

## PRESENCIA DEL Hg TOTAL EN UNA RELACIÓN SUELO-PLANTA-ATMÓSFERA AL SUR DE LA SIERRA GORDA DE QUERÉTARO, MÉXICO

<sup>1</sup>Gilberto Hernández-Silva, <sup>2</sup>Rocío García-Martínez,  
<sup>1</sup>Sara Solís-Valdez, <sup>1</sup>Sergio Martínez-Trinidad, <sup>1</sup>Italia Mercado-Sotelo,  
<sup>3</sup>Martha Ramírez-Islas, <sup>4</sup>Péter Scharek, <sup>1</sup>Gregorio Solorio-Munguía  
<sup>1</sup>Centro de Geociencias, Campus UNAM-Juriquilla, Qro., México. <sup>2</sup>Centro de Ciencias de la Atmósfera,  
UNAM. <sup>3</sup>CENICA, Instituto Nacional de Ecología. <sup>4</sup>MAFI-Geological Institute of Hungary. E-mail:  
<sup>1</sup>ghsilva@servidor.unam.mx

### RESUMEN

La región minera de San Joaquín, Querétaro, México, tiene un historial de más de dos mil años de explotación. En ella se identificaron cuatro áreas con contenidos de Hg en suelos por arriba de lo permitido por la NOM y la WHO: Azogues y Ranas-San Joaquín (>300 mg kg<sup>-1</sup>) y Calabacillas-Santa Rita y La Lana (30.1-300 mg kg<sup>-1</sup>). Los suelos de estas áreas proporcionan al maíz (*Zea mays*), cantidades significativas de Hg total a través de mecanismos de traslocación (0.2-8.7 mg kg<sup>-1</sup> en raíces y 0.2-8.2 mg kg<sup>-1</sup> en tallo y hoja); en grano, las cantidades oscilan entre 0.04-0.87 mg kg<sup>-1</sup> (0.5 mg kg<sup>-1</sup> es el máximo permitido). En la fracción insoluble del agua de lluvia, la concentración promedio fue de 67.47 µg L<sup>-1</sup>; en la fracción soluble se tuvo un promedio de 36.49 µg L<sup>-1</sup>. El promedio diario de vapor de Hg fue de 67 ng m<sup>-3</sup> durante los 38 días de lectura, con un intervalo de 40 a 100 ng m<sup>-3</sup>, lo que demuestra una gran diferencia en la cantidad de volatilización del Hg. Los suelos, sedimentos y terreros de cinabrio, constituyen la fuente que provee de Hg al maíz a través de mecanismos de traslocación y material particulado hacia la atmósfera arrastrado por el viento y redepositado a sotavento. Las lecturas que se obtuvieron de vapor de Hg resultaron más altas de lo recomendable. Los resultados obtenidos en el sistema estudiado, denotan concentraciones por arriba del límite permisible. La población de San Joaquín está expuesta a una concentración de mercurio que es variable y por arriba de lo permitido, lo que puede tener serias consecuencias en la salud humana y el posible impacto en el medio ambiente.

**Palabras Clave:** Agua de lluvia, maíz, mercurio, México, Sierra Gorda, suelo, vapor de Hg.

### ABSTRACT

More than two thousand years of historical exploitation dominate the native ore area in San Joaquin, Querétaro. Azogues and Ranas-San Joaquin (>300 mg kg<sup>-1</sup>), as well as Calabacillas-Santa Rita and La Lana (30.1-300 mg kg<sup>-1</sup>) were identified as the most contaminated soil areas with Hg contents above the permissible limits by NOM and WHO. Soils provide maize plant (*Zea mays*) with a significant amount of total mercury through translocation mechanisms (0.2-8.7 mg kg<sup>-1</sup> in roots and 0.2-8.2 mg kg<sup>-1</sup> in stem and leaf); in grain, the mercury amount is between 0.04 to 0.87 mg kg<sup>-1</sup> (0.5 mg kg<sup>-1</sup> is the maximum concentration allowed). In the insoluble fraction of rain water, the average was 67.47 µg L<sup>-1</sup>, and 36.49 µg L<sup>-1</sup> in the soluble fraction. The daily average of Hg vapor was 67 ng m<sup>-3</sup> during 38 days of analysis, with a range of 40 to 100 ng m<sup>-3</sup> showing a high difference on mercury volatilization. Soils, sediments and cinnabar tailings are the sources providing Hg to the plant maize through translocation mechanisms and through particulate material that is carried to the atmosphere by the wind and forward redistributed. The Hg vapor concentrations were above the permissible threshold. This behavior of variables involved in this study shows that San Joaquin's human population is exposed to a Hg concentration that is variable and above the permissible limits, which might pose a high risk for human health and the environment.

**Key Words:** Rainwater, maize plant, mercury, Mexico, Sierra Gorda, Hg vapor.

## INTRODUCCIÓN

**E**l cinabrio (HgS) ha sido explotado desde tiempos prehispánicos, coloniales y hasta tiempos recientes, al sur de la Sierra Gorda de Querétaro. Como prueba de esta actividad minera, las diferentes sociedades involucradas en esta explotación, han dejado un sinnúmero de bocaminas y terreros a la intemperie, que constituyen actualmente una extensa fuente de contaminación para los sistemas terrestres y para la salud pública de la región. También es de tomarse en cuenta que, el mercurio (Hg) persiste en el ambiente y sitios contaminados aún después de decenas, centenas o miles de años aún después de haber cesado su explotación<sup>[1,2]</sup>. A través de hallazgos arqueológicos, se ha podido establecer que, a partir del Siglo III antes de nuestra era, el cinabrio era ya explotado y utilizado por la población prehispánica alrededor de los sitios arqueológicos de Ranas y Toluquilla, las dos ciudades antiguas más emblemáticas de la región<sup>[3]</sup>.

Durante los años cincuenta y sesenta del siglo XX, la región conocida como el Distrito Minero de San Joaquín, llegó a su máxima producción de mercurio<sup>[4]</sup>. El largo historial de explotación del cinabrio le confiere a la región de San Joaquín un alto nivel de contaminación, cuyas máximas concentraciones de mercurio se localizan alrededor de las bocaminas y sus respectivos terreros, extendiendo sus efectos en suelos, sedimentos, aire, agua, biota y el hombre. Debido a un clamor mundial por disminuir el uso del mercurio en la industria y la agricultura por los riesgos que representa a la salud humana y el impacto al medio ambiente, su producción ha disminuido significativamente; en la región de estudio la actividad del mercurio está detenida.

La erosión (hídrica y eólica), lixiviación, oxidación, hidratación, así como las diversas condiciones climáticas, son fenómenos permanentes asociados a procesos naturales. Estos fenómenos actúan sobre los materiales de la corteza terrestre a través del tiempo, modificando y alterando su superficie e impactando su medio ambiente. Como resultado de estos procesos naturales y de la explotación del cinabrio por el hombre durante más de dos mil años, una parte significativa del mercurio, así como de otros cationes igualmente tóxicos (As, Pb, Cd) permanecen aún en el ambiente de la región. El sulfuro de mercurio (HgS) en forma de cinabrio y metacinabrio conforman la mayor proporción de especies de Hg en las menas y en los desechos de las minas del mundo<sup>[5]</sup>. Así mismo, la liberación del mercurio elemental gaseoso desde la superficie terrestre hacia la atmósfera ocurre durante el intemperismo físico y químico de suelos, sedimentos y terreros<sup>[6]</sup>, resultando también en un alta dispersión del elemento en agua, suelos sedimentos y biota en la vecindad de los distritos mineros, pudiendo ser re-depositado en el entorno<sup>[7,8]</sup>. El Hg elemental (Hg<sup>0</sup>) se produce en pequeñas cantidades en los desechos de minas como en Almadén, España<sup>[9]</sup>, Idrija, Eslovenia<sup>[1]</sup> o al sur de la Sierra Gorda, Querétaro<sup>[10]</sup>. La volatilización del Hg<sup>0</sup> a partir del manejo de las minas o emisiones

a través de los terreros, resultan en contaminaciones por Hg a escala regional<sup>[11]</sup>. Los suelos representan una reserva importante de mercurio secundario, cuya especiación está dominada por el Hg(II)<sup>[12]</sup>. Una vez depositado en la superficie de un suelo, el Hg(II) es rápidamente absorbido en primer lugar, por las plantas y la materia orgánica del suelo y, después por los minerales constituyentes del suelo<sup>[13]</sup>.

