pH menores de 3 a 4 en un ambiente oxidante. En un ambiente reductor, el mercurio metálico es la especie dominante.

Las ecuaciones químicas relevantes son:



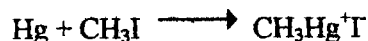
Los cloruros y sulfuros en particular, influyen en la especiación del mercurio en el sistema acuoso. En un ambiente acidificado y oxidante, predominan los cloruros, mientras que el óxido/hidróxido domina en un ambiente alcalino y oxidante, y los sulfuros en un ambiente reductor.

Una marcada característica, es la estabilidad del mercurio metálico sobre una variada gama de condiciones.

Las concentraciones de HgCl_2 y $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (las dos mayores especies) son similares a un pH de alrededor de entre 8 y 9. La concentración de HgCl_2 disminuye a un pH más alto, mientras que la concentración de $\text{Hg}(\text{OH})_2$ disminuye a un pH más bajo. El pH al cual las dos especies tienen la misma concentración depende de la concentración de cloruro y a 0.01 mol/L es de un pH entre 6 y 7.

5. Compuestos organomercuriales

Estos compuestos son históricamente importantes, y el CH_3Hg^+ fue descubierto en 1851 por Frankland, a partir de la siguiente reacción:



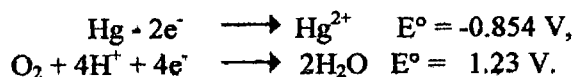
El enlace Hg-C no es tan fuerte (60 KJ/mol), pero es más fuerte que el enlace Hg-O. Esto ayuda a explicar el porqué los compuestos organomercuriales son estables en aire y agua y de ahí el que se encuentren presentes en el ambiente.

Esta es una de las razones concernientes sobre la toxicidad del mercurio. Los compuestos organomercuriales, debido a sus enlaces débiles Hg-C, se han utilizado para la preparación de sistemas organometálicos más estables.

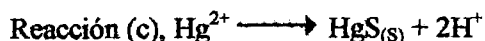
6. La interconversión de especies mercuriales

Las especies de mercurio orgánicas e inorgánicas se interconvierten en el ambiente y en algunos casos las bacterias se ven involucradas. Algunas de las más importantes interconversiones están dadas en la figura 7.

Reacción (a), $\text{Hg}^0 \longrightarrow \text{Hg}^{2+}$. La oxidación de mercurio a Hg(II) puede obtenerse por oxígeno diatómico.



Reacción (b), $\text{Hg}^{2+} \longrightarrow \text{Hg}$. La reducción ($E^\circ = 0.854 \text{ V}$) se obtiene en condiciones aeróbicas por bacterias, tales como las del género *Pseudomonas*.



Esta es una reacción importante del mercurio en condiciones anaeróbicas, pero tal como se describe anteriormente, el exceso de sulfuro se lleva parte de mercurio en solución del complejo HgS_2^{2-} .

Reacción (d), $\text{HgS} \longrightarrow \text{Hg}^{2+}$. Esta reacción se presenta como una pequeña consecuencia debido a la baja solubilidad del HgS. Sin embargo, en condiciones aeróbicas, la reacción se dirige progresivamente hacia la derecha por remoción de sulfuro por oxidación de sulfito a sulfato. Esto ocurrirá en las condiciones de aguas naturales, tal como se muestra en la fig. 8 del diagrama E-pH para las especies de sulfuro en agua. El oxígeno diatómico y las bacterias toman lugar en el proceso de oxidación.

Reacciones (e) a (h), $\text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{RHg}^+/\text{R}_2\text{Hg}$. La metilación del mercurio se lleva a cabo en el ambiente por la metilcobalamina, un metil derivado de la vitamina B₁₂. La degradación del metilmercurio es también llevada a cabo por las bacterias (Ferguson, J. E., 1989).

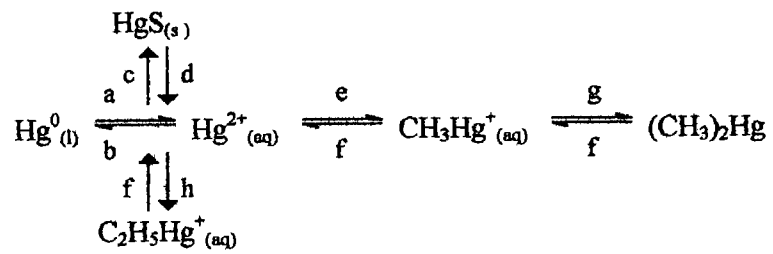


Figura 7. Interconversión de las especies de mercurio en el ambiente.

Cuadro 14. Especies de mercurio y algunas propiedades físicas.

| Especie | Estado | P. fusión °C | H _f KJ | G _f KJ | S _f J/grad | Solub. g/100 g | Log Ks |
|---------------------------------|--------|-----------------|----------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|--------|
| Hg ²⁺ | aq | | | 152.1 | | | |
| Hg ²⁺ | aq | | 174 | 164.8 | -22.6 | | |
| HgO | c | 350 | -90.7 | -58.5 | 70.2 | 5.2x10 ⁻³ | |
| Hg(OH) ₂ | aq | | | -274.9 | | | |
| HgCl ₂ | c | 277 | -230.1 | -184.1 | 144.3 | 6.6 | |
| HgCl ₂ | aq | | -216.7 | | | | |
| HgCl ₃ ⁻ | aq | | -392.0 | | | | |
| HgCl ₄ ²⁻ | aq | | | -450.6 | | | |
| Hg ₂ Cl ₂ | c | | -264.9 | -210.5 | 192.5 | 2x10 ⁻⁴ | -17.8 |
| HgS | c | 583.5 | -58.2 | -48.8 | 77.8 | 1x10 ⁻⁴ | -53 |
| HgS ₂ | aq | | | | 48.5 | | |
| HgSO ₄ | c | | -704.2 | -589.9 | 136.4 | | |

Nath, M. D., (1986).

7. Metilación.

Los dos descubrimientos de la metilación en el ambiente de los elementos pesados, surgieron de la evidencia de envenenamiento en seres humanos. Debido a la presencia de arsénico en algunas partes de Europa en el siglo XIX y el envenenamiento por mercurio en Minamata y Niigata en Japón en 1950. La población de estas ciudades japonesas tenía una dieta en la que el pescado era el principal alimento, de donde se encontró mercurio como la causa de envenenamiento.

En 1966 se reveló que la forma de mercurio predominante en el pescado fue CH_3Hg^+ . Tres años más tarde se descubrió que las especies de mercurio se produjeron a partir de mercurio inorgánico, cuando se agregó a los sedimentos de un acuario. El complejo de cobalto en forma iónica, $[\text{CH}_3\text{Co}(\text{CN})_5]^{3+}$, el cual se ha utilizado como un modelo para la vitamina B_{12} , demostró en 1964 que era viable para metilar al mercurio.

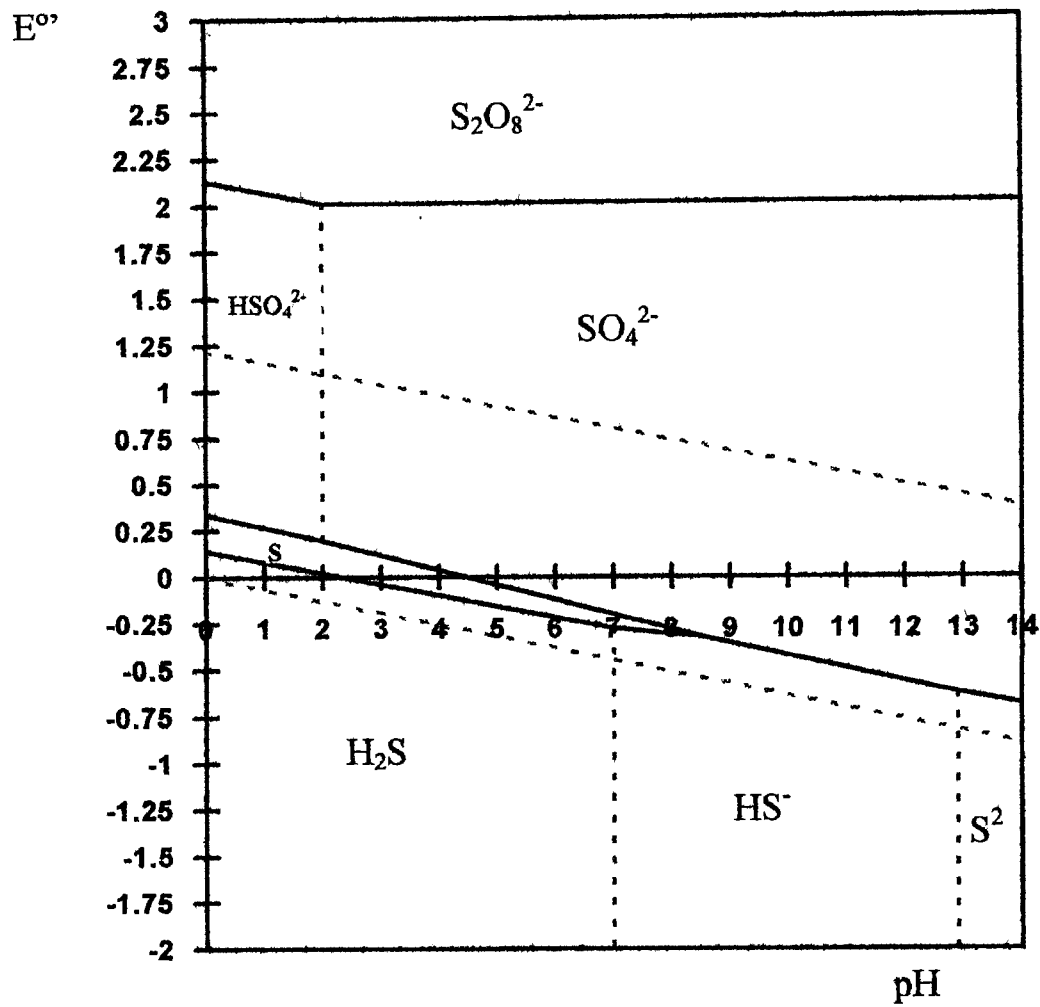


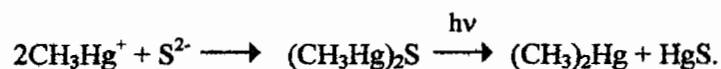
Figura 8. Diagrama E-pH para el azufre.

Fergusson, J. E. (1989); Pourbaix, M. (1963)

La primera sugerencia como agente metilante, asociado con metano producido por bacterias, fue la metilcobalamina, derivada de la vitamina B₁₂, donde el grupo CN⁻ es reemplazado por CH₃, esto fue hecho por Wood y col. en 1968. Todo esto inició un extenso estudio de la metilación del mercurio y la interpretación de un considerable número de envenenamientos por mercurio alrededor del mundo. Ciertas características de la química del mercurio facilitan su existencia en las especies orgánicas. El Hg y el CH₃Hg⁺ son ácidos de fuerza media y se enlazan a bases también de fuerza media como S²⁻ y SH⁻. El catión es grande y polarizable y, debido a la carga dipositiva, por sí mismo es un buen catión polarizante y tiende a formar enlaces covalentes. Como se mencionó anteriormente, el enlace Hg-C, aunque no es termodinámicamente fuerte, es más fuerte que el enlace HgO, por lo que se encuentra presente en el ambiente. Este enlace es también no polar. Las bacterias, asociadas con la metilación del mercurio, se localizan en los sedimentos del fondo de los ríos, estuarios u océanos, en intestinos y heces, además de suelos. Los factores que influyen en la formación de CH₃Hg⁺ son muchos e incluyen a la temperatura, la concentración de mercurio, así como la bacteriana, el pH y tipos de suelo o sedimento, la concentración de sulfuro y las condiciones redox. Existe una variación en las etapas de la metilación en sedimentos de estuarios, comparados con los de la arena.

La metilación del mercurio ocurre en ambas condiciones, aeróbica y anaeróbica; pero las últimas son las mejores, con un máximo en un rango de E entre + 0.1 a - 0.1 V. El pH del sistema es más estable en condiciones neutras a ácidas, y el (CH₃)₂Hg es más estable en condiciones básicas. Las especies binucleares (CH₃Hg)₂OH se presentan en menor importancia a bajas concentraciones de especies organomercuriales. La influencia del ion sulfuro depende de las condiciones redox. Si las condiciones son anaeróbicas, el HgS poco soluble será removido y entonces metilado. En condiciones aeróbicas, sin embargo, el ion S²⁻ puede ser oxidado a SO²⁻, liberando al ion mercurio para su metilación.

En resumen, la siguiente reacción es posible, especialmente a concentraciones del ion S²⁻ mayores a 160 µg/g.



A una concentración constante de mercurio, la producción de metilmercurio se ve incrementada tal como se incremente la concentración de sulfuro y disminuye a concentraciones de sulfuro mayores.

La relación de producción de CH_3Hg^+ depende de las condiciones antes mencionadas y de la reacción matriz. Valores en el rango de 15 - 140 ng/g por día y 17 - 700 ng/m² por día se han reportado. La relación es por lo general más grande en agua salina que en agua dulce.

Esta relación se ve afectada por reacciones de reversibilidad, como lo es la degradación de la metilación o demetilación. En los sedimentos de agua dulce la adición de Hg^{2+} está asociada con un incremento en CH_3Hg ; pero se ve disminuido por la degradación de la reacción y, finalmente, se produce un estado estable. La adición de un segundo grupo metilo para dar $(\text{CH}_3)_2$ es de alrededor de 6,000 veces más lenta que la producción de CH_3Hg^+ . El metilmercurio se encuentra aproximadamente de 0.1 - 1.5 % del mercurio total en sedimentos, y de alrededor del 2 % del mercurio total en agua de mar; pero en peces es mayor del 80 % del mercurio total.

Química del Agua.

1. Los elementos pesados en agua

Además de los principales tipos de agua, se incluyen al agua para beber o potable, las residuales, industriales, municipales y pluviales; algunas de estas aguas son fuentes significativas de contaminación por metales pesados en la hidrosfera.

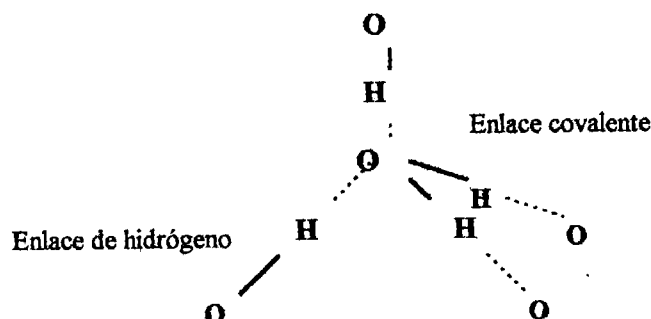
Es importante considerar los sedimentos, los cuales están asociados con los acuíferos. Los sedimentos, relativos a su masa, son los principales portadores de los elementos pesados en la hidrosfera. Las partículas de los sedimentos se componen de materiales derivados de las rocas y suelo, así como de origen biológico y antropogénico. Ellos están también constituidos de varios tamaños de partículas, incluyendo gravas, arena, sales y arcilla.

2. Propiedades del agua

La molécula de agua contiene dos átomos de hidrógeno unidos por un enlace covalente a un oxígeno, con los electrones de enlace polarizados hacia este último. El dobléz de la molécula (ángulo de 104.5°) es una consecuencia de los cuatro pares electrónicos de valencia alrededor del átomo de oxígeno, dos enlazados y dos no, en un arreglo aproximadamente tetrahedral. El enlace de hidrógeno del agua tiene un amplio rango en el cual es líquido, $273 - 373^\circ\text{K}$ ($0 - 100^\circ\text{C}$), debido a las fuerzas intermoleculares relativamente fuertes entre las moléculas de agua, llamadas enlace de hidrógeno. En un enlace de hidrógeno altamente desarrollado, como es en el hielo, cada átomo de oxígeno tiene cuatro átomos de hidrógeno vecinos.

Esta estructura característica persiste hasta muy cerca de los 100°C . El enlace de hidrógeno es la razón del porqué el alto punto de ebullición y fusión del agua, comparados con los otros hidruros del grupo VI.

El enlace de hidrógeno es una atracción electrostática entre los pares electrónicos de los iones sobre los átomos de oxígeno y la carga parcial positiva sobre los átomos de hidrógeno de moléculas de agua adyacentes.



3. El agua como solvente

Cuando un sólido se disuelve en un líquido, se presentan tres cambios de entalpía: la interacción solvente-solvente se ve disminuida por el soluto, la entalpía de este es parcialmente interrumpida y las interacciones solvente-soluto se forman (entalpía de solvatación). Debido al enlace de hidrógeno, el agua es un solvente pobre para solutos débiles o no polares; pero para compuestos iónicos, las interacciones solvente-soluto en agua son atracciones relativamente fuertes ion-dipolo, y explican el porqué el agua es un buen solvente en este caso.