El mercurio presenta interacciones constantes entre los distintos compartimentos ambientales (atmosférico, terrestre, acuático, biótico), que en ocasiones favorecen su movilización, lo que afecta directamente al ambiente y a la salud de los seres humanos<sup>[14,15]</sup>. Por lo tanto, el hombre puede ser receptor del mercurio mediante la inhalación de partículas del aire, contacto directo o ingestión a través de la acumulación de este elemento en la cadena trófica. Estos mecanismos han operado en tiempos pasados y presentes<sup>[16,17]</sup>.

El objetivo de este trabajo es determinar cómo se ha dispersado el Hg (total) en suelos, sedimentos y terreros, señalando las áreas más contaminadas; asimismo, establecer un vínculo en los contenidos de mercurio total en la relación suelo-maíz-agua de lluvia-vapor de Hg.

## DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

El área de estudio abarca 170 km<sup>2</sup> aproximadamente; está delimitada por el concepto de cuenca hidrográfica y se encuentra integrada por nueve microcuencas que confluyen hacia el río Extóraz (Fig. 1). La Sierra Gorda queretana es parte de la provincia geológica de la Sierra Madre Oriental compuesta por numerosas formaciones marinas mesozoicas deformadas y plegadas durante la orogenia laramídica. La región de estudio está enclavada en la parte centro meridional de la Sierra Gorda. Estructuralmente se caracteriza por pliegues anticlinales y sinclinales NW-SE y por fallamiento normal preferentemente E-W. Su columna litoestratigráfica está representada por varios eventos: a) sedimentos calcáreo-terrágenos de la Formación Trancas del Jurásico; b) las calizas de plataforma de las formaciones El Doctor/El Abra; c) facies equivalentes de cuenca, de las formaciones Tamaulipas/Cuesta del Cura del Cretácico inferior y d) sedimentos calcáreo-terrágenos de las Formaciones Méndez/Soyatal del Cretácico superior. Las formaciones cenozoicas están representadas por pequeños depósitos de conglomerados (Formación El Morro) y por un magmatismo (intrusivos granodioríticos y volcanismo andesítico) más reciente. El magmatismo es el responsable de la mineralización de mercurio en la región, en yacimientos de tipo hidrotermal. La mena de este elemento metálico es el cinabrio, mineral que se aloja en fallas y fracturas formando vetas encajonadas preferentemente en las formaciones carbonatadas del Cretácico inferior. La mineralización de mercurio en la región de estudio está controlada por un factor tectónico-estructural y por un factor geológico-geoquímico de tipo sílice-carbonato<sup>[18]</sup>. Los

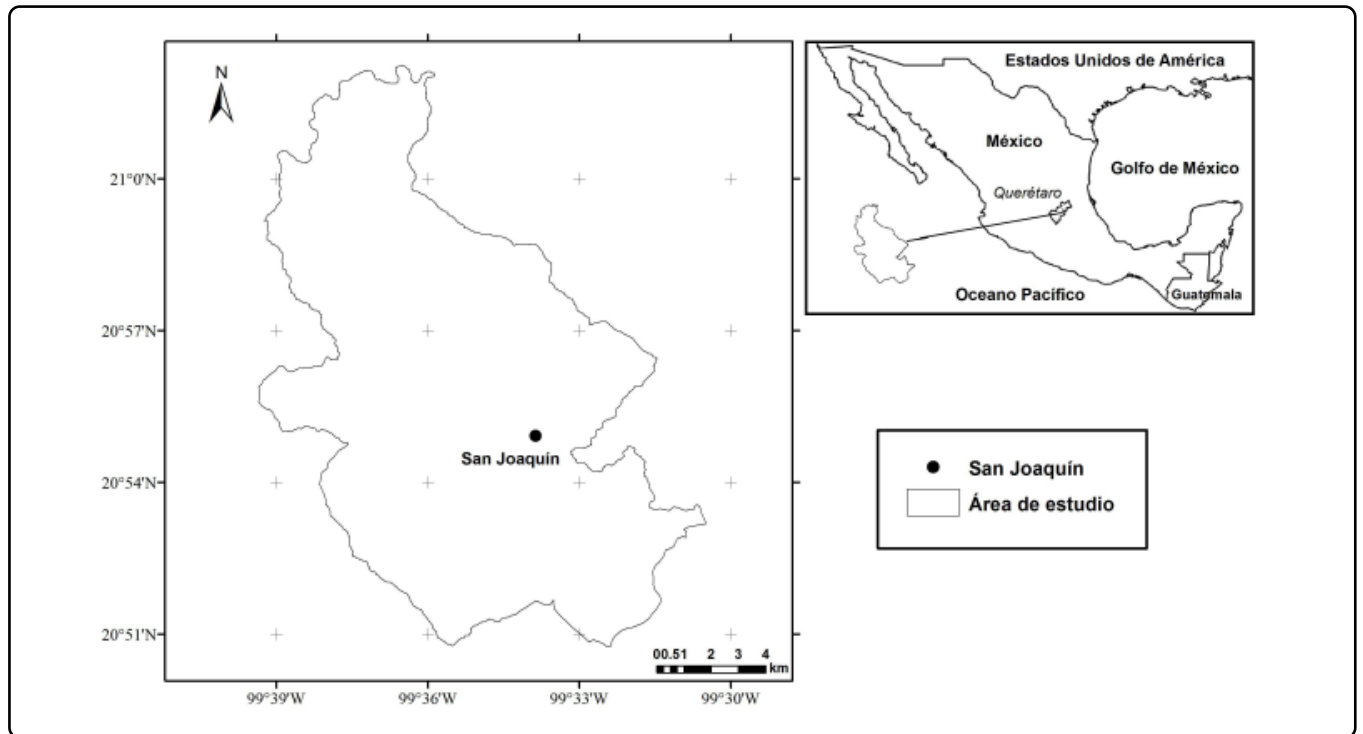


Figura 1. Ubicación del área de estudio.

tipos de mineralización que prevalecen en la región son los depósitos de Hg hidrotermal y los de tipo skarn con depósitos de Zn-Cu-Pb y Ag. La edad de los procesos de mineralización tipo skarn se estima de 43 a 35 millones de años, que a la vez se relacionan con diques de pequeñas dimensiones de cuarzo-monzonitas y dioritas porfiríticas<sup>[19]</sup>.

Un rasgo característico de la región, es el terreno accidentado, de manera que en una distancia de 18 km en línea recta la altitud varía de los 900 a los 3100 m. Existen climas subhúmedos (con precipitaciones de 600-800 mm anuales) y semiáridos (300-500 mm anuales), con temperaturas medias anuales que van de 17 a 23° C y con temperaturas mínimas hasta de -5 °C y máximas de hasta 41° C. Las unidades de suelos representativos son los Regosoles calcáricos, Luvisoles crómicos, Leptosoles y Litosoles. La vegetación predominante en general son diferentes especies de pinos, encinos y bosques de juníferos, bosques de niebla; así como matorrales semidesérticos y matorrales submontanos. La introducción de la actividad agrícola y frutícola en algunas zonas de la región, ha establecido un cambio en la vocación natural de los suelos, que es la forestal, facilitando los procesos de erosión.

## METODOLOGÍA EN LOS COMPARTIMENTOS AMBIENTALES

### Suelos, sedimentos y terreros

El diseño de muestreo se estableció de acuerdo a la matriz tratada. En el caso de los suelos el diseño de muestreo fue estratificado

al azar, categorizando la zona en función del uso del suelo; es decir, suelo agrícola, forestal y con vegetación secundaria, así como características del paisaje: geoforma, geología, ya sea suelo, sedimento o terrero (jale). Los suelos fueron muestreados en sitios de control compuestos a la vez por otras cuatro submuestras a distancias de 50 m formando una cruz y a una profundidad de 25 cm. Los terreros fueron tomados cada 10 m considerando la pendiente. Cada sitio de muestreo representa una muestra compuesta de 5 puntos, con un promedio de 4.0 kg de peso. Las muestras fueron perfectamente mezcladas, homogeneizadas y tamizadas. La mitad de cada muestra fue mantenida a 4° C de temperatura. Se colectó un total de 93 muestras georreferenciadas representativas de los 170 km<sup>2</sup> de la zona de estudio (Fig. 2)<sup>[10]</sup>. La determinación del contenido de mercurio total se realizó en el Instituto Geológico de Hungría, que cuenta con una amplia experiencia en el análisis del mercurio<sup>[20]</sup>. Las muestras no fueron alteradas ni digeridas; para tal efecto, se utilizó la técnica del método directo de un AMA 254 (Advanced Mercury Analyser) utilizando 0.1 g de muestra<sup>[21]</sup>. Para asegurar el control de calidad de los datos y validación del método, se utilizaron diferentes materiales de referencia certificados: MOSTAR (estándar húngaro de sedimentos), cuyo valor recomendado es de 0.2245 mg kg<sup>-1</sup>; material eslovaco de referencia, ISE 982, con valor recomendado de 0.020 mg kg<sup>-1</sup>; WEPAL detector de muestras, ISE 921, con valor recomendado de 1.210 mg kg<sup>-1</sup>. En el análisis del mercurio se alcanzó el 98 % de recuperación. Al mismo tiempo se realizaron dos repeticiones por cada muestra.

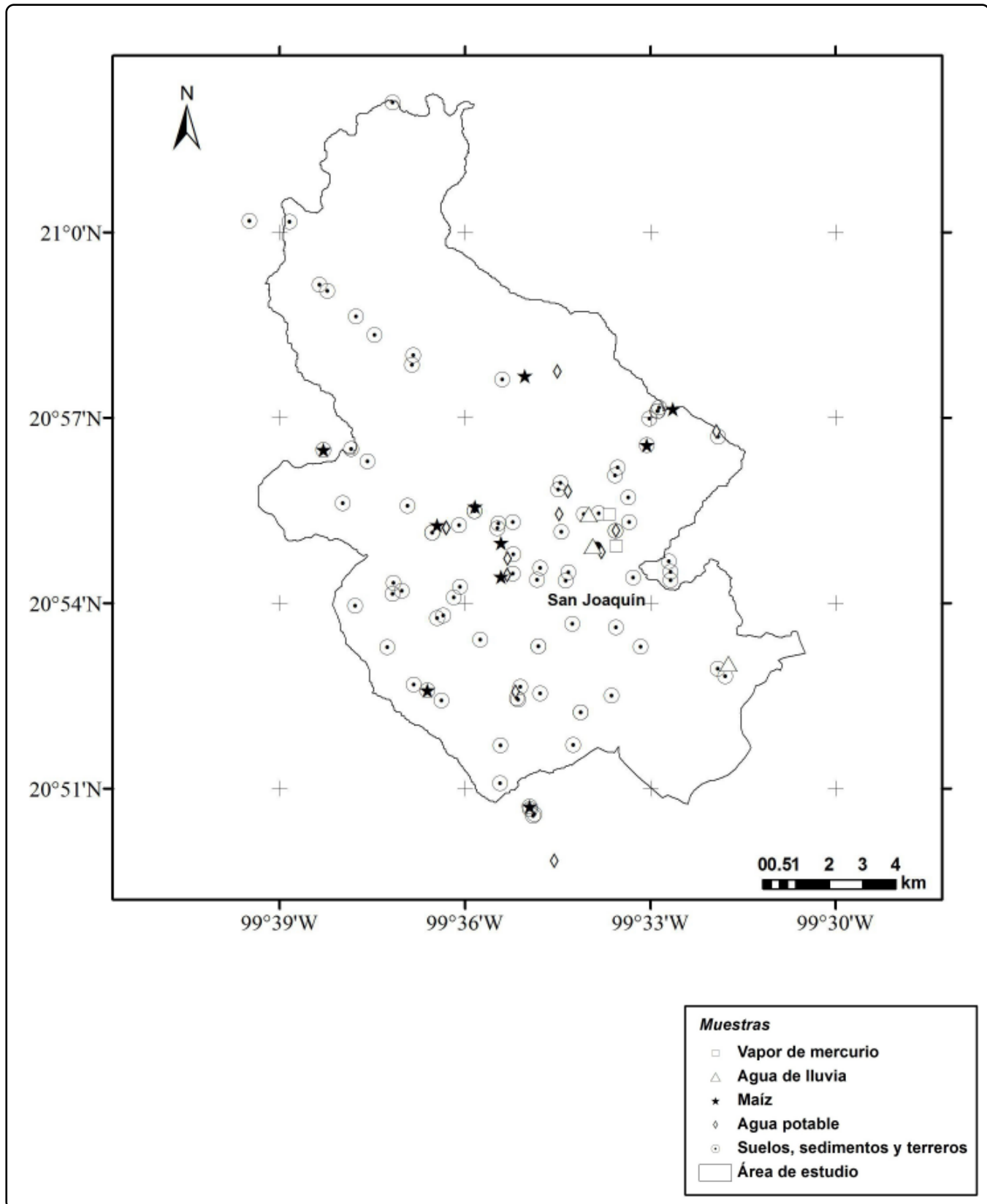


Figura 2. Localización de los sitios de muestreo.

### Planta de maíz

Dentro de las actividades agrícolas de San Joaquín destaca la agricultura de temporal con el maíz como cultivo dominante. El muestreo de estas plantas de temporal no fue al azar (dirigido), localizándose en zonas cercanas a las minas y a los poblados. La colecta se realizó en la época de cosecha (octubre-diciembre del 2007 al 2010). Se analizaron un total de 17 ejemplares. Las plantas de maíz se separaron en raíz, tallo, hoja y grano; obteniendo un total de 17 muestras de raíz, 17 de tallos, 12 de hojas y 17 de granos. Estos materiales se guardaron en bolsas de papel estraza y se trasladaron al laboratorio.

Cada estructura se lavó con  $\text{HNO}_3$  diluido al 10% y se enjuagó con agua desionizada y secada a temperatura ambiente (22-25 °C). El material vegetal se molió en un mortero de ágata y se tamizó hasta alcanzar un tamaño de partícula menor a 0.13 mm. Para la digestión de las muestras, se utilizó un sistema de digestión con microondas CEM MARSX press con controlador de temperatura. Se pesó 0.1 g de muestra y se añadió 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado grado ultrapuro. Al digesto se agregaron dos gotas de HCl concentrado, para después ser llevadas a un volumen de 200 ml con agua ultrapura (con una resistividad de 18.2 M $\Omega$  cm). Las muestras se almacenaron a 4 °C hasta su análisis. La cuantificación del mercurio se realizó a través de un espectrómetro de masas de analizador cuadrupolar con plasma acoplado por inducción (Q-ICPMS) Thermo Series-XII, equipado con una celda de colisión/reacción ( $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$ ) para reducir interferencias espectrales.

### Atmósfera

Para este compartimento se tomaron dos tipos de muestra: vapor de mercurio y agua de lluvia, por lo que se requirió un manejo diferente de los materiales.