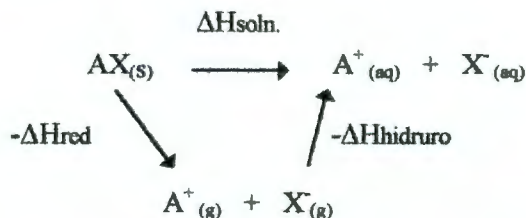
La relación carga/radio (z/r) es llamada potencial iónico, y puede utilizarse como una guía para la solubilidad de un ion. La relación más grande (carga alta y/o radio bajo) lo más semejante es que una substancia será soluble. Sin embargo, la entalpía de red también será elevada, la cual reduce la solubilidad de una substancia.

La fuerza de atracción (F) entre los iones cargados opuestamente (q_+ y q_-) está dada por la ecuación de Coulomb:

$$F = \frac{q_+ q_-}{4 \pi \epsilon r^2}$$

La constante dieléctrica (ϵ) de la media entre las cargas, es inversamente proporcional a F . Dado que para el agua, ϵ es grande, las fuerzas de atracción entre los iones positivos y negativos disueltos son reducidos por las moléculas de agua interpuestas entre ellos, los cuales favorecen la solubilidad.

La termoquímica de la disolución de un sólido en agua, puede representarse por el siguiente ciclo (la interacción H₂O-H₂O es omitida debido a que es un término común de entalpía para diferentes solutos).



La entalpía de la solución está dada por:

$$\Delta H_{\text{soln.}} = -(\Delta H_{\text{red}}) + \Delta H_{\text{hidruro}}$$

Para sustancias iónicas ambas entalpías son grandes y con frecuencia la diferencia entre ΔH_{soln} es pequeña.

4. Las propiedades de los cuerpos receptores

Consideremos algunas características de los sistemas acuíferos que son relevantes para el presente estudio.

a. Composición química.

El agua dulce presenta una composición variable, esto depende de su localización. El agua de los ríos pasa a través de terrenos arcillosos, los cuales contienen altas concentraciones de calcio y carbonatos disueltos, mientras que en áreas graníticas los niveles son mucho más bajos. Los valores medios para los principales constituyentes del agua dulce se enlistan en la tabla 10.

b. Elementos pesados en ríos y lagos.

Los niveles de los elementos pesados en agua dulce, así como en agua salada, se han dividido arbitrariamente en dos componentes, filtrables ($\leq 0.45 \mu\text{m}$) llamados disueltos y materia suspendida, la cual por lo general produce sedimentos. Algunos factores que determinan la partición de los metales entre las fases, sólida y disuelta, son:

- Especiación, como lo es la forma química del metal, la cual se ve influenciada por el pH, las condiciones redox y aquellas especies que estén presentes, como ligandos orgánicos;

- Aumento de la biota por ingestión o absorción y una probable liberación con una disminución en una etapa posterior.

c. Condiciones redox, por ejemplo, en condiciones reductoras, los metales asociados con Fe(III) insoluble y oxi-hidroxispecies de Mn(IV) serán liberados cuando estas últimas sean reducidas.

d. Precipitación como especies insolubles, particularmente cuando las concentraciones de los metales pesados son altas.

Por lo general, la materia disuelta incrementa el tamaño de partícula más pequeño. Los datos en la tabla 10 resumen información analítica, acerca de las concentraciones de los elementos pesados en diferentes tipos de aguas.

Una mayor aportación en las concentraciones de cadmio, mercurio, plomo y arsénico en aguas de ríos, es la proximidad de minas o áreas mineralizadas. El agua está generalmente acidificada en tales regiones, debido a la oxidación de los sulfuros a partir del mineral, lo cual contribuye a incrementar la solubilidad de las especies metálicas.



y



Cuadro 15. El pH de precipitación de los hidróxidos de los metales pesados.

| Hidróxido | log Ks | pH de precipitación * |
|---------------------|--------|-----------------------|
| Cd(OH) ₂ | -13.8 | 8.1 |
| Hg(OH) ₂ | -25.2 | 2.4 |
| Pb(OH) ₂ | -19.8 | 5.4 |
| In(OH) ₃ | -33.0 | 3.7 |
| Tl(OH) ₃ | -43.8 | 0.1 |
| Bi(OH) ₃ | -30.0 | 4.7 |
| TlOH | 3.9 | 12 |

* Concentración es 0.01 mol/l

Nath, M. D. (1986)

Cuadro 16. Propiedades ácidas y básicas de los óxidos de los elementos pesados.

| Grupo | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | |
|-------|----|----|-----------|-----------|----|---------------------------------------|
| 1 | | | | | | Estados de oxidación altos. ácidos |
| 2 | | | | | | |
| 3 | | | | As | Se | ← Estados de oxidación bajos, básicos |
| 4 | Cd | In | | Sb | Te | |
| 5 | Hg | Tl | Pb | Bi | | |

↑
Oxidos básicos generalmente insoluble en agua, pero soluble en ácido

negrita = anfotérico

Nath, M. D. (1986)

Cuadro 17. Composición del agua dulce

| Cationes | Concentración mg/l | Aniones | Concentración mg/l |
|--------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| Ca | 15 | HCO ₃ ⁻ | 58.5 |
| SiO ₃ | 13.1 | SO ₄ ²⁻ | 11.2 |
| Na | 6.3 | Cl ⁻ | 7.8 |
| Mg | 4.4 | F ⁻ | 0.10 |
| K | 2.3 | Br ⁻ | 0.014 |
| Sr | 0.07 | | |
| H ₃ Br ₃ | 0.015 | | |

Nath, M. D. (1986)

IV. OBJETIVOS E HIPOTESIS

A. Objetivo General.

Cuantificar la concentración de mercurio total existente en muestras de agua destinadas al riego y para consumo humano en los municipios de Cadereyta de Montes, Peñamiller, San Joaquín y comparar con los encontrados en el valle de Querétaro.

B. Hipótesis.

Existen concentraciones de mercurio total en el agua de riego y para consumo humano, en cantidades superiores a las permitidas en los municipios del Estado de Querétaro.

V. MATERIALES Y METODOS

A. Materiales.

Este estudio fue realizado con muestras de agua provenientes de manantiales y pozos de regiones mineras de la Sierra de Querétaro, específicamente en los municipios de Cadereyta de Montes, Peñamiller y San Joaquín, cuya principal actividad minera es la explotación del mercurio.

De cada zona se localizaron las fuentes de abastecimiento para uso y consumo humano cercanas a la zona de explotación, tales como manantiales y tanques. Las muestras se recolectaron en diferentes épocas del año (Cuadro 20) en recipientes limpios de plástico herméticos, preservándolas con ácido nítrico concentrado a pH menor a 2, se transportaron a baja temperatura (4°C) con su identificación respectiva y se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis. La toma de muestra se realizó según se indica en las figuras 9 y 10.

1. ZONAS DE MUESTREO

a. Plazuela, Peñamiller.

Localización geográfica

Se localiza a 90 kms al noreste de la ciudad de Querétaro; llegando por la carretera a Pinal de Amoles y a la altura del km. 160 se encuentra una desviación por un camino vecinal que conduce al río Plazuela y continuando por éste se llega a la comunidad. Conformada por alrededor de 1000 personas, de las que la mayoría de los padres de familia salen a trabajar fuera. Otra parte vive de la explotación del mercurio, el cual se extrae de la mina principal y se explota en forma rudimentaria.



Figura 9. Toma de muestra en el manantial El Carrizal, Plazuela, Peñamiller.



Figura 10. Toma de muestra en el manantial El mono, Plazuela, Peñamiller.

b. San Joaquín y Los Planes

Localización geográfica

Se ubica a 93 kms. al norte de la capital del estado; llegando por la carretera federal 120 y en el km. 80 se encuentra la desviación a San Joaquín, cabecera del municipio del mismo nombre. Seis kilómetros adelante y bajando el valle se localiza un camino vecinal que conduce a la mina El Otatal y a la comunidad de Los Planes. Las minas más importantes de esta región son: Calabacillas, La Maravilla, La Lana, La Fe, La Barranca, Esperanza y El Otatal (Los Planes).

c. Maconí y La Mesa, Cadereyta.

Localización geográfica

Se ubica a 97 kms. al noreste de la ciudad de Querétaro, llegando por la carretera federal 120, tramo San Juan del Río-Jalpan y en el km. 80 se encuentra la desviación a San Joaquín, 27 kms. adelante se encuentra un camino de terracería con 17 kms. de desarrollo que conduce a la población de Maconí. También por camino de terracería y brechas se localiza a 15 kms. la comunidad de La Mesa.

d. Peñamiller, Cabecera municipal.

Localización geográfica

Localizada a 150 kms. al noreste de la capital de Querétaro, llegando por la carretera federal 120, por la desviación existente dos kilómetros adelante del poblado de Peña Blanca, y 16 kms. a partir de esta se encuentra la cabecera municipal de Peñamiller.

e. Valle de Querétaro

B. Métodos

Todas las muestras se analizaron por espectroscopía de absorción atómica por el método de vapores fríos, aplicable para la determinación de mercurio.

Principio químico

La solución de borohidruro de sodio (NaBH_4) se utilizó exclusivamente como agente reductor. El borohidruro de sodio liberó hidrógeno al contacto con los ácidos; los mecanismos de reacción que comprenden la reducción de los iones metálicos son complicados y ciertamente, se llevan a cabo vía formación de radicales intermediarios. La siguiente ecuación representa en forma simplificada el proceso de reducción que se utilizó.



Para la determinación de mercurio, por el método de vapores fríos, la muestra en solución se trató primeramente en solución ácida hasta que el mercurio presente estuviese en forma iónica. El reductor se agregó a la solución y el mercurio se redujo a su estado metálico. Debido a que el mercurio tiene una apreciable volatilidad a temperatura ambiente, el vapor de mercurio metálico se arrastró fuera de la solución y se transportó por el hidrógeno hasta la celda de cuarzo donde se midió su absorción. La celda no se calentó para estas determinaciones. Este método fue obtenido de Standard Methods, sección 3112 (Metals by Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry), 1988.

C. Instrumentos

- a. Espectrofotómetro de absorción atómica, marca: Perkin Elmer, modelo 2380.
- b. Sistema Productor de Hidruros, marca: Perkin Elmer, modelo MHS-10.
- c. Soporte de celda.
- d. Bomba de aire.
- e. Medidor de flujo.
- f. Tubo de aireación.
- g. Frasco de reacción.
- h. Tubo de secado.
- i. Conexiones para tubos.

D. Reactivos.

a. Agua desionizada y destilada.

b. Solución patrón de mercurio. Se disolvieron 1.354 g de HgCl_2 en 700 ml de agua, se añadieron 10 ml de HNO_3 concentrado y se diluyó a 1000 ml; 1.00 ml = 1.00 mg de Hg.

c. Soluciones estándares de mercurio. Se prepararon una serie de soluciones estándares conteniendo de 0 a 5 $\mu\text{g/L}$ para diluciones apropiadas de la solución patrón de mercurio con agua conteniendo 10 ml de HNO_3 concentrado.

d. Ácido nítrico marca J.T. Baker.

e. Solución de permanganato de potasio al 5%, marca Merck.. Se disolvieron 50 g de KMnO_4 en agua y se diluyó a 1 litro.

f. Solución de Persulfato de Potasio marca J.T. Baker. Se disolvieron 50 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en agua y se diluyeron a 1 litro, marca J.T. Baker.

g. Solución de cloruro de sodio-sulfatohidroxilamina. Se disolvieron 120 g de NaCl y 120 g de $(\text{NH}_2\text{OH})\text{H}_2\text{SO}_4$ en agua y se diluyeron a 1 litro.

E. Procedimiento.

1. Calibración del Espectrómetro.

Se encendió el equipo y se armó con el soporte, celda de cuarzo y el productor de hidruros, se colocó la lámpara para mercurio y se seleccionó la longitud de onda a 253.7 nm, la abertura del monocromador se ajustó a 0.7, conectándose el flujo del gas argón. Se hizo pasar el haz de luz por la celda y se alineó mediante las perillas en forma vertical y horizontal, hasta que se obtuvo la mejor sensibilidad, todo esto se realizó en la modalidad de SET UP. Se cambió a la modalidad de ABSORBANCE, la lectura apareció en cero. Se mantuvo así el equipo por 30 minutos, hasta que se estabilizó.

2. Curva de calibración.

Se realizó la curva de calibración, con los estándares previamente preparados de 0, 5, 10 y 15 ppb a partir de la solución patrón de 1 ppm. Estos estándares se tratan igual que las muestras a evaluar. Se llenó el depósito con el borohidruro de sodio y se hizo pasar un poco oprimiendo el émbolo del productor de hidruros con la finalidad de purgar. Se agregaron 10 ml del blanco y se hizo reaccionar, observando la lectura mayor, se procedió así con cada uno de los estándares siguientes y se calculó el valor del coeficiente de correlación lineal que (cercano a 0.99). Se repitió el procedimiento con los estándares hasta obtener una respuesta lineal. El equipo, listo para leer las demás muestras, en las cuales se colocaron 10 ml de cada una en el frasco de reacción y se observó la absorbancia más alta, cuya respuesta sea lineal. Se debe tener cuidado de enjuagar el frasco de reacción entre cada muestra; y como está dada en absorbancia. Se obtuvieron las concentraciones a partir de la curva de calibración. Se efectuó una curva de calibración para cada fecha de análisis, es decir, los valores de mercurio total se calcularon con sus respectivas ecuaciones derivadas de su correspondiente curva de calibración, para lo cual se transfirieron 50 ml. de muestra y se evaporaron a baño maría (a 95 °C) hasta obtener un volumen menor a 25 ml. y se aforaron a 25 ml con agua desionizada y destilada.

3. Tratamiento de las muestras

Se transfieren 100 ml de cada una de las muestras y también de los estándares a matraces Erlenmeyer. Se añaden 5 ml de H_2SO_4 concentrado, 2.5 ml de HNO_3 concentrado, se añaden 15 ml de solución de $KMnO_4$ y se deja reposar por 15 minutos, pasado este tiempo se añaden 8 ml de $K_2S_2O_8$ y se calienta en baño María a 95°C por 2 horas. Se enfría a temperatura ambiente. Se trata cada matraz individualmente, se añade suficiente sulfato de hidroxilamina para reducir el exceso de $KMnO_4$, aforando con agua bidestilada. Inmediatamente se procede a leer cada una de las muestras como se indicó anteriormente, ver figura 9. Ensayos anteriores a los monitoreos mostraron que los niveles a que se encontraba el mercurio en la mayoría de las muestras; por lo que se consideró necesario preconcentrar las muestras.

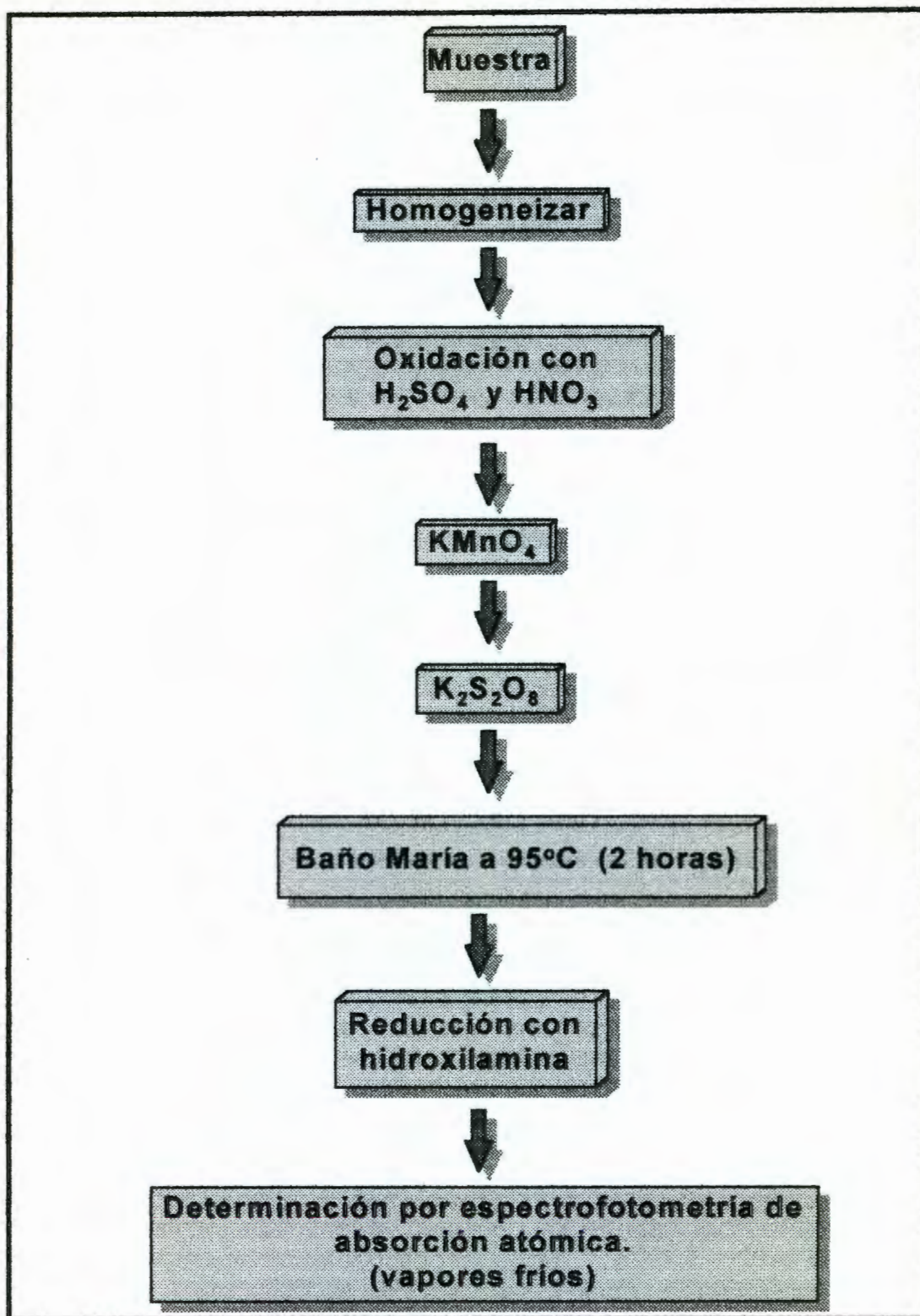


Figura 11. Tratamiento de muestra.