### Agua de lluvia

Para el agua de lluvia, se instalaron equipos de colecta de material particulado en tres microcuencas a fin de abarcar la gran variabilidad topográfica, geológica y edáfica. Se realizó un muestreo temporal; el primero en la época de seca fría a partir del 2 de diciembre del 2009 al 28 de febrero del 2010. El segundo período, en la temporada seca caliente del 5 de marzo al 28 de junio del 2010, recolectándose un total de 24 muestras de agua de lluvia que se dividieron en fracción soluble e insoluble para la cuantificación de iones inorgánicos y Hg total. El tipo de muestra fue compuesta, formada por varios eventos de lluvia. Se establecieron tres sitios de monitoreo: uno de los sitios se instaló en la cabecera municipal de San Joaquín y los otros dos en los sitios arqueológicos conocidos como Ranas y Toluquilla. Los tres sitios se encuentran ubicados en microcuencas diferentes. Para verificar la afectación de los flujos de transporte a los depósitos de Hg total superficiales, se aplicó el programa de modelación HYSPLIT, en el que se utilizaron datos archivados en el sistema para hacer un análisis de trayectorias a 500, 2000 y 2500 msnm. El programa HYSPLIT (Hybrid Single-Particle

Lagrangian Integrated Trajectory) es un servicio del Laboratorio de Recursos Atmosféricos de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (National Atmospheric and Oceanic Administration - NOAA) de Estados Unidos. Se utiliza para modelar el transporte de masas de aire; puede estimar la trayectoria progresiva o regresiva de una masa de aire, algo muy útil para efectos de interpretar un evento que afecta la calidad del aire. El análisis de trayectorias regresivas ayuda a determinar los orígenes y fuentes de los contaminantes, mientras que el análisis de trayectorias progresivas ayuda a establecer la dispersión de los contaminantes.

Las muestras de lluvia se filtraron a través de una membrana de policarbonato de 0.4  $\mu\text{m}$  de poro, usando un sistema de filtración magnético (Gelman de 47 mm). El filtrado se acidificó a un pH de 1.8 con  $\text{HNO}_3$  (0.016 N). Por cada recolecta se obtuvo una submuestra de 60 ml y se transfirió a botellas de polietileno de alta densidad, correspondiendo a la fracción soluble. Los residuos que permanecieron retenidos en el filtro (fracción insoluble) se sometieron a digestión ácida, con 15 ml de  $\text{HNO}_3$  3M con un tiempo de digestión de 45 min, en un sistema de digestión con horno de microondas CEM MARSX press. Las muestras digeridas se filtraron y aforaron a 25 ml con agua ultrapura, obteniendo una acidez final del  $\text{HNO}_3$  de 0.45N. Ambas fracciones (solubles e insolubles) se mantuvieron en refrigeración a 4 °C hasta su cuantificación. La cuantificación del mercurio se realizó a través de la técnica de Espectrofotometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES).

### Vapor de Mercurio

Para establecer las concentraciones de mercurio atmosférico (mercurio elemental en fase de vapor), se seleccionaron dos sitios de muestreo. El primero se estableció en un hotel de la cabecera municipal de San Joaquín, que se caracterizó por la toma continua de datos durante 17 días (marzo, 2011). Mientras que el segundo sitio se localizó en la comunidad de Agua de Venado, con un registro de 21 días (abril a mayo del 2011). Los contenidos de mercurio se detectaron en un analizador de vapor de mercurio, equipo TEKRA Model 2537A, facilitado por el Centro de Enseñanza e Investigación Ambiental (CENICA) del Instituto Nacional de Ecología (INE). Este equipo determina ultra trazas de vapor de mercurio *in situ*; se caracteriza por ser un método no invasivo, ya que resulta de una medida directa del flujo que existe entre la superficie terrestre y la atmósfera. Este equipo es capaz de medir con exactitud de manera continua y tiempo real, el mercurio gaseoso total en mínimas concentraciones, con un límite de detección de 0.1  $\text{ng m}^{-3}$ . El aire ingresa por el puerto de entrada; y ahí el vapor de mercurio gaseoso, es atrapado en un cartucho recubierto por oro, que funciona como un adsorbente ultrapuro. El mercurio atrapado es desadsorbido térmicamente y detectado por vapor frío; en realidad, se trata de un espectrofotómetro de fluorescencia atómica. La adaptación de un doble cartucho permite alternar el

muestreo con una desorción, resultando así medidas continuas del vapor de aire. Además, se instaló una estación meteorológica que registró temperatura y humedad del aire, dirección e intensidad del viento, presión barométrica, radiación y temperatura del sustrato; todas estas variables están asociadas al comportamiento del vapor de Hg. Las lecturas del vapor de Hg se dividieron en cuatro períodos: 8:01-12:00, 12:01-16:00, 16:01-20:00 y 20:01-8:00 horas, para tener un registro de la variabilidad diaria.

## MAPEO

Para tener una mejor visión de la dispersión del mercurio sobre la superficie de la zona de estudio se desarrolló un mapa basado en la geoestadística, que estudia las variables numéricas ubicadas en el espacio e identifica la estructura particular de su distribución<sup>[22]</sup>. A los datos se les aplicó una transformación logarítmica debido a la alta variabilidad que presentaron en las concentraciones. El análisis de variación espacial se hizo mediante el variograma experimental y el variograma teórico, para posteriormente hacer la validación de ajuste usando la

validación cruzada<sup>[23]</sup>. Después se utilizó el método kriging para las interpolaciones, ya que este método presentó una mejor representación de la variabilidad espacial de la zona. Para la elaboración del mapa de Hg se utilizaron los programas R versión 2.11.1<sup>[24]</sup> y ArcGIS versión 10. Las concentraciones de Hg de cada sitio muestreado (93) fueron distribuidas espacialmente de 0.5 a 1.0 km de distancia. Este mapa representa concentraciones de Hg total a una profundidad de 0-25 cm, divididas en cuatro intervalos: <3, 3.1-15, 15.1-30, 30.1-300 y >301 (Fig. 3).

## ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los contenidos totales de mercurio se analizaron a partir de una estadística descriptiva, para cada uno de los compartimentos estudiados (suelos, sedimentos, terreros, plantas de maíz, agua de lluvia y vapor de Hg). Este análisis permitió determinar el comportamiento del mercurio en cada componente ambiental, así como detectar los umbrales máximos y mínimos de mercurio. Para determinar la distribución de los datos se utilizaron los histogramas (datos no mostrados). Para explicar el