4. Cálculos.

Como las lecturas en el espectrofotómetro están dadas en absorbancia, se sustituyeron en la curva de calibración, de la cual se obtuvieron las concentraciones correspondientes. Esto conforme la ecuación de una línea recta:

$$y = mx + b$$

de donde:

y = absorbancia
m = pendiente
b = constante
x = concentración

El procedimiento estándar para el establecimiento de límites de detección en espectroscopía de absorción atómica, es como sigue:

Las concentraciones de los elementos son preparadas en matraces separados, a fin de evitar la posibilidad de contaminación. La media de ambas absorbancias se establece de la manera siguiente:

El estándar de menor concentración es aproximadamente 5x el límite de detección esperado y el segundo estándar es el doble del anterior. Después de establecer cuáles son las condiciones óptimas, se toma una lectura para cada estándar alternativamente, 20 o más veces. Una lectura del blanco (solamente disolvente) se realiza entre cada lectura del estándar. La secuencia es: blanco, estándar de menor concentración, blanco, estándar de mayor concentración; repetir la secuencia.

Una vez obtenidos los datos, realizar los siguientes cálculos:

1. Promediar las dos lecturas de los blancos tomadas inmediatamente antes y después de cada estándar y restar este valor de la lectura del estándar.
2. Calcular la media y la desviación estándar para el conjunto de lecturas corregidas del estándar de mayor concentración, hacer lo mismo para el conjunto de lecturas corregidas para el otro estándar.

3. Si la razón de las medias no corresponde a la razón de las concentraciones preparadas dentro del error estadístico, eliminar estos datos.
4. Si los datos son aceptables en base a lo anterior, calcular el valor del Límite de Detección de manera siguiente:

$$\text{Límite de Detección} = \frac{\text{Concentración del Estándar} \times 2 \text{ Desviación estándar}}{\text{Media}}$$

El cálculo se hace independientemente para cada uno de los estándares y el límite de detección es el promedio de los dos resultados.

Cuadro 18. Condiciones de operación.

| | |
|-----------------------|--|
| ELEMENTO | Hg |
| FUENTE | EDL |
| LONGITUD DE ONDA. | 253.7 nm |
| RANURA MONOCROMADOR | 0.7 |
| CORRECTOR DE FONDO | Sí |
| GAS | ARGON |
| PRODUCTOR DE HIDRUROS | MHS-10 |
| REDUCTOR | NaBH ₄ al 3% en NaOH al 1% |
| PRESION. | 100 lb/in ² |

Cuadro 19. Datos obtenidos para el cálculo del límite de detección

(Lecturas en unidades de absorbancia).

| MUESTRAS | BLANCO1 | ESTD.1 | S1.CORR | BLANCO2 | ESTD.2 | S2.CORR |
|----------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|
| 1 | 0.160 | 0.302 | 0.1578 | 0.161 | 0.366 | 0.2186 |
| 2 | 0.162 | 0.274 | 0.1298 | 0.146 | 0.385 | 0.2376 |
| 3 | 0.151 | 0.271 | 0.1268 | 0.150 | 0.388 | 0.2406 |
| 4 | 0.157 | 0.273 | 0.1288 | 0.147 | 0.367 | 0.2196 |
| 5 | 0.151 | 0.282 | 0.1378 | 0.151 | 0.381 | 0.2336 |
| 6 | 0.145 | 0.254 | 0.1098 | 0.152 | 0.381 | 0.2336 |
| 7 | 0.143 | 0.290 | 0.1458 | 0.141 | 0.367 | 0.2196 |
| 8 | 0.144 | 0.267 | 0.1228 | 0.137 | 0.328 | 0.1806 |
| 9 | 0.140 | 0.266 | 0.1218 | 0.153 | 0.389 | 0.2416 |
| 10 | 0.137 | 0.273 | 0.1288 | 0.148 | 0.327 | 0.1796 |
| 11 | 0.137 | 0.261 | 0.1168 | 0.140 | 0.355 | 0.2076 |
| 12 | 0.145 | 0.253 | 0.1088 | 0.140 | 0.377 | 0.2296 |
| 13 | 0.149 | 0.251 | 0.1068 | 0.142 | 0.369 | 0.2216 |
| 14 | 0.137 | 0.247 | 0.1028 | 0.142 | 0.345 | 0.1976 |
| 15 | 0.144 | 0.267 | 0.1228 | 0.143 | 0.349 | 0.2016 |
| 16 | 0.145 | 0.248 | 0.1038 | 0.140 | 0.387 | 0.2396 |
| 17 | 0.146 | 0.251 | 0.1068 | 0.198 | 0.370 | 0.2226 |
| 18 | 0.127 | 0.227 | 0.0828 | 0.141 | 0.327 | 0.1796 |
| 19 | 0.133 | 0.257 | 0.1128 | 0.134 | 0.347 | 0.1996 |
| 20 | 0.131 | 0.235 | 0.0908 | 0.142 | 0.343 | 0.1956 |

$$\text{Límite de Detección} = \frac{\text{Concentración del Estándar} \times 2 \text{ Desviación estándar}}{\text{Media}}$$

| | |
|----------------------|-------------|
| - | 0.1442 |
| \bar{x} BLANCO 1 | |
| - | 0.11825 |
| \bar{x} ESTANDAR 1 | |
| - | 0.1474 |
| \bar{x} BLANCO 2 | |
| - | 0.215 |
| \bar{x} ESTANDAR 2 | |
| σ_{n1} | 0.017476 |
| σ_{n2} | 0.0204705 |
| LD1 | 2.95401 ppb |
| LD2 | 3.80845 ppb |
| LD PROMEDIO | 3.38123 ppb |

$$\text{Relación de concentración de estándares} = 10/20 = 0.5$$

$$\text{Relación de medias de los estándares} = 0.55$$

$$LD_1 = \frac{(10 \text{ ppb})(2)(0.017476 \text{ ppb})}{0.11825 \text{ ppb}} = 2.954 \text{ ppb}$$

$$LD_2 = \frac{(20 \text{ ppb})(2)(0.020470 \text{ ppb})}{0.2150 \text{ ppb}} = 3.808 \text{ ppb}$$

$$LD_{\text{PROMEDIO}} = \frac{(2.954 + 3.808)}{2} = 3.38 \text{ ppb}$$

VI. RESULTADOS Y DISCUSION

A. Determinación del límite de detección del espectrofotómetro de absorción atómica para mercurio total.

En base a lo explicado en la sección de Materiales y Métodos, se calculó el límite de detección. En el Cuadro 19, el límite de detección se definió como la concentración de mercurio que produjo una razón señal-ruido igual a 2. Así, el límite de detección consideró tanto la amplitud de la señal, como el ruido de la línea base, y se consideró como la menor concentración que puede ser claramente diferenciada de 0. Se realizó el cálculo de Límite de Detección según indica el manual de Perkin-Elmer para Espectrómetro de Absorción Atómica.

Considerando que para las determinaciones fue necesario preconcentrar las muestras a la mitad de su volumen, el límite de detección del método de análisis será de $3.38/2 = 1.69$ ppb.

B. Resultados por época de muestreo.

En el cuadro 20 se observan los resultados de las determinaciones de mercurio en agua en los diferentes puntos, así como la localización de éstos. Todas las determinaciones se hicieron a partir de una sola muestra por punto, excepto donde se señale lo contrario. El límite máximo permisible para mercurio en agua para uso y consumo humano, según la Norma Oficial Mexicana vigente (NOM-127-SSA1-1994) es de 0.001 ppm y para la Organización Mundial de la Salud es de 0.002 mg/L.

En el cuadro No. 22 se presenta un resumen de las ecuaciones de las curvas de calibración y sus coeficientes de correlación, indicando las fechas correspondientes a cada fecha de análisis de las muestras. Las figuras 12 al 16, muestran las curvas calibración promedio para la concentración de mercurio total.

Cuadro 20. Resultados finales para los puntos monitoreados.

| LOCALIZACION | FECHA DE MUESTREO | CONCENTRACION DE Hg, µg/l | | | $\bar{x} \pm s$ |
|--|-------------------|---------------------------|--------|--------|-----------------|
| | MES/AÑO | | | | |
| LA MESA, MACONI, CADEREYTA DE MONTES. | 06/92 | 1.4 | 8.7 | | 5.03 ± 5.13 |
| | 09/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 12/92 | 0.38 | 0.2 | 1.5 | 0.68 ± 0.72 |
| | 01/93 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| EL SOCABON, CADEREYTA DE MONTES. | 09/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 12/92 | < 1.69 | < 1.69 | | < 1.69 |
| | 01/93 | < 1.69 | < 1.69 | | < 1.69 (**) |
| MANANTIAL MACONI, CADEREYTA DE MONTES. | 06/92 | 6.77 | 8.3 | | 7.55 ± 1.10 |
| | 09/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 12/92 | < 1.69 | < 1.69 | | < 1.69 |
| | 10/93 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| ARROYO MACONI, CADEREYTA DE MONTES. | 06/92 | 7.74 | | | 7.74 |
| | 09/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 12/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | | | | | |
| EL SARRO, CADEREYTA DE MONTES. | 10/93 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | | | | | |
| | | | | | |
| MANANTIAL EL MONO, PLAZUELA, PEÑAMILLER. | 06/92 | 8.48 | 8.90 | | 8.67 ± 0.27 |
| | 09/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 12/92 | < 1.69 | < 1.69 | | < 1.69 |
| MANANTIAL EL CARRIZAL, , PLAZUELA PEÑAMILLER. | 06/92 | 9.18 | 10.00 | | 9.70 ± 0.73 |
| | 09/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 12/92 | 1.15 | 0.20 | | 0.69 ± 0.66 |
| | | | | | |

Cuadro 20 (cont.). Resultados finales para los puntos monitoreados.

| LOCALIZACION | FECHA DE MUESTREO | CONCENTRACION DE Hg, $\mu\text{g/l}$ | | | $\bar{x} \pm s$ |
|--|-------------------|--------------------------------------|--------|--------|------------------|
| | MES/AÑO | | | | |
| PEÑAMILLER, POBLACION. | 06/92 | 10.60 | 11.00 | | 11.04 ± 0.64 |
| | 09/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 12/92 | < 1.69 | < 1.69 | | < 1.69 |
| | 03/93 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| MINA DE MERCURIO PLAZUELA PEÑAMILLER. | 06/92 | 66.10 | | | 66.10 |
| | 01/93 | 1.24 | 1.20 | 1.24 | 1.24 ± 0.002 |
| | 03/93 | 0.92 | 0.90 | 0.71 | 0.84 ± 0.114 |
| | 10/93 | 1.26 | 1.30 | 1.27 | 1.27 ± 0.005 |
| TANQUE SANTA MONICA, SAN JOAQUIN. | 06/92 | 9.48 | 9.8 | 12.37 | 10.55 ± 1.58 |
| | 09/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 12/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 01/93 | < 1.69 | < 1.69 | | < 1.69 (**) |
| | 10/93 | < 1.69 | < 1.69 | | < 1.69 (**) |
| SALIDA MINA OTATAL (HACIA ARROYO) SAN JOAQUIN. | 06/92 | 3.65 | 8.9 | | 6.29 ± 3.73 |
| | 09/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 12/92 | 0.1 | 0.8 | | 0.45 ± 0.49 |
| | 01/93 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 10/93 | < 1.69 | < 1.69 | | < 1.69 (**) |
| TANQUE AGUACATILLO, SAN JOAQUIN. | 06/92 | 3.11 | 5.5 | | 4.30 ± 1.68 |
| | 09/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 12/92 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 01/93 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| | 10/93 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 | < 1.69 |
| SALIDA MINA OTATAL (REJA), SAN JOAQUIN. | 06/92 | 7.54 | 5.6 | | 6.58 ± 1.36 |
| | 09/92 | < 1.69 | < 1.69 | | < 1.69 (**) |
| | 12/92 | 0.59 | 1.3 | 1.77 | 1.21 ± 0.59 |
| | 01/93 | < 1.69 | < 1.69 | | < 1.69 (**) |

Los valores de concentración son promedio de tres determinaciones excepto los marcados con * ó con **.

* = Valor de una determinación.

** = Promedio de dos determinaciones.

LD = Límite de Detección del Método.

Cuadro 21. Resultados para la determinación de Hg en la ciudad de Querétaro.

| Lugar | Concentración ($\mu\text{g/l}$) | Fecha |
|------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Mompaní | < 1.69 | 8 de abril de 1995 |
| Jurica Capilla | < 1.69 | 8 de abril de 1995 |
| El Nabo | < 1.69 | 8 de abril de 1995 |
| El Sol | < 1.69 | 8 de abril de 1995 |
| Tlacote el Bajo | < 1.69 | 8 de abril de 1995 |
| Capilla 4 | < 1.69 | 8 de abril de 1995 |
| Capilla 1 | < 1.69 | 8 de abril de 1995 |
| Industrial II | < 1.69 | 8 de abril de 1995 |
| Industrial III | < 1.69 | 8 de abril de 1995 |
| Alcanfores | < 1.69 | 8 de abril de 1995 |
| Chiapas | < 1.69 | 8 de abril de 1995 |
| Manantial Maconí | 14 | 19 de agosto de 1994 |

NOTA: Los anteriores nombres se refieren a pozos que abastecen al valle de Querétaro.

FUENTE: CEA Querétaro.

Cuadro 22. Resumen de las ecuaciones de las curvas de calibración por fecha de análisis.

| Fecha | Ecuación | Coefficiente de regresión (r) |
|----------|----------------------------|-------------------------------|
| 26/09/92 | $y = 0.00643x + 0.1685$ | 0.998 |
| 07/10/92 | $y = 0.007406x + 0.1006$ | 0.973 |
| 09/10/92 | $y = 0.004746x + 0.3703$ | 0.970 |
| 14/10/92 | $y = 0.006784x + 0.1732$ | 0.981 |
| 25/11/92 | $y = 0.00944x + 0.0464$ | 0.993 |
| 02/12/92 | $y = 0.01419x + 0.0409$ | 0.987 |
| 09/12/92 | $y = 0.03292x + 0.1052$ | 0.979 |
| 17/12/92 | $y = 0.0126x + 0.186$ | 0.999 |
| 25/01/93 | $y = 0.01032x + 0.0147$ | 0.995 |
| 29/01/93 | $y = 0.14990x + 0.106584$ | 0.984 |
| 11/11/93 | $y = 0.006259x + 0.117290$ | 0.982 |
| 06/04/93 | $y = 0.014680x + 0.037964$ | 0.999 |
| 06/11/93 | $y = 0.861283x + 0.135576$ | 0.968 |

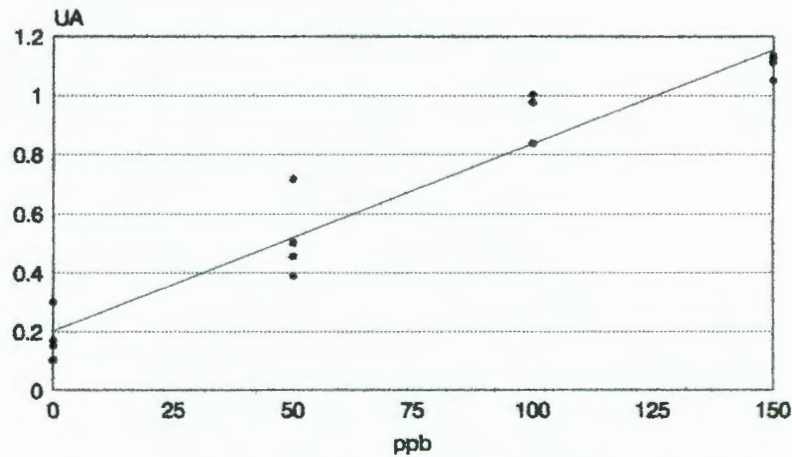


Figura 12. Curva de calibración promedio para la determinación de Hg total (Intervalo de concentraciones: 0-150 ppb).

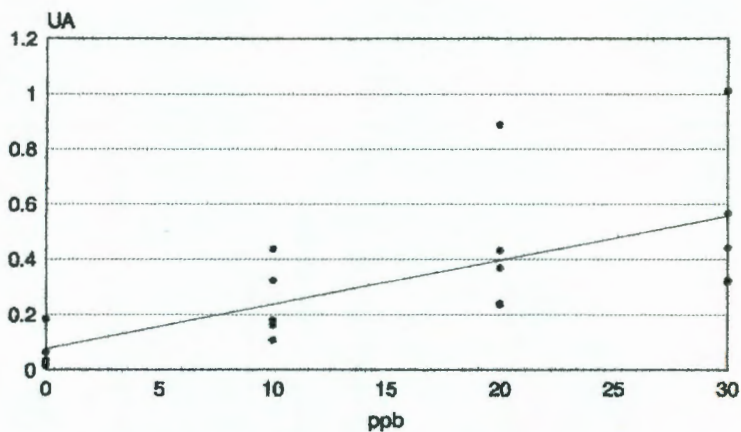


Figura 13. Curva de calibración promedio para la determinación de Hg total (Rango de concentraciones: 0-30 ppb).

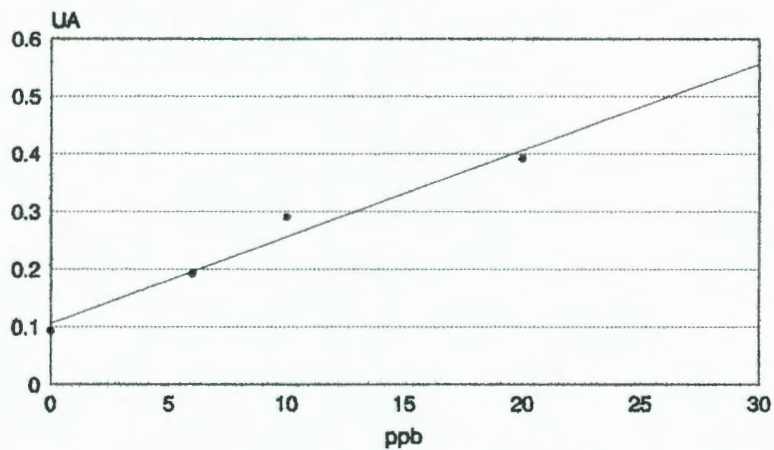


Figura 14. Curva de calibración promedio para la determinación de Hg total (Rango de concentraciones: 0-20 ppb).

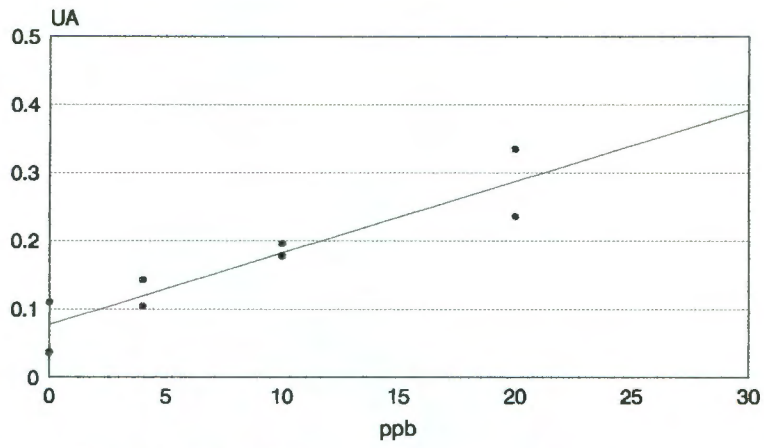


Figura 15. Curva de calibración promedio 2 para la determinación de Hg total (Rango de concentraciones: 0-20 ppb).

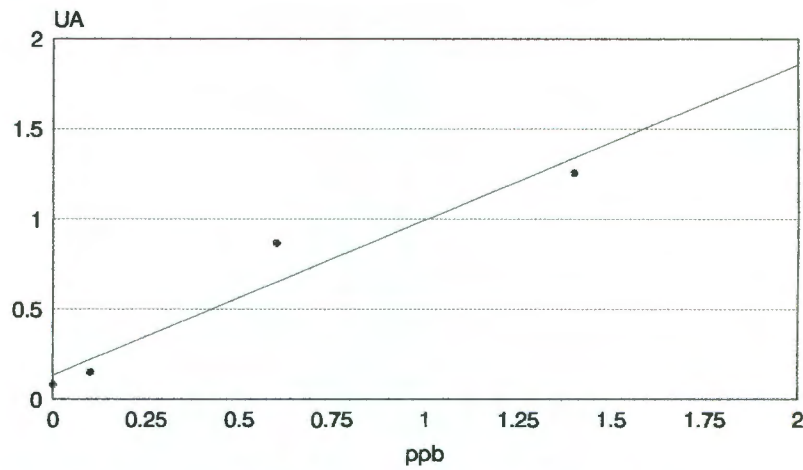


Figura 16. Curva de calibración promedio para la determinación de Hg total (Rango de concentraciones: 0-1.4 ppb).

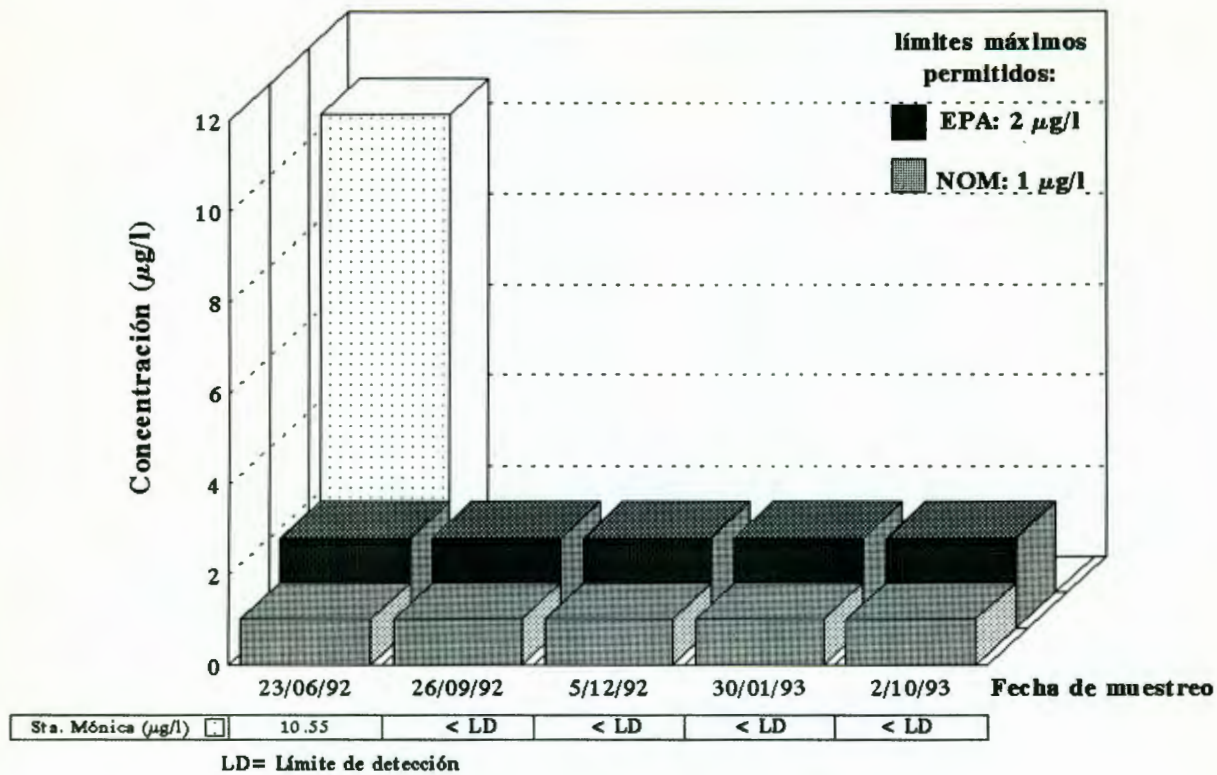


Figura 17. Mercurio en agua, San Joaquín
Tanque Santa Mónica

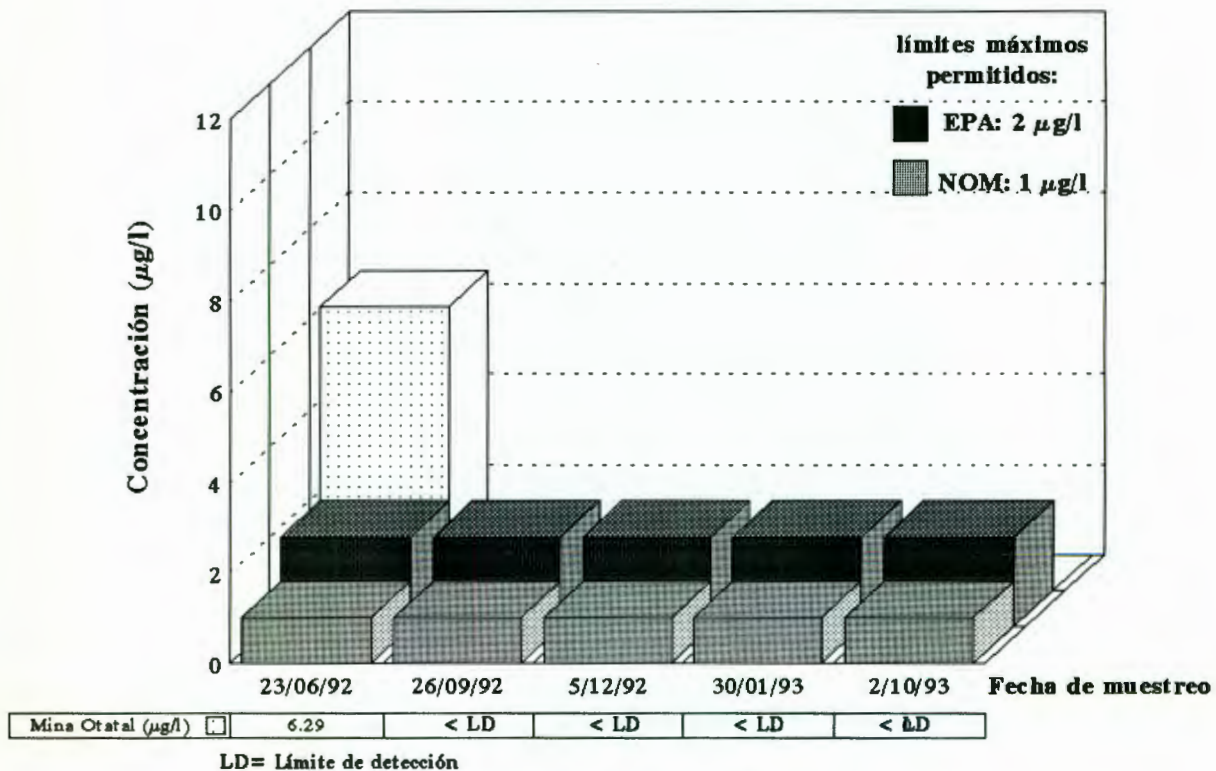


Figura 18. Mercurio en agua, San Joaquín
Salida mina Otatal
(hacia arroyo)

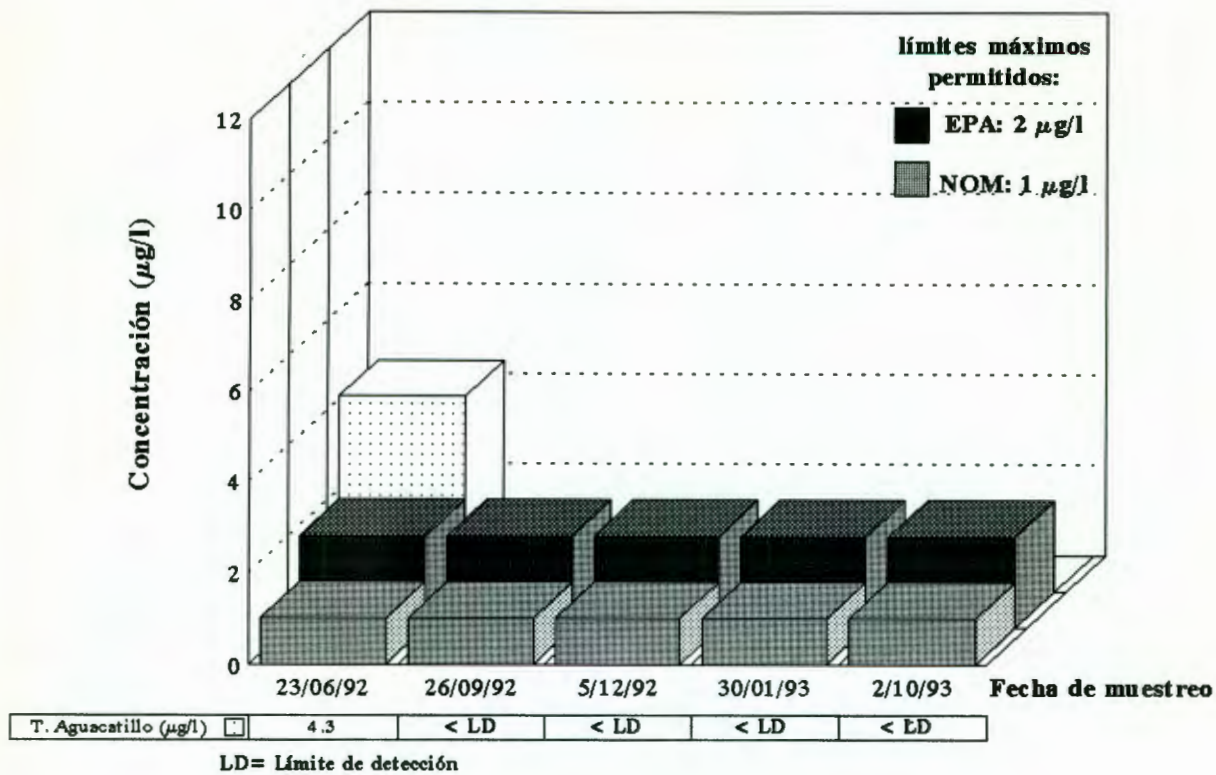


Figura 19. Mercurio en agua, San Joaquín
Tanque Aguacatillo

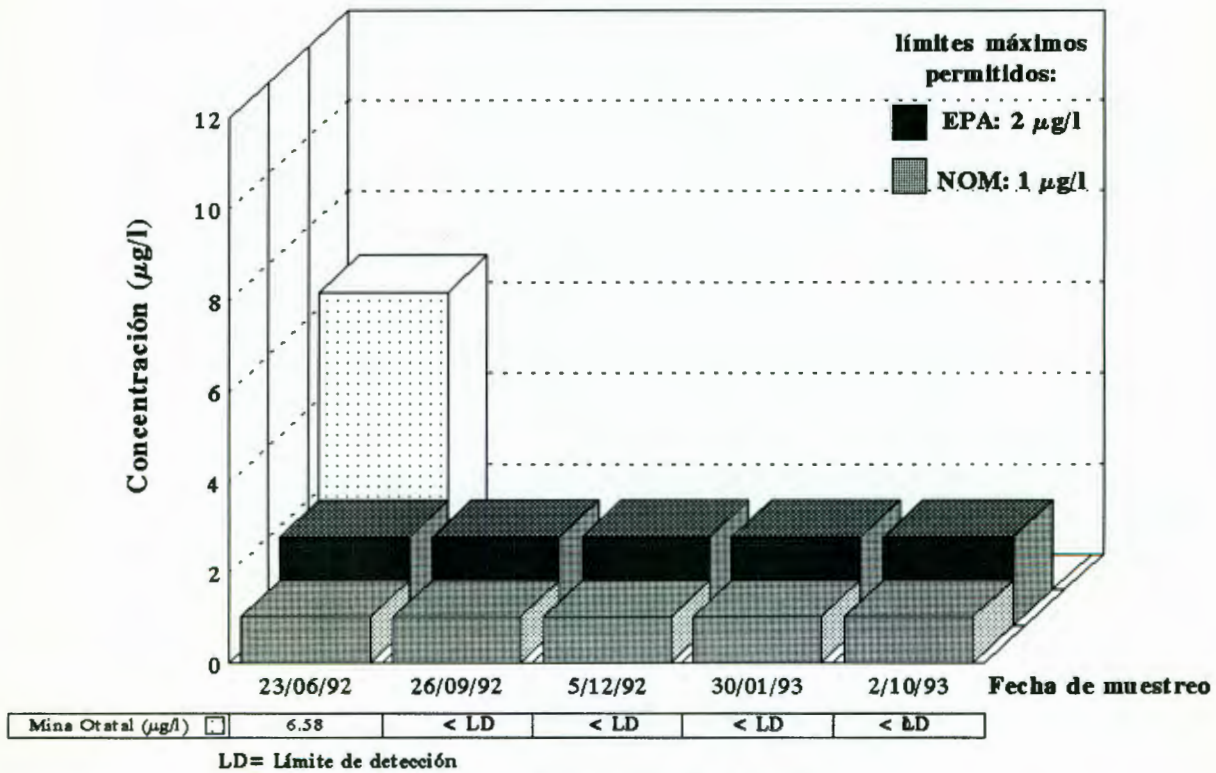


Figura 20. Mercurio en agua, San Joaquín
Salida mina Otatal
(reja)