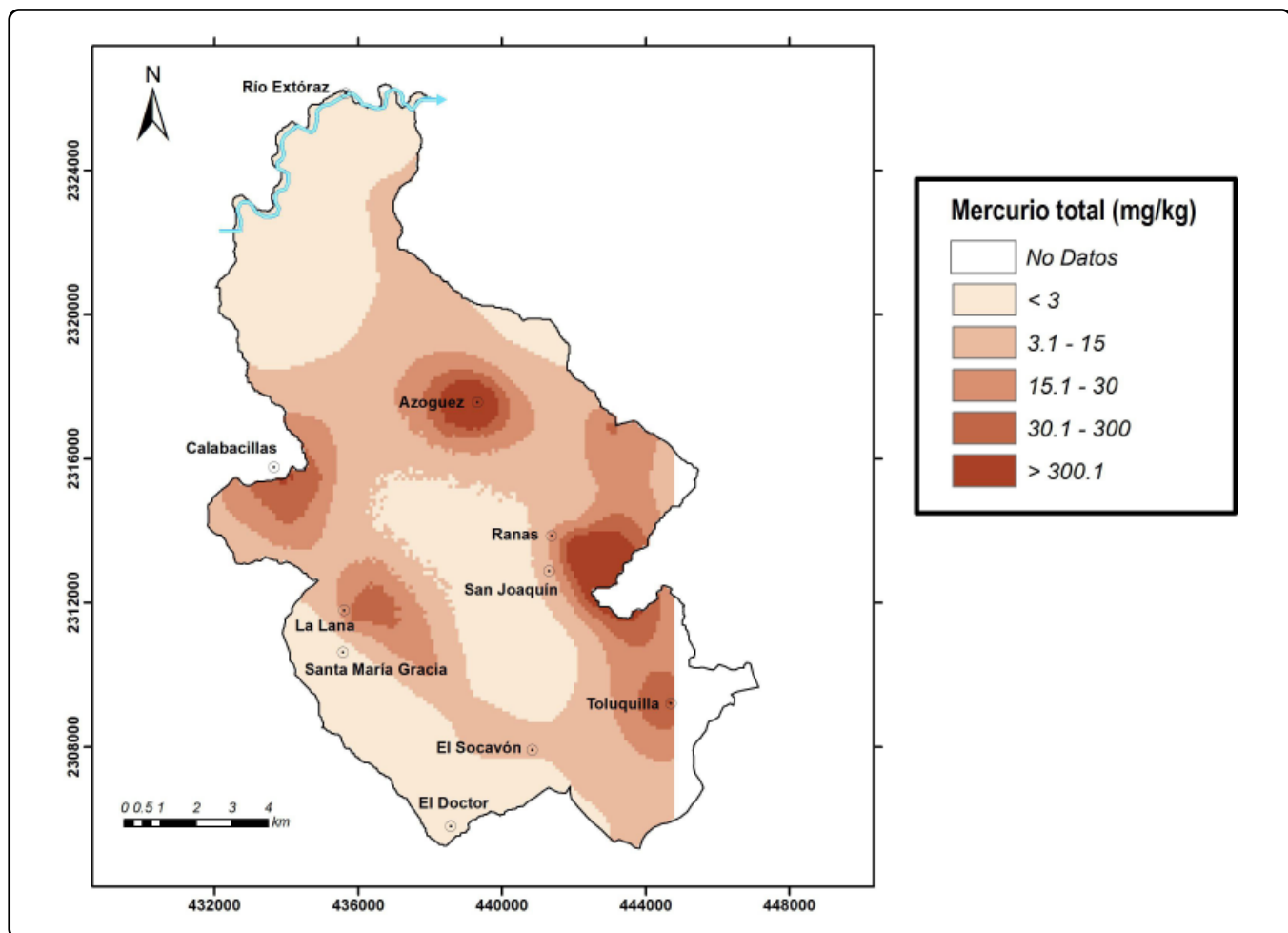


Figura 3. Mapa de dispersión de mercurio en suelos, sedimentos y terreros.

comportamiento de los contenidos de Hg se elaboraron gráficas de barras. Los análisis estadísticos se realizaron con el programa STATISTICA Versión 10.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Mercurio total en suelos, sedimentos y terreros

En la Fig. 3 se muestra la distribución espacial del Hg total en suelos, sedimentos y terreros. Las concentraciones más elevadas ( $>301 \text{ mg kg}^{-1}$ ) se encuentran localizadas en dos áreas que se caracterizan por agrupar un mayor número de bocaminas junto con sus respectivos terreros de origen hidrotermal: Azogues y al Este de Ranas y San Joaquín. Estas dos áreas han sufrido primero, una explotación de baja intensidad en épocas prehispánica y colonial y, después en tiempos recientes, una explotación intensiva (1960-1990). En el segundo orden descendente de concentración de Hg (de  $30.1$  a  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ ) se encuentran la regiones de Calabacillas-Santa Rita y La Lana que abarcan una serie de minas y terreros en su mayoría de explotación reciente; los alrededores del sitio arqueológico de Toluquilla también se incluyen en esta categoría pero con predominancia de explotación prehispánica y posiblemente colonial. El rango de  $15.1$  a  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  se ubica alrededor de las zonas de primer y segundo nivel  $<3$ ,  $3.1$  -  $15$  y  $15.1$  -  $30.0 \text{ mg kg}^{-1}$  y ocupan el resto de la zona de estudio que, de acuerdo a la NOM-127-2004<sup>[25]</sup>, prácticamente no representa riesgo para la salud humana ya que el máximo permitido en suelos agrícolas es de  $25 \text{ mg kg}^{-1}$ .

En primer lugar, las mayores concentraciones de Hg se registraron en los terreros hidrotermales y, puntualmente, en los hornos de beneficio del cinabrio mezclados con suelos (con una media de  $721 \pm 1162$  y una máxima de  $4164 \text{ mg kg}^{-1}$ ), ya que en espacios relativamente cortos se manejaba el mineral y, por destilación, se obtenía el mercurio elemental. En segundo lugar el mercurio domina en la matriz terrero-suelo con concentraciones máximas de  $488 \text{ mg kg}^{-1}$ . En relación a los sedimentos de la red natural de drenaje, los valores encontrados van de medios a bajos, con una media de  $67 \text{ mg kg}^{-1}$  y una máxima de  $687.0 \text{ mg kg}^{-1}$  localizada en los sedimentos del arroyo Azogues, cercano a la mina El Rincón. Los sitios con menores concentraciones de Hg corresponden a lo suelos forestales con una media de  $8.5 \pm 15.5$ , debido a una menor influencia de las actividades mineras. En general, puede observarse que el mercurio tiende a decrecer conforme se alejan de las minas como es el caso del sistema Azogues-Gatos, que al confluir con el río Extóraz aporta mercurio en cantidades muy bajas ( $1.56 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Los terreros ubicados en yacimientos tipo skarn resultaron por definición, con concentraciones muy bajas ( $13.0 \pm 8.2$ , Fig. 4). Al norte de la zona de estudio no existe ningún lugar de muestreo debido a que es un área deshabitada, sin minas ni caminos.

### Mercurio total en maíz

La mayor acumulación del mercurio se concentró en las raíces ( $0.2$ - $8.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y en las hojas ( $0.2$ - $8.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ), seguidas por los tallos ( $0.06$ - $1.0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y granos ( $0.04$ - $0.24 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

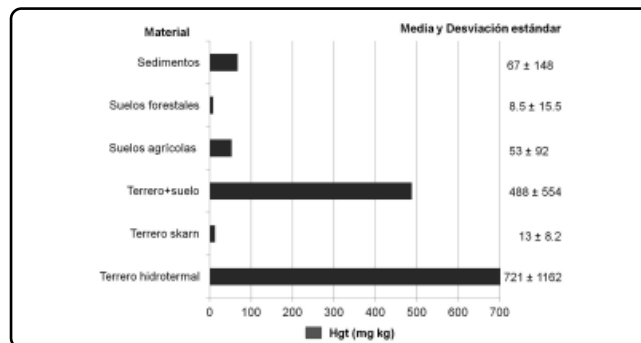


Figura 4. Contenido de mercurio total en suelos, sedimentos y terreros.

Varios autores mencionan que la acumulación de los elementos químicos varía en función de la estructura anatómica de la planta (raíz, tallo, hojas y granos)<sup>[26-28]</sup>. Las plantas asimilan al mercurio orgánico e inorgánico a través de su sistema radicular, que puede transportarse hasta llegar al follaje<sup>[29]</sup>. De acuerdo con la literatura<sup>[28]</sup> se indica que la absorción del mercurio a través de la zona de raíces es proporcional al área expuesta a la concentración y a la especie química disponible en el suelo. Además, la absorción del mercurio también puede realizarse por el follaje, principalmente a través de los estomas y por una mayor superficie de contacto con el mercurio atmosférico; en este trabajo, los rangos de Hg encontrados en las hojas ( $0.2$ - $8.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) es muy parecido al de las raíces ( $0.2$ - $8.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Rea *et al.* (2002) afirman que otro mecanismo de absorción ocurre cuando el mercurio se encuentra en disolución, pudiendo incorporarse al tejido foliar<sup>[27]</sup>. Los contenidos menores de mercurio normalmente se registran en los granos de maíz, ya que al alcanzar éstos su estado de madurez, seleccionan los compuestos requeridos para el llenado del grano en la última etapa del cultivo, por lo que la acumulación del mercurio decrece significativamente<sup>[30]</sup>. En este trabajo los resultados variaron de  $0.07$  a  $0.87 \text{ mg kg}^{-1}$  con una media de  $0.2 \text{ mg kg}^{-1}$  (Fig. 5). La WHO-IPCS<sup>[31]</sup> permite un máximo de  $0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ .

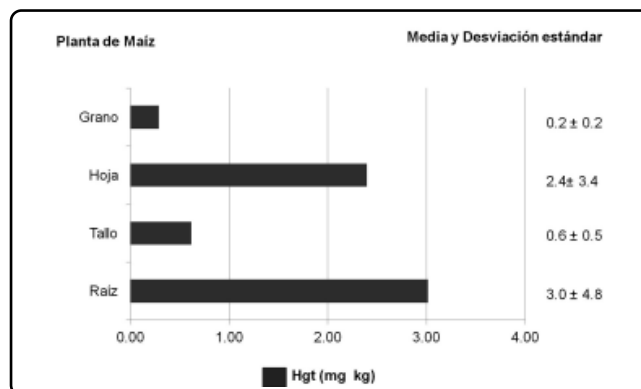


Figura 5. Contenido de mercurio total en las diferentes estructuras del maíz.

La bioacumulación del mercurio en el cultivo de maíz representa su inicio dentro de la cadena alimenticia, en los sistemas terrestres, como resultado del consumo del follaje por el ganado y, de los granos, por el hombre<sup>32</sup>. Por otro lado, otros autores mencionan que la bioacumulación está determinada principalmente por los mecanismos de absorción de cada especie vegetal<sup>[28-33]</sup>. Esto podría explicar por qué en algunos casos la relación de absorción es independiente a la concentración de mercurio en el suelo, ya que no se pudo determinar alguna relación entre el contenido de mercurio del suelo con el de la planta, como lo demuestra la aplicación del análisis estadístico (datos no mostrados). Los contenidos de mercurio total obtenidos en los suelos de San Joaquín sobrepasaron los datos reportados<sup>[34]</sup>, para áreas mineras del cinabrio al noreste de Guizhou, China (0.026-0.56 mg kg<sup>-1</sup>).

### Mercurio total en agua de lluvia

La deposición atmosférica del mercurio puede ocurrir a través de la precipitación (deposición en húmedo) o por deposición en seco<sup>[35]</sup>. Por otro lado, las partículas removidas por el agua de lluvia, son aproximadamente dos veces a las depositadas en seco<sup>[36]</sup>. El cincuenta por ciento de las concentraciones de mercurio soluble van de 2.87 a 60.74 µg L<sup>-1</sup>, presentando un máximo de 165.11 µg L<sup>-1</sup> y un promedio de 36.49 µg L<sup>-1</sup>. Para la fracción insoluble los valores fluctúan entre 6.8 y 114.08 µg L<sup>-1</sup> con una concentración promedio de 67.47 µg L<sup>-1</sup> y un máximo de 236.19 µg L<sup>-1</sup> (Fig. 6). Para las concentraciones de mercurio la fase insoluble sobrepasa con 67.74 µg L<sup>-1</sup> a la fracción soluble con valores de 36.49 µg L<sup>-1</sup>. Lo anterior coincide con lo reportado<sup>[37]</sup>, ya que el mercurio ligado a las partículas atmosféricas, representa arriba del 50% del mercurio total depositado en los filtros y el resto, la parte que permanece disuelta en el agua de lluvia. Esto podría sugerir, que las partículas arrastradas por el viento representan el principal mecanismo de deposición atmosférica del mercurio en el área de estudio. Algunos autores<sup>[37]</sup> han observado un incremento en la concentración de mercurio en las muestras de agua de lluvia, debido a la presencia de partículas de cinabrio, como resultado

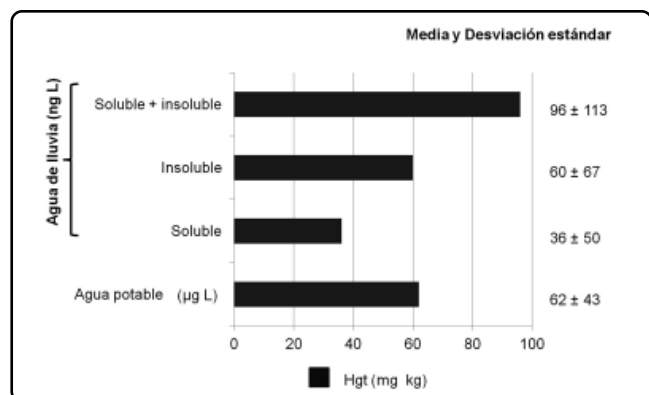


Figura 6. Contenido de mercurio total en agua de lluvia y agua potable de la zona.

de la erosión eólica en regiones que contienen este mineral en su superficie. En el área de estudio la lluvia es neutralizada por componentes como carbonatos, bicarbonatos y amonio<sup>[38]</sup>.

La aplicación del modelo HYSPLIT tuvo como objeto la obtención tanto de trayectorias como de información sobre el transporte de masas de aire y el análisis de los flujos de depósitos del Hg arrastrado por el viento (Fig. 7). Las trayectorias regresivas del viento se ubicaron a 500 metros de altura, indicando que las masas de aire pueden arrastrar partículas enriquecidas en la superficie de suelos, sedimentos y terreros de la región de estudio. No obstante, las partículas (en aerosol) no se distribuyen uniformemente en la atmósfera, tanto espacial como temporalmente. Esto origina diferencias en la deposición de mercurio, lo que podría explicar las variaciones en la concentración del elemento en cada evento de lluvia.

Las actividades mineras actuales y/o pasadas en la zona de estudio, así como las condiciones meteorológicas y orográficas de la región, influyen en el transporte del mercurio en la atmósfera ya sea como mineral o compuesto, contribuyendo en la existencia y persistencia de este elemento. Con base en las trayectorias obtenidas se observa que, la distribución espacial del mercurio está influenciada por la acción del flujo de masas de aire y éstas son aleatorias en relación con la altura de los vientos y la topografía de la zona. Además, este comportamiento puede atribuirse a una mayor influencia en los procesos de adsorción durante la formación de nubes (núcleos de condensación) o en el arrastre de partículas atmosféricas que, al precipitarse en el agua de lluvia, se llevan a cabo procesos de disolución, de acuerdo con lo reportado<sup>[37]</sup>.

### Vapor de mercurio

El mercurio elemental gaseoso es la principal forma de mercurio químico liberado a la atmósfera, que se caracteriza por ser muy estable y tener una baja solubilidad en el agua. Este tipo de mercurio se volatiliza a temperatura ambiente y es relativamente inerte a reacciones químicas con otros componentes atmosféricos. Su tiempo de residencia es de aproximadamente un año; una vez que el mercurio es liberado a la atmósfera, éste puede ser dispersado o transportado a grandes distancias, antes de ser redepositado nuevamente en la superficie del suelo<sup>[39]</sup>.

Las reacciones químicas y el fraccionamiento del mercurio en fases acuosa y gaseosa, parecen determinar el tiempo de residencia en la atmósfera y su deposición en varias latitudes<sup>[40]</sup>. Por otro lado, Kocman *et al.* (2011)<sup>[37]</sup>, mencionan que la distribución espacial del mercurio depende de la temperatura y de la dirección y velocidad del viento (dirección y velocidad). Boening<sup>[41]</sup>, afirma que las variables ambientales tales como el pH, potencial redox, composición química del agua, tipo de suelos, así como la geología pueden afectar la absorción del mercurio.