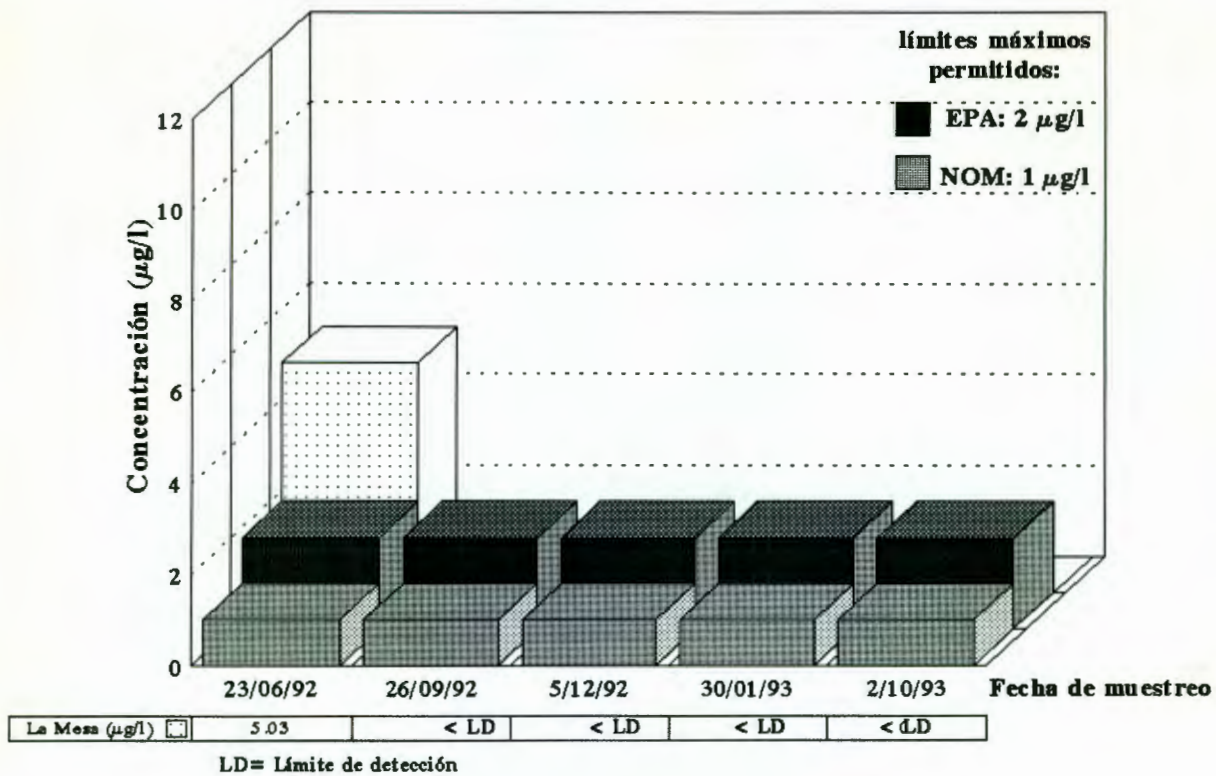


Figura 21. Mercurio en agua, Cadereyta de Montes
La Mesa, Maconí

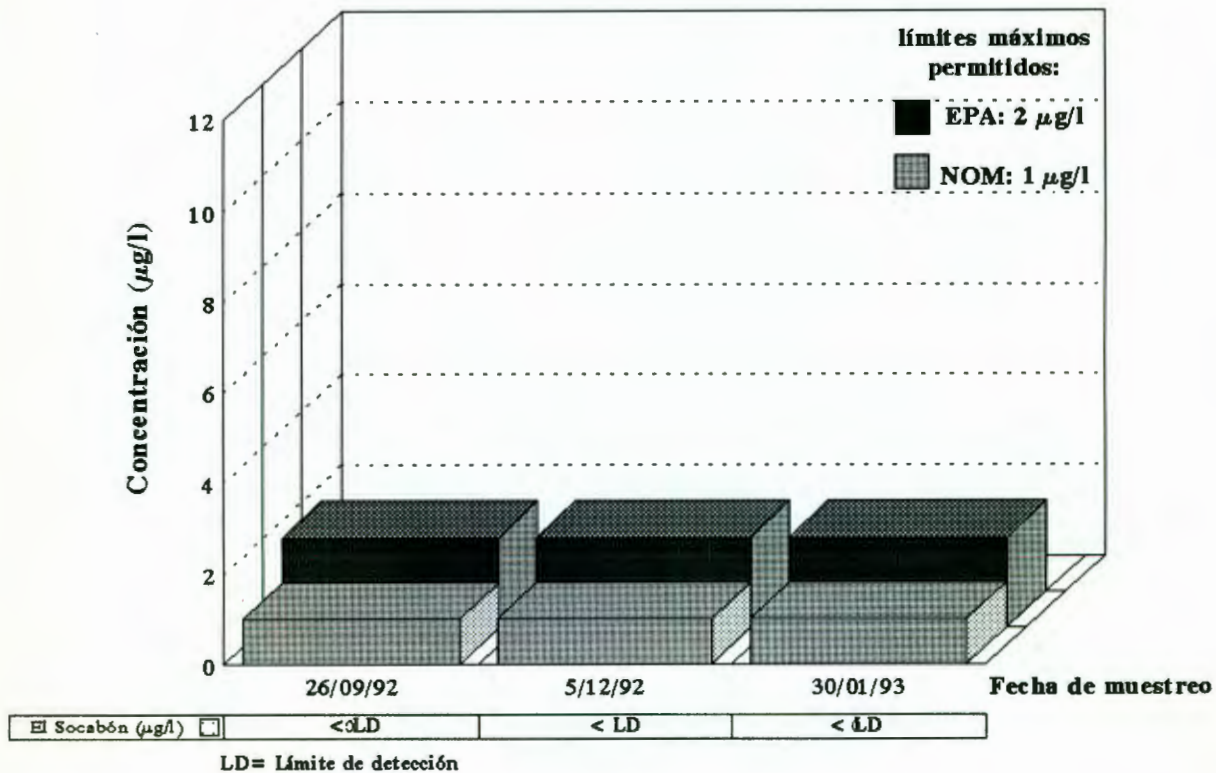
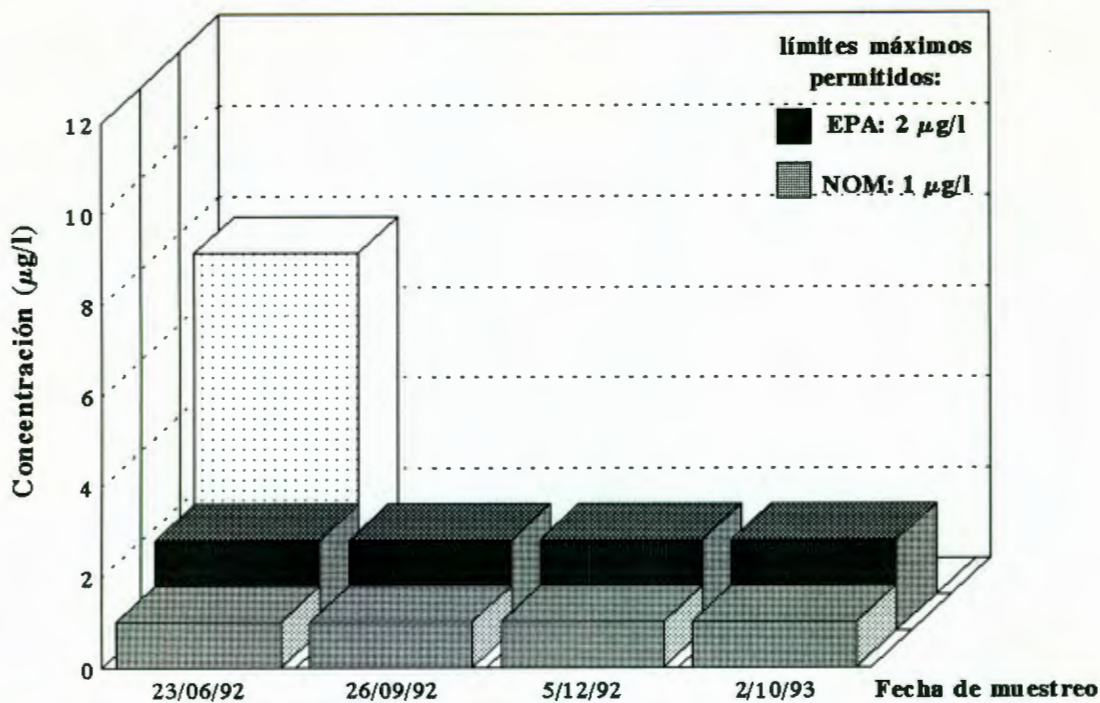
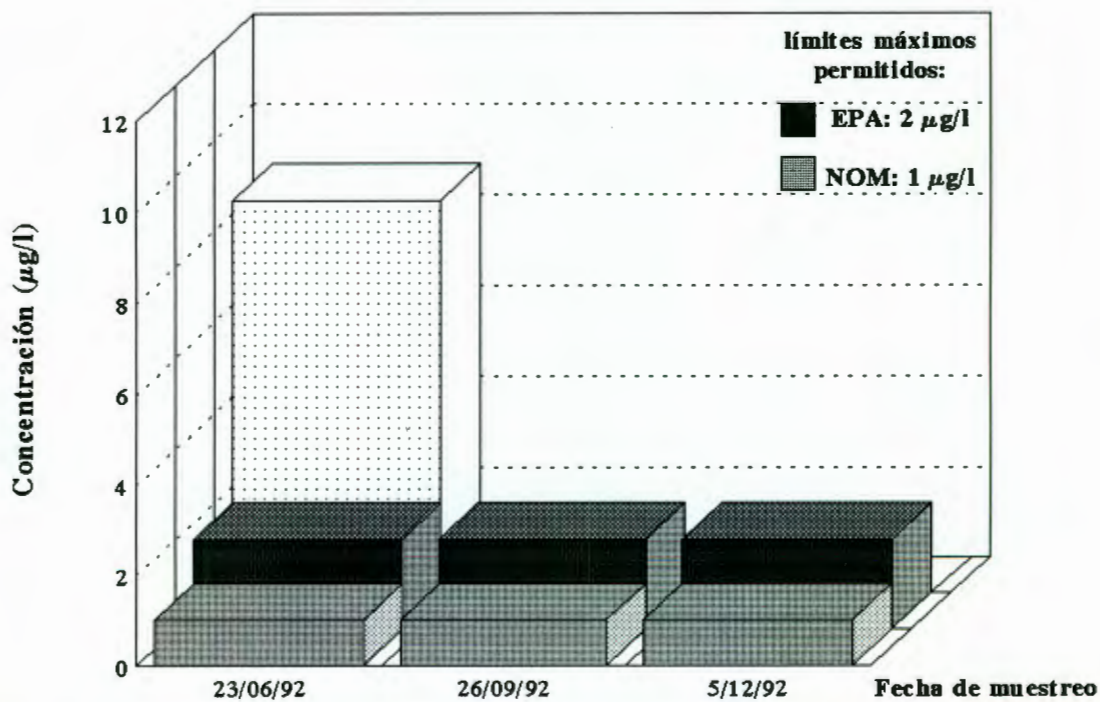


Figura 22. Mercurio en agua, Cadereyta de Montes
El Socabón



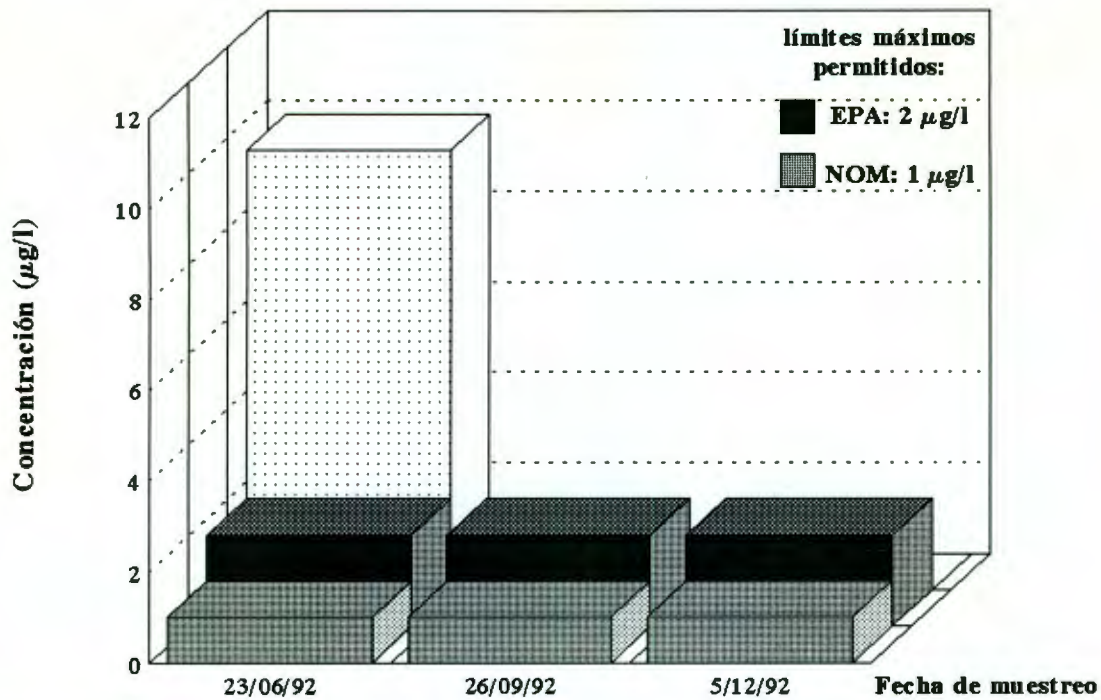
LD= Límite de detección

Figura 23. Mercurio en agua, Cadereyta de Montes
Manantial Maconí



LD= Límite de detección

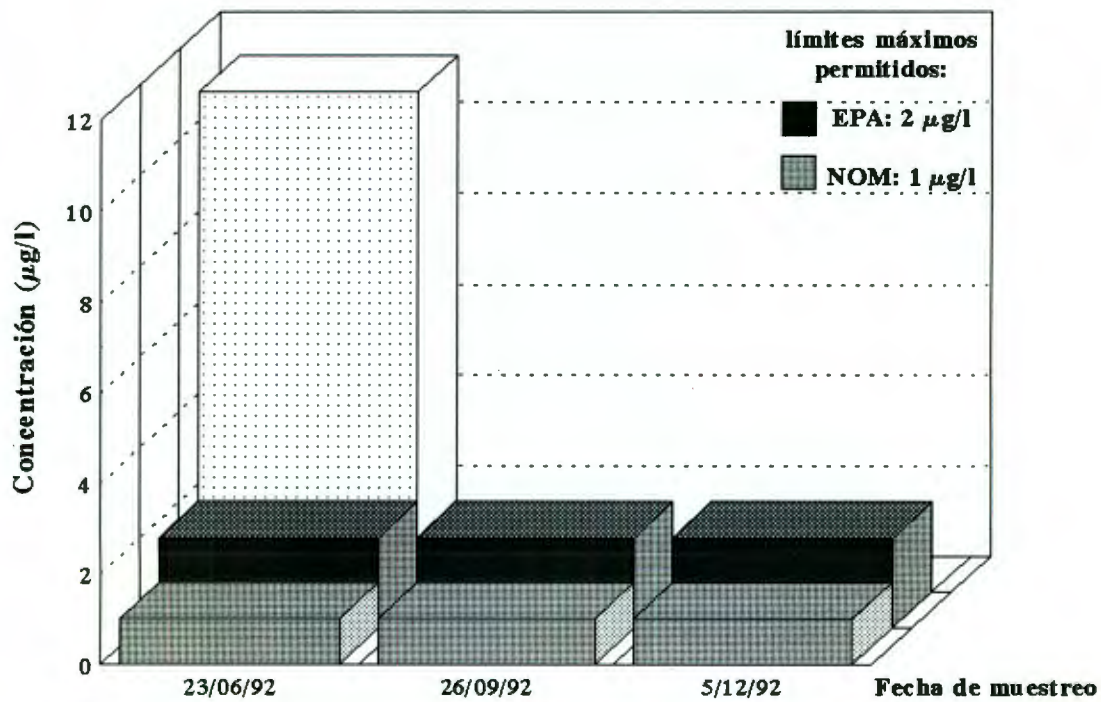
Figura 24. Mercurio en agua, Peñamiller
Manantial "El Mono"
Plazuela



| | | | |
|--------------------------------------|-----|------|------|
| M. "El Carrizal" ($\mu\text{g/l}$) | 9.7 | < LD | < LD |
|--------------------------------------|-----|------|------|