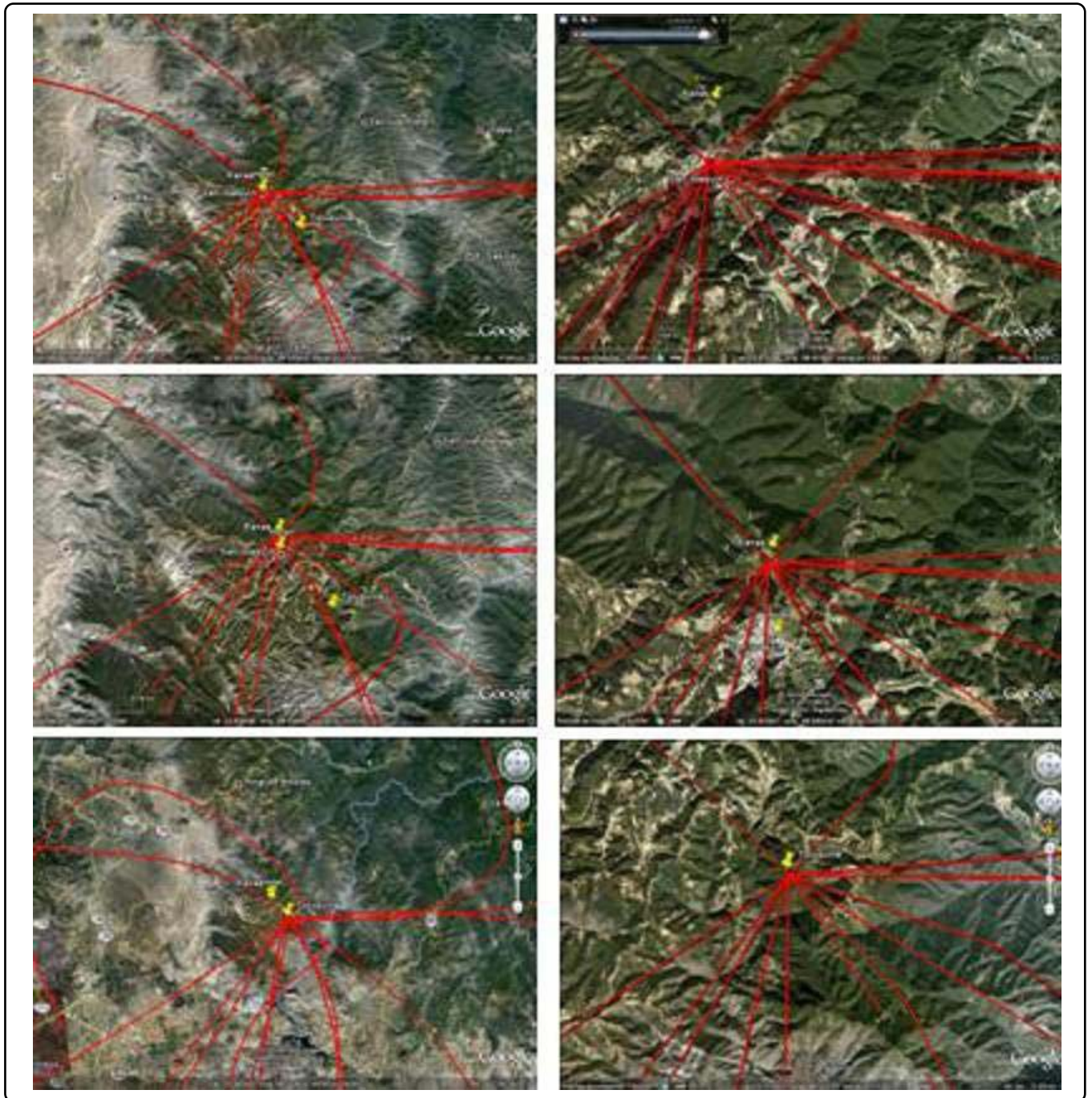


Figura 7. Trayectorias regresivas a 500 m en los tres sitios de monitoreo.

El mercurio gaseoso total del aire se presenta en la Tabla I. El promedio diario fue de  $67 \text{ ng m}^{-3}$  durante los 38 días de lectura, determinándose un rango que va de 40 a  $100 \text{ ng m}^{-3}$ . Si se comparan estas concentraciones con las reportadas<sup>[40]</sup> en áreas remotas, donde hubo concentraciones entre 2 y  $3 \text{ ng m}^{-3}$  durante el invierno, es posible observar la gran diferencia en la cantidad de volatilización del Hg que existe dentro del área de estudio. WHO-IPCS31, sugiere que los niveles de mercurio en el aire

deben estar en el rango de  $2\text{-}10 \text{ ng m}^{-3}$ . La Tabla I indica que, excepto las lecturas mínimas, el resto se encuentra por encima de los rangos mínimos sugeridos como aceptables, llegando a un máximo de  $416.0 \text{ ng m}^{-3}$ . Este comportamiento puede indicar en alguna forma que los habitantes de San Joaquín están expuestos a respirar mercurio, lo que puede tener serias consecuencias sobre la salud.

Horario (horas)	N	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Máximo	Mediana
8:01-12:00	1796	43.1	29.3	3.9	196	38.8
12:01-16:00	1536	45.8	29.1	6.5	416	43.1
16:01-20:00	1775	59.0	44.4	6.1	274	48.6
20:01-8:00	5320	82.5	72.4	8.0	264	49.5

Tabla I. Estadística descriptiva del contenido de vapor de mercurio en ng m<sup>-3</sup>.

Si se comparan estos resultados con las concentraciones reportadas en la región minera de cinabrio de Idrija, Eslovenia (<10 ng m<sup>-3</sup>) y con las de Guizhou (17.8 ng m<sup>-3</sup>), las de San Joaquín (22 ng m<sup>-3</sup>) resultan mayores. Aunque estos valores son sensiblemente menores a los reportados para áreas destinadas a la fundición del cinabrio y producción de mercurio, que alcanzaron concentraciones de 1101 a 14000 ng m<sup>-3</sup> [42,43].

## CONCLUSIONES

Como consecuencia de más de dos mil años de explotación del cinabrio y el abandono de múltiples terreros a cielo abierto en la región de San Joaquín, se tiene lo siguiente:

Los mayores niveles de Hg total en suelos, sedimentos y terreros (>300 mg kg<sup>-1</sup>) se agrupan en áreas con una mayor concentración de minas de origen hidrotermal: Azogues y al Este de Ranas y San Joaquín, regiones que constituyen un riesgo para la salud humana. En segundo lugar se encuentran las regiones de Calabacillas-Santa Rita y La Lana (de 30.1 a 300 mg kg<sup>-1</sup>) que abarcan una serie de minas y terreros en su mayoría de explotación reciente. La geología, dominada por rocas carbonatadas y una presencia importante de CO<sub>3</sub> y HCO<sub>3</sub> en los suelos son causa, en buena medida, de la inmovilización del Hg.

Los resultados muestran que las raíces, junto con el tallo y las hojas, son las estructuras más susceptibles a la acumulación del mercurio. El mecanismo de acumulación de mercurio en los vegetales se conoce a través de dos fuentes: absorbido a partir de la atmósfera, mediante procesos de intercambio gaseoso en la superficie de la hoja; o bien, tomando del suelo el mercurio disponible, en la forma soluble e intercambiable. Las plantas muestran gran capacidad para acumular mercurio en las partes aéreas, así como para absorber y traslocar el elemento en suelos con altos contenidos de mercurio<sup>28</sup>. La presencia del Hg en el grano, rebasa los niveles que indican las normas establecidas por la WHO-IPCS<sup>31</sup>.

Las concentraciones altas de Hg total atmosférico provienen de los terreros y/o jales de minas expuestas a cielo abierto, que son arrastradas por la acción de flujos de masas de aire como se pudo observar en el Modelo HYSPLIT. Las actividades mineras actuales y/o pasadas en la zona de estudio, así como las condiciones meteorológicas y orográficas de la región, influyen

en el transporte del mercurio en la atmósfera ya sea como mineral o compuesto, contribuyendo en la existencia y persistencia de este metal en el ambiente.

En cuanto al vapor de Hg, es posible observar la gran diferencia en la cantidad de volatilización del Hg que existe dentro de la zona de estudio, si se compara con áreas remotas donde prácticamente no existe el Hg en esta forma. Este comportamiento indica que la población de San Joaquín estaría expuesta a una concentración variable y por arriba de lo permitido de mercurio atmosférico, lo que tendría serias consecuencias para la salud y el medio ambiente.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la Universidad Nacional Autónoma de México, a través del proyecto PAPIIT clave IN114910. A la M. en C. Ofelia Pérez Arvizu del Centro de Geociencias por el trabajo técnico en la determinación de mercurio en muestras de plantas.