LD= Límite de detección

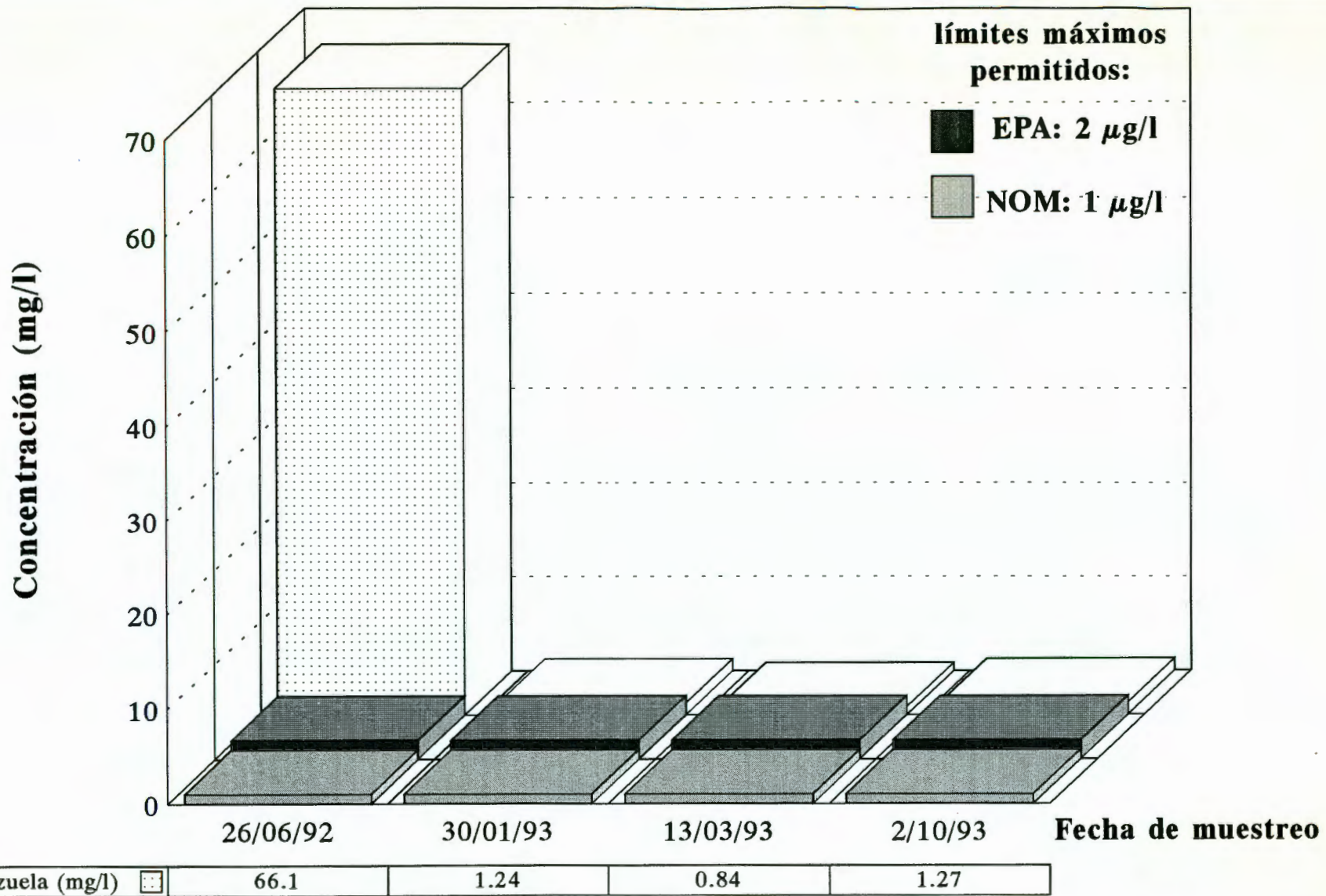
Figura 25. Mercurio en agua, Peñamiller
Manantial "El Carrizal"
Plazuela



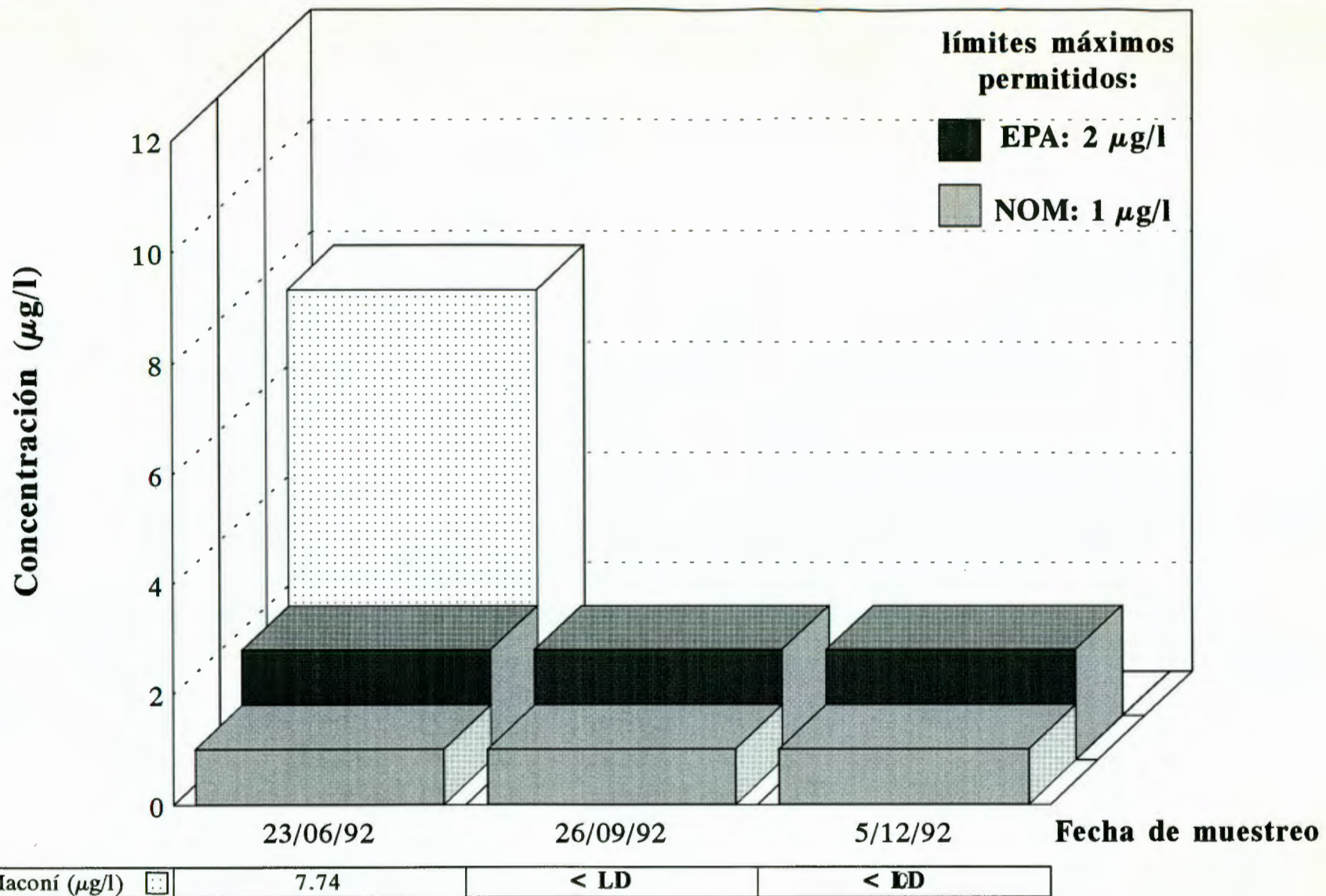
| | | | |
|--------------------------------|-------|------|------|
| Peñamiller ($\mu\text{g/l}$) | 11.04 | < LD | < LD |
|--------------------------------|-------|------|------|

LD= Límite de detección

Figura 26. Mercurio en agua, Peñamiller
Peñamiller, Población

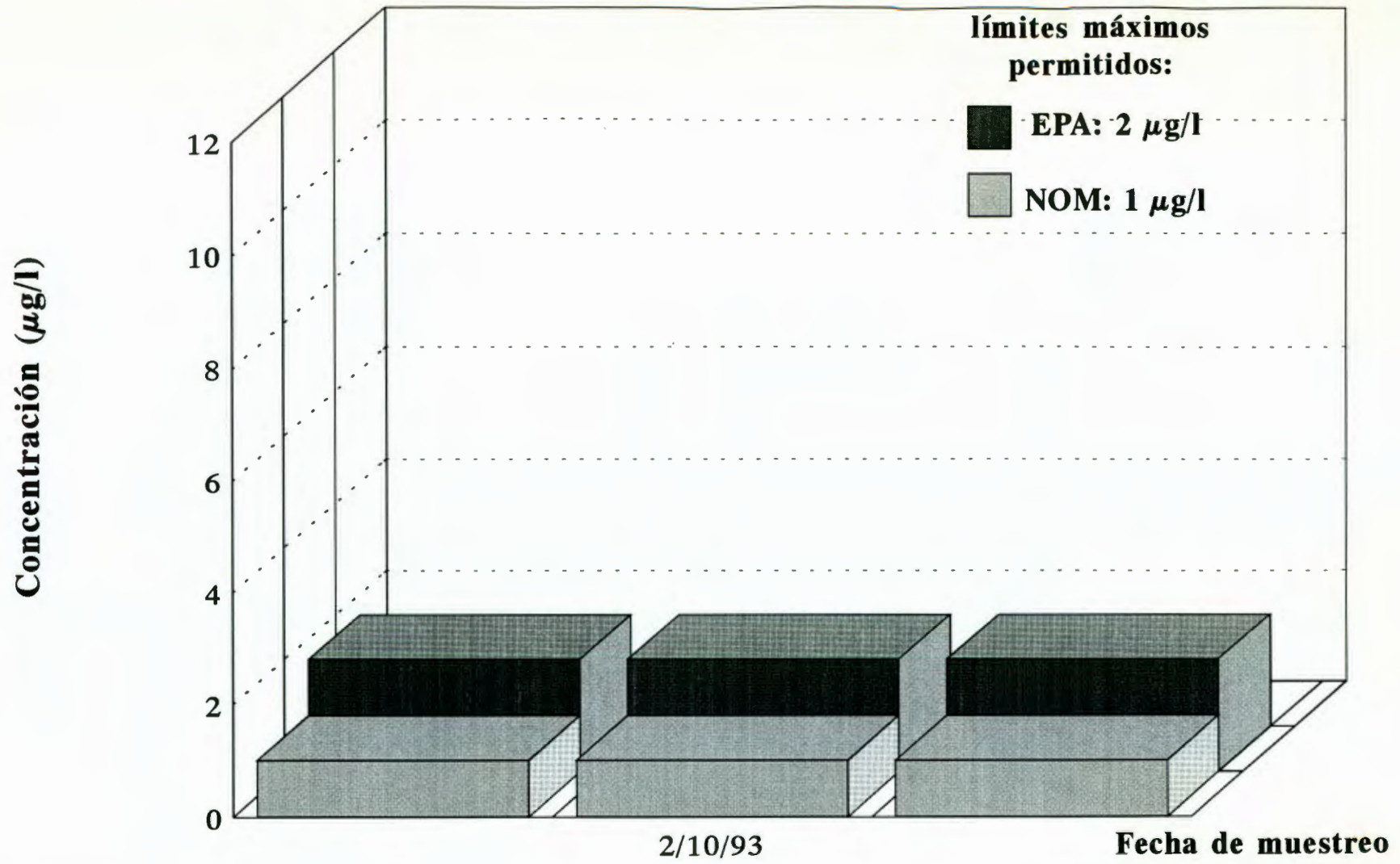


**Figura 27. Mercurio en agua, Peñamiller
Mina de mercurio
Plazuela**



LD= Límite de detección

**Figura 28. Mercurio en agua, Cadereyta de Montes
Arroyo Maconí**

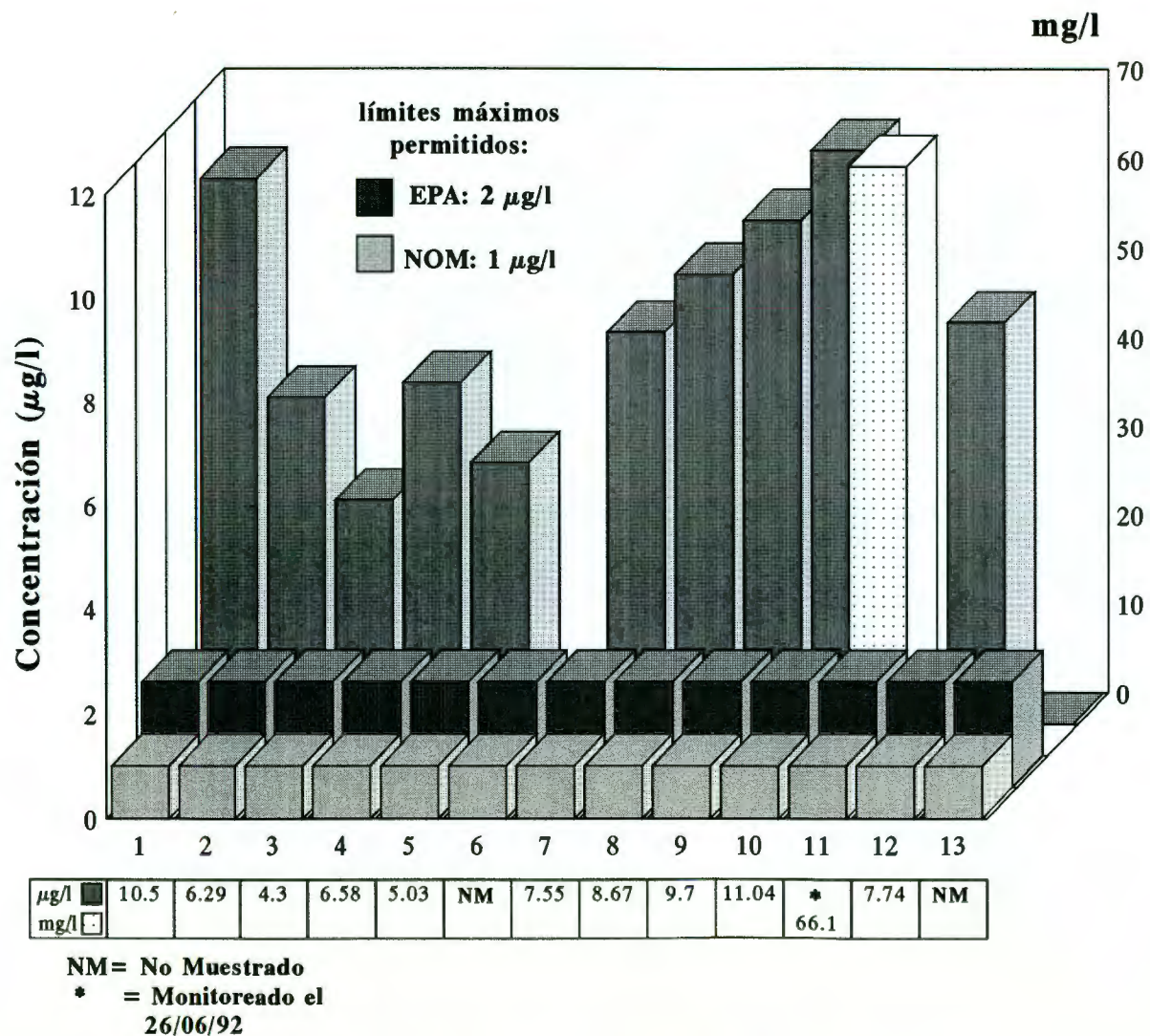


| | |
|-----------------------------------|---------------|
| Arroyo Maconí ($\mu\text{g/l}$) | $< \text{LD}$ |
|-----------------------------------|---------------|