## REFERENCIAS

1. Parsons, M. & Percival, J. In: Mercury sources, measurements, cycles and effects (ed. Parsons, M.B. & Percival, J.B.) 1-20 (Association of Canada; Short Course Series 34, 2005).
2. García-Sánchez, A., Murciego, A., Álvarez-Ayuso, E., Santa Regina, I. & Rodríguez-González, M.A. Mercury in soils and plants in an abandoned cinnabar mining area (SW Spain). *Journal of Hazardous Materials* **168**, 1319-1324 (2009).
3. Herrera-Muñoz, A. Minería del cinabrio en la región de El Doctor, Qro. (Tesis de licenciatura, ENAH, 1994). 97 págs.
4. Consejo de Recursos Mineros. Geological-Mining Monograph of the State of the Queretaro (SEMIP, 1992). 119 págs.
5. Kim, Ch.S. In Mercury: Sources, Measurements, Cycles and Effects. (ed. Parsons, M.B & Percival, J.B.) 95-122 (Mineral. Assoc. Canada, Short Course 34, 2005).
6. Rasmussen, P., et al. In Mercury: Sources, Measurements, Cycles, and Effects (eds. Parsons M.B. & Percival J.B) 123-138 (Mineral Assoc. Can. Short Course Vol. 34, 2005)
7. Gray, J.E., Hines, M.E., Higuera, P.L., Adatto, I. & Lasorsa, B.K. Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the Almadén mining district, Spain. *Environmental Science & Technology* **38**, 4285-4292 (2004).
8. Horvat, M., et al. Mercury distribution in water, sediment and soil in the Idrija and Soca river systems. *Geochemistry: Exploration,*

- Environment, Analysis* **2**, 287-296 (2002).
9. Higuera, P., Oyarzun, R., Biester, H., Lillo, J. & Lorenzo, S.A. First insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration* **80**, 95-104 (2003).
  10. Hernández-Silva, G. et al. Monitoreo de contaminantes de las subcuencas de los ríos Turbio, Guanajuato y San Juan de Oates, Edo. de México y su impacto en el río Lerma, México (Boletín 112 del Instituto de Geología, UNAM, 2005).
  11. Krabbenhoft, D.P., Branfiren, B.A. & Heyes, A. In Mercury: Sources, Measurements, Cycles and Effects (ed. Pearsons, M.B & Percival, J.B.) 139-156 (Mineral. Assoc. Canada, Short Course 34, 2005).
  12. Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. & Morel, F.M.M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochem. Cosmochim. Acta* **58**, 3191-3198 (1994).
  13. Hintelmann, H., et al. Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a Boreal forest ecosystem during the first year of the METAALUCUS study. *Environ. Sci. Tech.* **36**, 5034-5040 (2002).
  14. Gabriel, M.C. & Williamson, D.G. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry and Health* **26**, 421-434 (2004).
  15. Rodríguez Martín, J.P, Carbonel Martín, G. & Grau Corbí, J.M. Sistemas de Información Geográfica como herramienta para evaluar la aportación antrópica de mercurio en suelos. *Revista Geográfica de América Central* No. Especial, 151-168 (2010).
  16. Wasserman, J.C., Hacon, S. & Wasserman, M.A. Biogeochemistry of mercury in the Amazonian environment. *Ambio: A Journal of the Human Environment* **32(5)**, 336-342 (2003).
  17. Pyatt, F.B., Pyatt, A.J., Walter, C., Sheen, T. & Grattan, J.P. The heavy metal skeletons from an ancient metalliferous polluted area in southern Jordan with particular reference to bioaccumulation and human health. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **60**, 295-300 (2005).
  18. Martínez-Reyes, J., Mitre, S., Hernández, S. & Hinojo, N. In Memorias, Mercurio: El Hombre y la Naturaleza al Sur de la Sierra Gorda de Querétaro (ed. Hernández, S.G.) 5-15 (Centro de Geociencias, UNAM, 2009).
  19. Vassallo, L.F. New structural and metallogenetic insights for the central part of Mexico from field and Landsat Thematic Mapper data (Geological Society of America Abstracts with Programs 333(6), A290, Boston, Massachusetts, USA, 2001).
  20. Bartha, A. & Varga-Berna, Z. FOREGS Geochemical Baseline Programme: Mercury determination from solid samples. (Geological Institute of Hungary, Budapest, 2002).
  21. Bertalan, E. & Bartha, A. Analytical method of the research of Carlin type gold mineralization in Hungary. *Magyar Kémiai Folyóirat Kémiai Közlemények* **106(5-6)**, 220-225 (2000).
  22. Díaz-Viera, M.A. Geostatística aplicada (Instituto de Geofísica y Astronomía, CITMA, Cuba, 2002).
  23. Goovaerts, P. Geostatistical tools for characterizing the spatial variability of microbiological and physico-chemical soil properties. *Biol. Fertil. Soils* **27**, 315-334 (1998).
  24. R Development Core Team. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org> (2010).
  25. NOM-127-SSA1, 1994, Modificación a la Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación. México, D.F.
  26. Bargagli, R., Barghigiani, C. & Masetri, B.E. Mercury in vegetation of the Mount Amiata area (Italy). *Chemosphere* **15**, 1035-1042 (1986).
  27. Rea, A.W., Lindberg, S.E., Scherbatskoy, T. & Keeler, G.J. Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixed-hardwood forests. *Water, Air, and Soil Pollution* **133**, 49-67 (2002).
  28. Temmerman, L., Waegeneers, N., Claeys, N. & Roekens, E. Comparison of concentrations of mercury in ambient air to its accumulation by leaf vegetables: An important step in terrestrial food chain analysis. *Environmental Pollution* **157**, 1337-1341 (2009).
  29. Hanson, P.J., Lindberg, S.E., Tabberer, T.A., Owens, J.G. & Kim, K-H. Foliar exchange of mercury vapor: evidence for a compensation point. *Water, Air and Soil Pollution* **80**, 373-382 (1995).
  30. Patra, M. & Sharma, A. Mercury toxicity in plants. *The Botanical Review* **66**, 379-422 (2000).
  31. WHO-IPCS. 2004. WHO Food Additives Series: 52. Safety evaluation of certain food additives and contaminants (World Health Organization, Geneva, Switzerland 2004).
  32. Rothenberg, S.E., Du, X., Zhu, Y-G. & Jay, A. The impact of sewage irrigation on the uptake of mercury in corn plants (*Zea mays*) from suburban Beijing. *Environmental Pollution* **149**, 246-51 (2007).
  33. Molina, J.A., Oyarzun, R., Esbrí, J.M. & Higuera, P. Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district Spain: one of the most contaminated sites on Earth. *Environmental Geochemistry and Health* **28**, 487-498 (2006).
  34. Qiu, G., Feng, X., Wang, S. & Shang, L. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan northeastern Guizhou, China. *Environmental Pollution* **142**, 549-558 (2006).
  35. Duce, A.R., et al. Organic material in the global troposphere. *Reviews of Geophysics and Space Physics* **21**, 921-952 (1983).
  36. Duce, A.R. & Hoffman, G.L. Atmospheric vanadium transport to the ocean. *Atmospheric Environment* **10**, 989-996 (1976).
  37. Kocman, D., Vreca, P., Fajon, V. & Horvat, M. Atmospheric distribution and deposition of mercury in the Idrija Hg mine region, Slovenia. *Environmental Research* **111**, 1-9 (2011).
  38. Galloway, J.N. Acidification of the world: Natural and Anthropogenic. *Water, Air and Soil Pollution* **130**, 17-24 (2001).
  39. Schroeder, W. & Munthe, J. Atmospheric Mercury-an overview. *Atmospheric Environment* **32**, 809-822 (1998).
  40. Grandjean, P. Mercury (Institute of Public Health, University of Southern Denmark, Odense, Denmark; Department of Environmental Health, Harvard School of Public Health, Boston, MA, US, 2008).
  41. Boening, D.W. Ecological effects, transport, and fate of mercury; a general review. *Chemosphere* **40**, 1335-1351 (2000).
  42. Higuera, P., et al. The Almadén district, Spain: anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites. *Science of The Total Environment* **356**, 112-124 (2006).
  43. Wang, S., Feng, X., Qiu, G., Fu, X. & Wei, Z. Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern Guizhou, China. *Atmospheric Environment* **41**, 5584-5594 (2007).