LD= Límite de detección

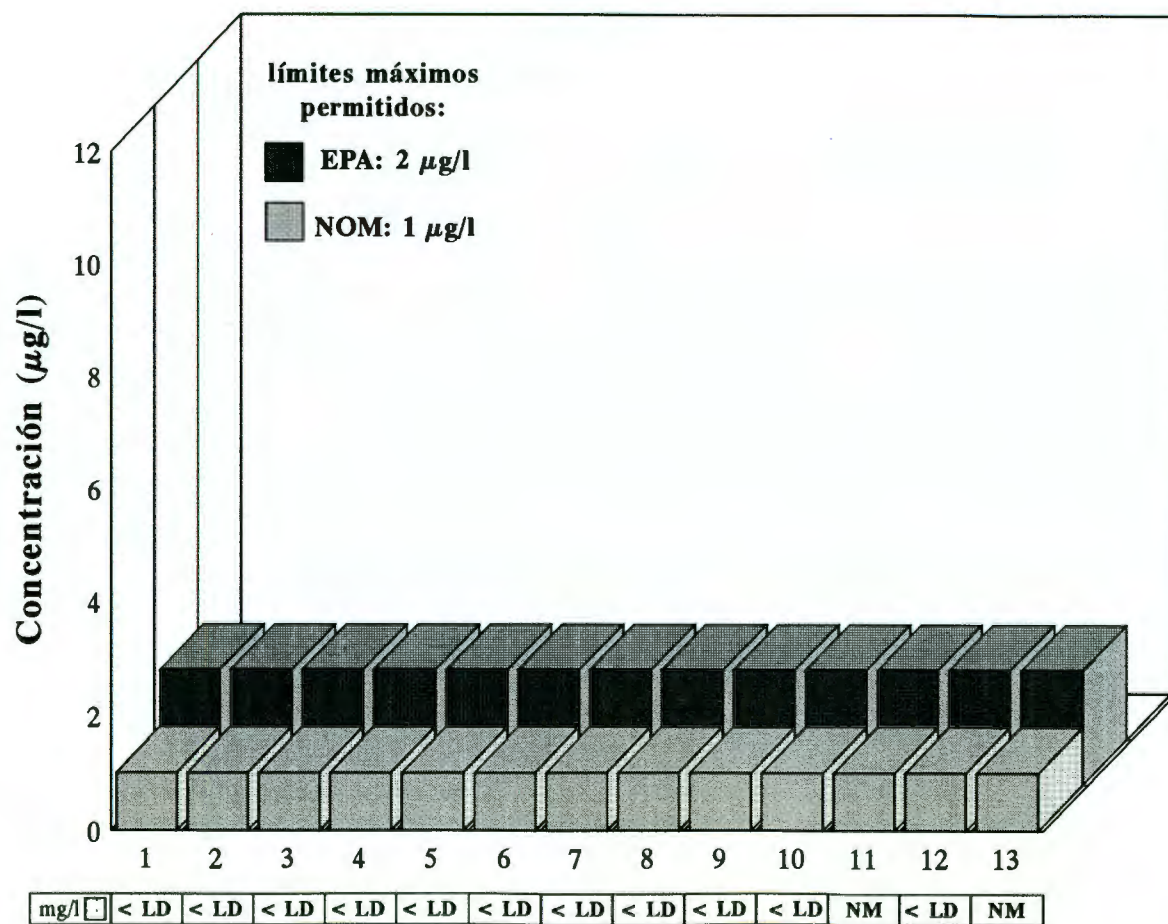
Figura 29. Mercurio en agua, Cadereyta de Montes
 Arroyo Maconí

D. Resultados agrupados por fecha de muestreo



- 1 Tanque Sta. Mónica San Joaquín
- 2 Salida mina Otatal San Joaquín
- 3 Tanque Aguacatillo San Joaquín
- 4 Salida mina Otatal (reja) San Joaquín
- 5 La Mesa, Maconí Cadereyta de Montes
- 6 El Socabón Cadereyta de Montes
- 7 Manantial Maconí Cadereyta de Montes
- 8 Manantial "El Mono" Plazuela, Peñamiller
- 9 Manantial "El Carrizal" Plazuela, Peñamiller
- 10 Peñamiller, Población
- 11 Mina de mercurio Plazuela, Peñamiller
- 12 Arroyo Maconí Cadereyta de Montes
- 13 El Sarro Cadereyta de Montes

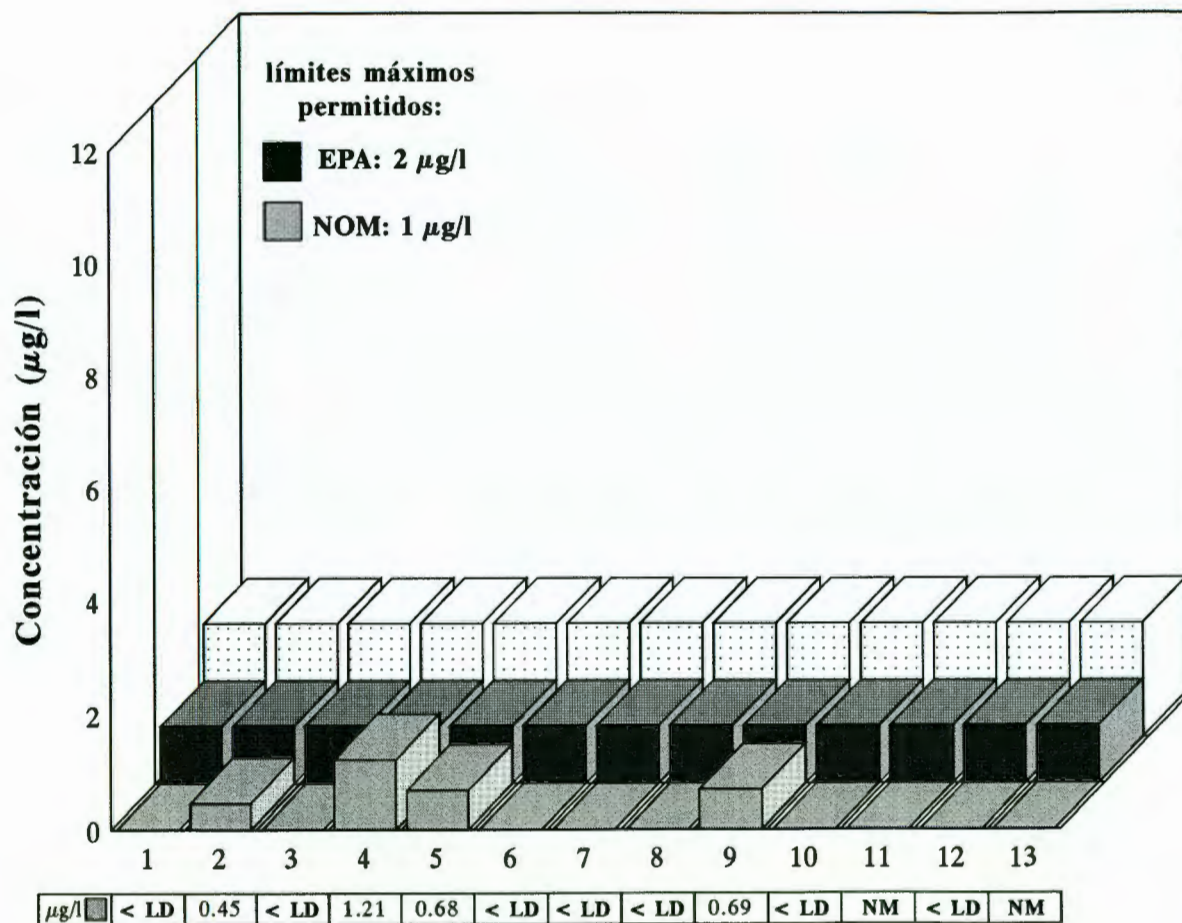
Figura 30. Mercurio en agua, 23/06/92



NM= No Muestrado

- 1 Tanque Sta. Mónica San Joaquín
- 2 Salida mina Otatal San Joaquín
- 3 Tanque Aguacatillo San Joaquín
- 4 Salida mina Otatal (reja) San Joaquín
- 5 La Mesa, Maconí Cadereyta de Montes
- 6 El Socabón Cadereyta de Montes
- 7 Manantial Maconí Cadereyta de Montes
- 8 Manantial "El Mono" Plazuela, Peñamiller
- 9 Manantial "El Carrizal" Plazuela, Peñamiller
- 10 Peñamiller, Población
- 11 Mina de mercurio Plazuela, Peñamiller
- 12 Arroyo Maconí Cadereyta de Montes
- 13 El Sarro Cadereyta de Montes

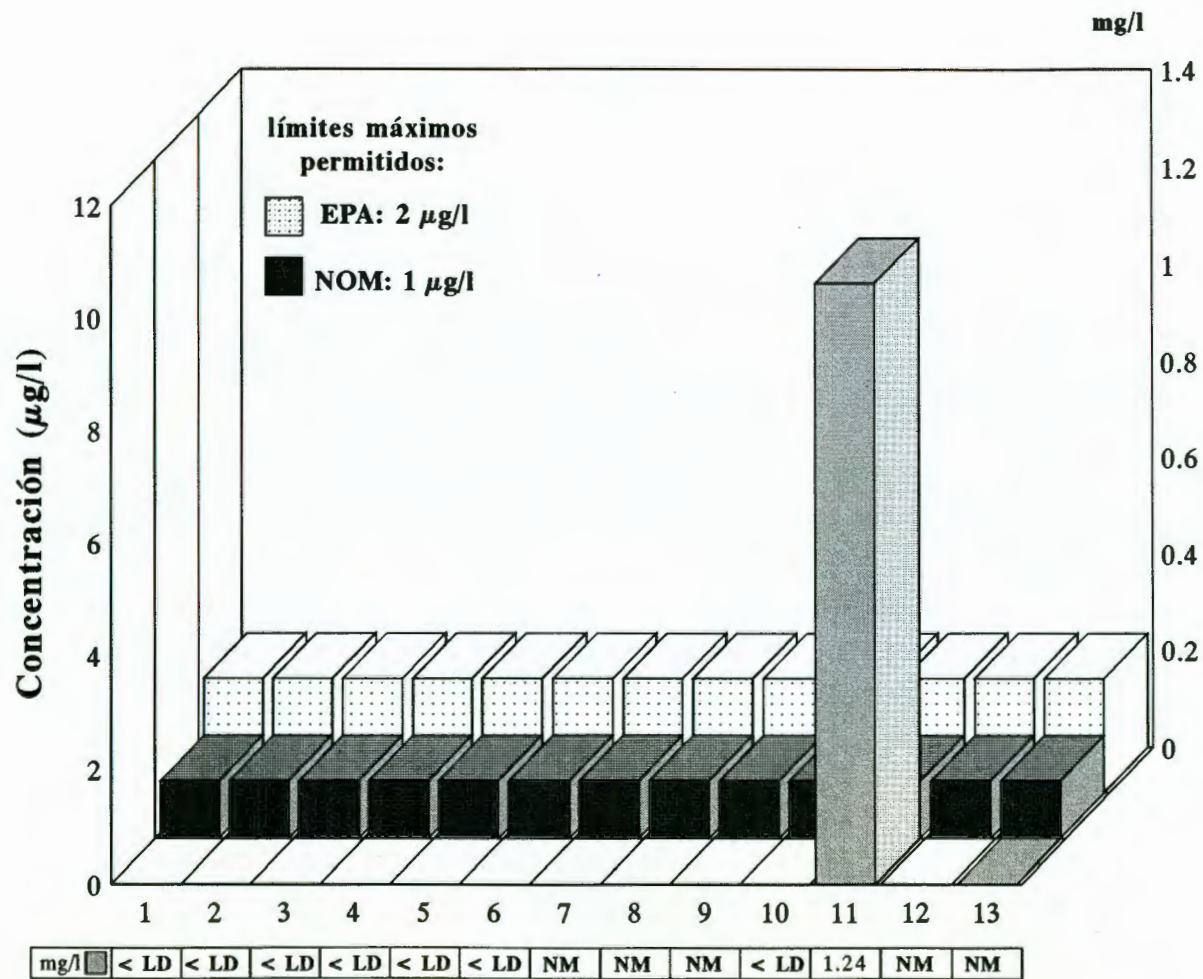
Figura 31. Mercurio en agua, 26/09/92



NM= No Muestrado

- 1 Tanque Sta. Mónica San Joaquín
- 2 Salida mina Otatal San Joaquín
- 3 Tanque Aguacatillo San Joaquín
- 4 Salida mina Otatal (reja) San Joaquín
- 5 La Mesa, Maconí Cadereyta de Montes
- 6 El Socabón Cadereyta de Montes
- 7 Manantial Maconí Cadereyta de Montes
- 8 Manantial "El Mono" Plazuela, Peñamiller
- 9 Manantial "El Carrizal" Plazuela, Peñamiller
- 10 Peñamiller, Población
- 11 Mina de mercurio Plazuela, Peñamiller
- 12 Arroyo Maconí Cadereyta de Montes
- 13 El Sarro Cadereyta de Montes

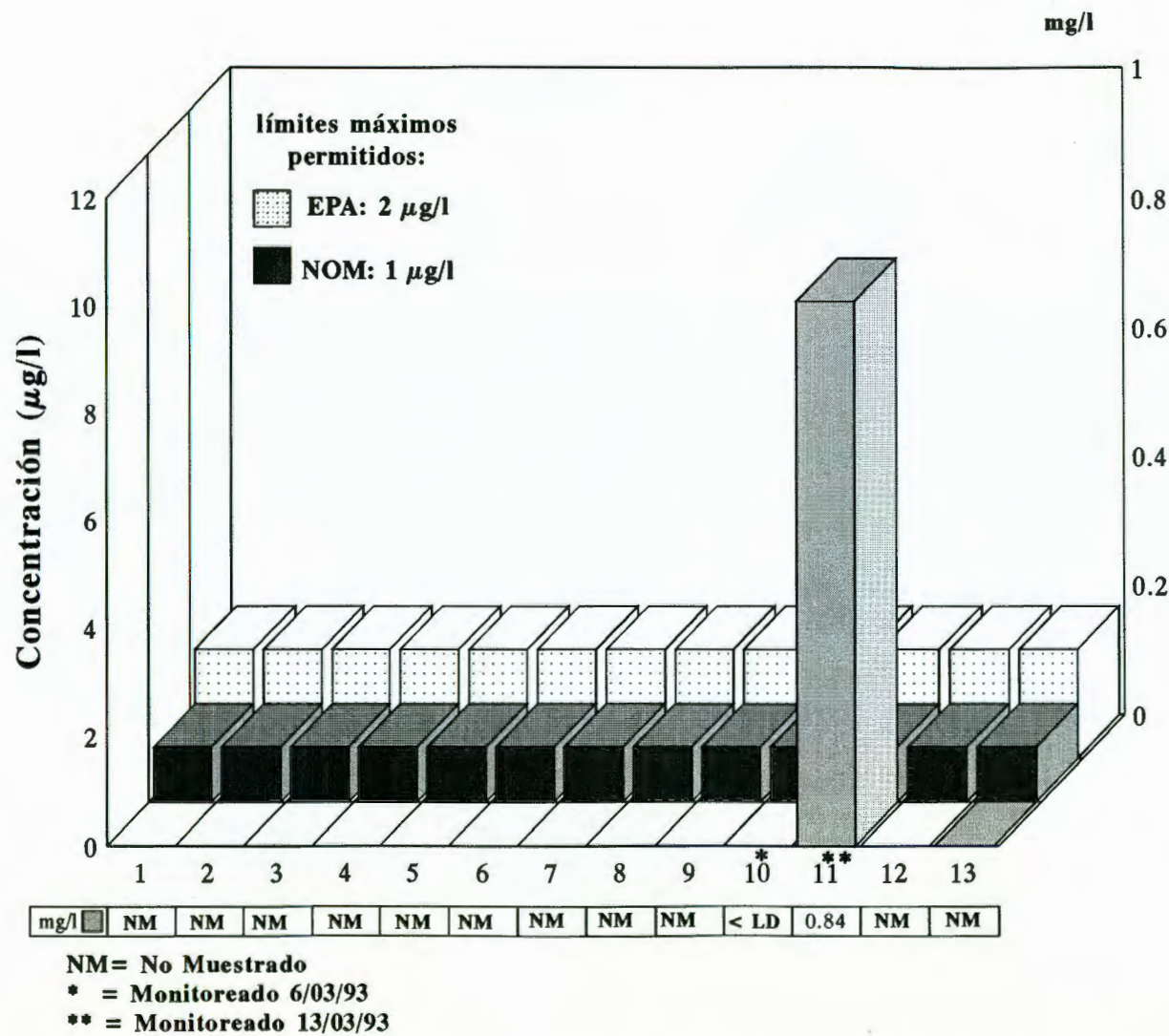
Figura 32. Mercurio en agua, 5/12/92



NM= No Muestrado

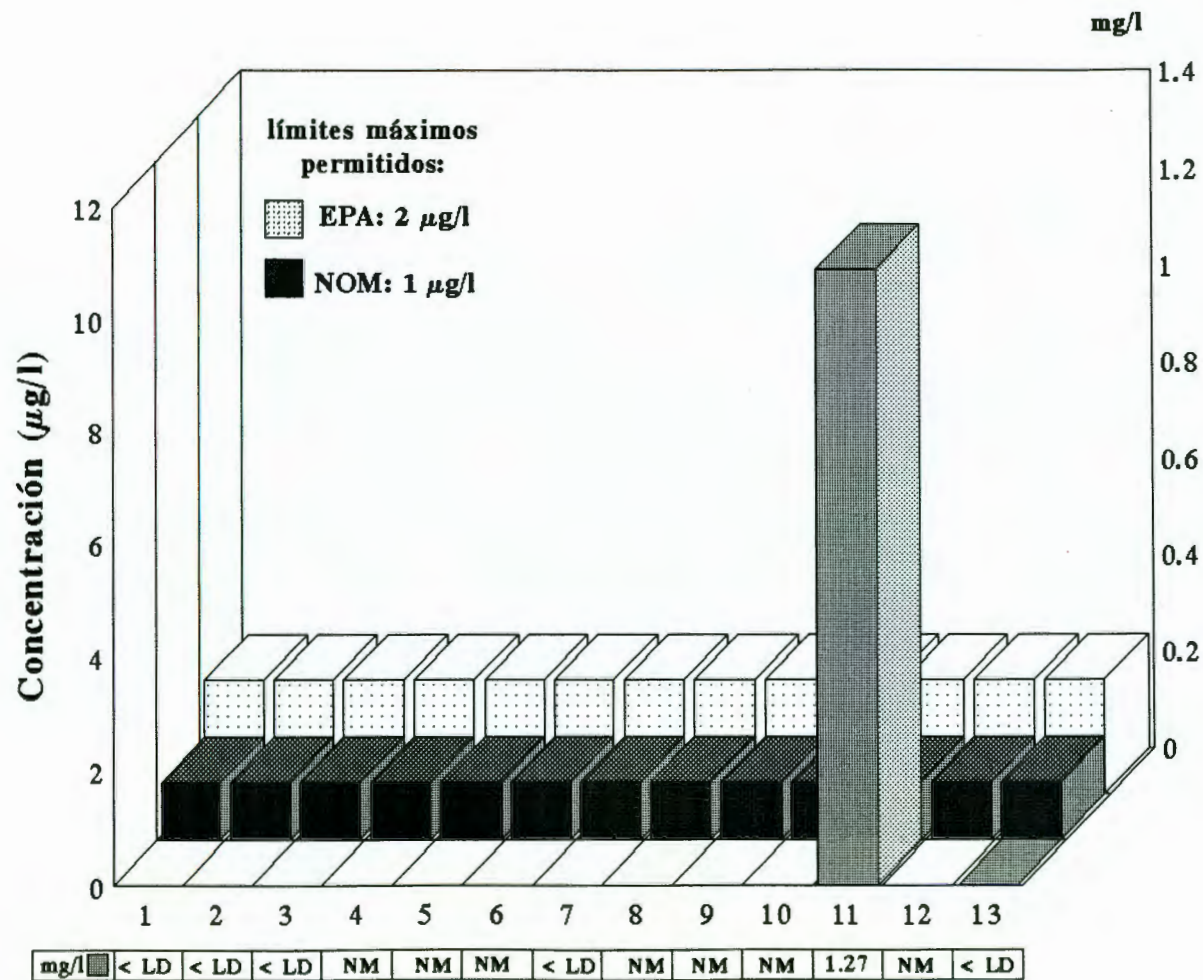
- 1 Tanque Sta. Mónica San Joaquín
- 2 Salida mina Otatal San Joaquín
- 3 Tanque Aguacatillo San Joaquín
- 4 Salida mina Otatal (reja) San Joaquín
- 5 La Mesa, Maconí Cadereyta de Montes
- 6 El Socabón Cadereyta de Montes
- 7 Manantial Maconí Cadereyta de Montes
- 8 Manantial "El Mono" Plazuela, Peñamiller
- 9 Manantial "El Carrizal" Plazuela, Peñamiller
- 10 Peñamiller, Población
- 11 Mina de mercurio Plazuela, Peñamiller
- 12 Arroyo Maconí Cadereyta de Montes
- 13 El Sarro Cadereyta de Montes

Figura 33. Mercurio en agua, 30/01/93



- 1 Tanque Sta. Mónica San Joaquín
- 2 Salida mina Otatal San Joaquín
- 3 Tanque Aguacatillo San Joaquín
- 4 Salida mina Otatal (reja) San Joaquín
- 5 La Mesa, Maconí Cadereyta de Montes
- 6 El Socabón Cadereyta de Montes
- 7 Manantial Maconí Cadereyta de Montes
- 8 Manantial "El Mono" Plazuela, Peñamiller
- 9 Manantial "El Carrizal" Plazuela, Peñamiller
- 10 Peñamiller, Población
- 11 Mina de mercurio Plazuela, Peñamiller
- 12 Arroyo Maconí Cadereyta de Montes
- 13 El Sarro Cadereyta de Montes

Figura 34. Mercurio en agua, 6/03/93 y 13/03/93



- 1 Tanque Sta. Mónica San Joaquín
- 2 Salida mina Otatal San Joaquín
- 3 Tanque Aguacatillo San Joaquín
- 4 Salida mina Otatal (reja) San Joaquín
- 5 La Mesa, Maconí Cadereyta de Montes
- 6 El Socabón Cadereyta de Montes
- 7 Manantial Maconí Cadereyta de Montes
- 8 Manantial "El Mono" Plazuela, Peñamiller
- 9 Manantial "El Carrizal" Plazuela, Peñamiller
- 10 Peñamiller, Población
- 11 Mina de mercurio Plazuela, Peñamiller
- 12 Arroyo Maconí Cadereyta de Montes
- 13 El Sarro Cadereyta de Montes

NM= No Muestrado

Figura 35. Mercurio en agua, 2/10/93

En la figura 36 se puede apreciar una vista general del horno de fabricación rudimentaria para el beneficio de mercurio existente en la comunidad de Plazuela, el cual consiste de una cámara donde se oxidan los minerales de mercurio, como el cinabrio; los vapores resultantes de mercurio son condensados en los tubos externos. El mercurio líquido se recibe en frascos metálicos; puede observarse además que el personal no posee el equipo necesario para su protección.

En la figura 37 se observan también los terreros que son los desechos de la trituración y beneficio de los minerales para la obtención del mercurio, mismos que representan un riesgo por contener aún mercurio y este puede ser arrastrado por el agua pluvial y la erosión misma.

En la figura 38 puede apreciarse la descarga de agua que se extrae del interior de la mina Plazuela, la cual se inunda continuamente por la superficialidad del manto freático.

Por otra parte, en la figura 39 se observa el canal que conduce el agua extraída de la mina y que se hace llegar a los sembradíos de hortalizas y maíz de la comunidad de Plazuela.

En la figura 40 se presenta un aspecto de la entrada a la mina Plazuela, considerada como un punto de riesgo, debido a la falta de equipo de seguridad entre los trabajadores y el agua misma, puesto que se han encontrado los niveles más altos para mercurio total.

En la figura 41 se aprecia el agua que en forma continua se extrae del interior de la mina y se utiliza para riego.

Por último, en la figura 42 se observa uno de los sembradíos de maíz de la comunidad de Plazuela. En muestras de hortalizas se han encontrado niveles superiores a los permitidos por la OMS/FAO (50 µg/Kg).



Figura 36. Horno de beneficio para Hg, en Plazuela, Peñamiller.



Figura 37. Vista general de los terreros de la mina El Socabón, Cadereyta de Montes.



Figura 38. Descarga al canal de riego, Mina Plazuela, Peñamiller.



Figura 39. Canal de riego con agua extraída de la mina Plazuela, Peñamiller.



Figura 40. Aspecto de la entrada a la mina de Plazuela, Peñamiller.



Figura 41. Interior de la mina, donde se aprecia el agua que se bombea hacia el canal de riego, Plazuela, Peñamiller.



Figura 42. Sembradíos de maíz que son irrigados con agua de la mina Plazuela, Peñamiller.

VII. CONCLUSIONES

Por los resultados obtenidos en las muestras de los diferentes puntos estudiados se puede observar que en ocasiones se encontró mercurio en cantidades significativas, esto es, por arriba del límite permitido (1 ppb -NOM-, 2 ppm -OMS-), y en ocasiones no, esto puede ser debido a factores de índole climatológico, como es la precipitación pluvial y el estiaje.

Como puede apreciarse, en once lugares no se detectaron niveles por arriba del límite de detección de mercurio.

En la figura 11, se presentan los resultados de mercurio total en agua para el tanque Santa Mónica de San Joaquín. Fue interesante observar que únicamente en el primer muestreo (Junio 23 de 1992) se encontraron niveles que sobrepasan el límite máximo permitido.

Por otro lado se observa en la figura 12, en la mina Otatal de San Joaquín, en donde el nivel es de 6.29 $\mu\text{g/L}$, en el primer muestreo. En los muestreos subsecuentes los niveles son menor al límite de detección, se observa el mismo comportamiento en las figuras siguientes, para el tanque Aguacatillo, la salida posterior de la Mina Otatal, La Mesa, El Socabón, manantial Maconí, El Mono, El Carrizal y en la Cabecera de Peñamiller, por último el arroyo Maconí.

Como puede observarse, en la figura 21, los niveles más altos se obtuvieron en Plazuela (Peñamiller) en el agua extraída del interior de la mina de mercurio, en niveles que van desde 0.84 hasta 66.1 mg/L; el 26 de junio de 1992 se observó la mayor concentración de mercurio total. En el Socabón, en ninguno de los muestreos se observó fuera del límite máximo permitido.

En el cuadro 14 se presentan los resultados de mercurio en el valle de Querétaro., en los que se observa que ninguno de los puntos sobrepasa el máximo permisible.

En la figura 24 se comparan las concentraciones de mercurio total para todos los puntos de muestreo en el mes de junio de 1992. Todos sobrepasan el límite máximo permitido, sobresalen notablemente en sus niveles el de la mina Plazuela, del municipio de Peñamiller, y por el último el tanque Santa Mónica en San Joaquín.

Para las siguientes épocas de muestreo, únicamente el de la mina de mercurio presenta los niveles más altos. Debido a que los valores que se encuentran por encima del límite permitido constituyen un peligro potencial para la salud pública, y dado que no existió una sistematización para la toma de muestras de acuerdo a la época del año, se recomienda que este estudio sirva como base para uno de mayor amplitud en el cual se tomen muestras en forma periódica en los diferentes puntos y se analicen, mientras al mismo tiempo se recaben datos acerca de los factores climatológicos de las zonas, para así poder realizar un estudio que permita correlacionar la cantidad de mercurio en un punto en particular, con las diferentes épocas del año. Se considera que un factor importante es la época de estiaje, que puede incrementar los niveles de mercurio en el agua de algunas zonas, como lo es la región de San Joaquín y Plazuela, localizadas en la franja minera del estado de Querétaro. En el caso de la mina El Otatal de San Joaquín, que actualmente no opera, se inunda de agua; la cual es utilizada para riego y consumo humano, mezclada además con el agua proveniente de El Sarro, montaña arriba. Otro factor importante es la temperatura de la zona y el pH del agua, que en promedio oscilan entre 19°C y 7.8 unidades, respectivamente; el cinabrio, mineral de sulfuro de mercurio, es un compuesto prácticamente insoluble en estas condiciones, por lo que al pasar y estar en contacto el agua con los lechos mineralizados, en los que se encuentra este material u otro compuesto alotrópico de mercurio, no se solubiliza ni aporta mercurio al agua; sin embargo, el arrastre natural del agua sí puede ser un factor determinante para encontrar este elemento en el agua.

Lo anterior puede explicar el comportamiento del agua en todos los puntos muestreados; pero un caso especial se ubica en la región de plazuela, específicamente en la mina de mercurio, pues en el agua que en forma natural inunda continuamente la parte baja de ésta, se encontraron las concentraciones más elevadas (0.84 a 1.24 mg/l), que si bien no es utilizada para consumo humano, se distribuye hacia los diferentes sembradíos existentes en la comunidad que básicamente se componen de vegetales como acelga, chile, zanahoria, repollo y maíz; y aunado a la cercanía de desechos o terreros, producto del beneficio del mercurio, favorecen la acumulación de este metal en los vegetales que a su vez son consumidos por la población, aportando significativamente mercurio a su dieta en niveles de 260.99 a 1308.28 µg/kg de mercurio total (Hernández , M. A., Bautista, B. P., 1994), niveles muy superiores a los permitidos por la OMS/FAO (50 µg/kg). En el agua de los manantiales de que se abastece la población mediante mangueras de material plástico se observaron niveles desde 0.2 hasta 9.7 ppb.

Comparando con resultados de análisis en zonas en que no se consideran mineras, los niveles obtenidos son menores al límite de detección utilizado; sólo en el caso del manantial Maconí se observa

una concentración 14 veces superior a la permitida para agua de uso y consumo humano, señalando que este manantial se encuentra en la zona minera que formó parte de este estudio.

Es importante hacer notar que debido a la forma rudimentaria con la que se beneficia el mercurio en algunas comunidades se ha alcanzado un impacto en el ambiente natural puesto que las personas que viven de esta práctica no han procurado protegerse ni han cuidado que los desechos sean dispuestos en forma conveniente, de tal modo que los terreros formados por los desechos son una fuente potencial de contaminación, puesto que al ser arrastrados continuamente por las lluvias se van dispersando en los alrededores, logrando infiltrarse al acuífero o alcanzar corrientes como arroyos o ríos y dispersándose, además, por los alrededores.

En general, los resultados obtenidos aportan datos para este parámetro específico de la calidad del agua propia de estas zonas, que se ve sujeta a variaciones por la épocas del año; sin embargo es importante considerar que esta evaluación debe ser continua, para observar el comportamiento del agua en cada uno de los puntos monitoreados, ya que de esta manera se tendrá la certeza de que el agua suministrada en estas zonas esté libre de elementos contaminantes, como el mercurio; determinando, además, las concentraciones de metales como plomo, arsénico, selenio y cromo.

VIII. RECOMENDACIONES

- 1.- Difundir entre los pobladores de las comunidades que aún explotan mercurio en forma rudimentaria, que trabajan con un elemento tóxico y que por lo tanto deben protegerse adecuadamente.
- 2.- Buscar alternativas para que el material depositado en los terreros pueda ser aprovechado al máximo, de manera que lo desechado no represente un riesgo para el medio ambiente.
- 3.- Cuantificar en los puntos de monitoreo, además del mercurio, otros metales como plomo, selenio, arsénico, zinc y cromo, que pueden estar presente por su asociación mineral.
- 4.- Mantener un monitoreo más estrecho en estas comunidades para vigilar que los niveles de mercurio presentes en el agua, no se incrementen.
- 5.- Promover entre la población en general, principalmente en la infantil, una educación ambiental y una cultura del agua, de manera que se tome conciencia de la magnitud del grado de contaminación del medio ambiente y las acciones que se realizan en favor de su conservación.

IX. BIBLIOGRAFIA

Bautista, B. P. y Hernández, L. M.A.,. Presencia de mercurio en alimentos de origen animal y vegetal en algunas comunidades de Cadereyta, Peñamiller y San Joaquín en el Estado de Querétaro. 1995. Facultad de Química. Universidad Autónoma de Querétaro.

Berlin M., *Handbook on the toxicology of metals*, edit. por Fribers L. et al, edit Elsevier/Nort-Holland Biomedical Press, 1979, págs. 504-528.

Concon M. J., *Food toxicology contaminants and additives*, parte B, edit. Marcel Dekker, Inc., New York, USA; 1988, págs.

Connor R., *Metal contamination of food*, edit. Elsevier applied Science, Gran Bretaña, 1991, págs. 1-21, 24-38, 131-140.

Enciclopedia Salvat, Salvat Editores, págs. 557-560.

Falkenmark M., Allard B., *The handbook of enviromental chemistry*, vol. 5 parte edit. por Hutzinger O., Berlín, RFA., 1991, págs. 45-77.

Fergusson J.E., *The heavy metals*, 1a. edic., Pergamon Press, Gran Bretaña, 1989, págs.

INEGI, 1986.

Figuroa N. A., *Curso básico de toxicología ambiental*, recopilación por Albert A. L., Limusa/Noriega, México, D.F., 1990. págs. 123-144.

Interncnional Journal of epidemiology, **19**. No. 4, (1990), 1091-1099.

Kirk-Othmer., *Encyclopedia of chemical technology*, Vol. 15, edit. John Wiley & Sons, New York, USA; 3a. edición, 1978, págs. 166-168

Langenscheidt A. et al; *Minería prehispánica en la sierra de Querétaro*, edit. Secretaría del Patrimonio Nacional, México, D.F., 1970. págs. 40-60.

Manual de operación y técnicas del espectrofotómetro de absorción atómica
Perkin-Elmer.

Nath, M. D., *Mercury in the ecosystem its dispersion and pollution today.*, edit. Trans. Tech Publications Ltd., Netherlands, 1986, págs.

Nishikido N., Satoh Y., Naganuma A., Imura N., *Toxicology Letters*, **40**, (1988), 153-157.

Pereira B. M. E., *Aspectos toxicológicos de agentes químicos de interés para el programa internacional de seguridad de las sustancias químicas*, edit. Nelson/Nefussi, Mecatepec, Méx., 1986, págs. 76-81.

Pourbaix M., et al, *Atlas D'équilibres électrochimiques*, edit. por Gauthier-Villars & Cía., París, Francia, 1963, págs. 421-427.

Taylor, S. L., Scanlan R.A., *Basic simposium series food toxicology (A perspective on the relative risks)*, edit. Marcel Dekker, Inc., New York, USA; 1989, págs. 227-228.

Ullmann, *Encyclopedia of industrial chemistry*, Vol. A16, Rep. Fed. de Alemania, 5a. edición, 1990, págs. 271-284.

Vega G.S., *Toxicología III. Aspectos especiales de la toxicología de algunos contaminantes*, tomo 6. Centro panamericano de ecología humana y salud, OMS, 1985, págs. 76-83.