

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA
PROGRAMAS MULTIDISCIPLINARIOS DE POSGRADO EN CIENCIAS
AMBIENTALES

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

GEOQUÍMICA AMBIENTAL DEL MERCURIO EN PASIVOS AMBIENTALES
MINERO METALÚRGICOS

PRESENTA:

ADRIANA KARINA LEURA VICENCIO

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. ISRAEL RAZO SOTO

ASESORES:

Dra. MA. CATALINA ALFARO DE LA TORRE

Dr. GUILLERMO JAVIER CASTRO LARRAGOITIA

7 DE JULIO DE 2017

CRÉDITOS INSTITUCIONALES

PROYECTO REALIZADO EN:

Laboratorio de Absorción Atómica, Centro de Investigación Aplicada en Ambiente y Salud,
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Laboratorio de Geoquímica, Instituto de Geología, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Áreas de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

CON FINANCIAMIENTO DE:

RECURSOS ÁREA CIENCIAS DE LA TIERRA, FACULTAD DE INGENIERÍA,
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

AGRADEZCO A CONACyT EL OTORGAMIENTO DE LA BECA-TESIS

Becario No. CVU 328270

EL DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES ESTÁ INCLUIDO EN EL PADRÓN
NACIONAL DE POSGRADO DEL CONACYT

DEDICATORIA

DEDICO ESTE TRABAJO CON TODO MI AMOR...

A MI PADRE DOMINGO... mi ángel eterno

A MI MADRE CARMEN, la vida entera no me alcanza para agradecerle cada palabra de aliento, cada oración.

A MI ESPOSO JACOB, el gran amor de mi vida, muchas veces caí y siempre estuviste ahí para ayudarme a levantar. COR UNUM ET ANIMA UNA.

A MIS HERMANAS BETY, YULI y MAYRA, las mejores amigas que tengo en este andar de la vida, siempre incondicionales.

A MIS SOBRINAS EVA y FATY, torbellinos de emociones que dan luz a esta gran familia.

A MI CUÑADO GUILLERMO, por todo su apoyo.

... SIN USTEDES ESTO NO HUBIESE SIDO POSIBLE

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Israel Razo Soto, por la confianza, el apoyo, paciencia, esfuerzo y tiempo dedicados.

A la Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre, quien desde hace 10 años me guía por este camino maravilloso de la Ciencia, y más que una asesora de Tesis se convirtió en una amiga, confidente y consejera, siempre impulsándome a seguir adelante.

Al Dr. Javier Castro Larragoitia, por todos sus comentarios, consejos y conocimiento.

A la Dra. Ofelia Morton Bermea y el Dr. Roberto Briones Gallardo por los valiosos comentarios a este trabajo.

Al Centro de Investigación Aplicada en Ambiente y Salud (CIASS-CIACyT), especialmente a la QFB. Leticia Carrizales Yáñez, por su valioso apoyo en el manejo de equipo de laboratorio y sobre todo, por permitirme invadir su espacio y convertirlo en mi segunda casa.

A Miguel Ángel Cortina Rangel del Laboratorio de Geoquímica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, que gracias a él, el orden en el uso de material y equipos resulta un factor clave para poder llevar a cabo nuestras actividades.

A Isidro, Dany, Selene, Karla, Eleno, Lalo, Sócrates, Moy, Carriz, Erik, Miguel, personas maravillosas que llegaron a mi vida gracias al desarrollo de este proyecto y que me han aportado lo que no se imaginan. Gracias por esas inolvidables salidas a campo, por cada anécdota vivida en nuestro cubo, por las complicidades, por esas largas e incontables horas de procesamiento y análisis de muestras en el laboratorio, gracias porque a pesar de esos dedos adoloridos por miles de diluciones estuvieron siempre apoyándome, gracias por cada momento compartido.

A Lupita, Laura, Maru y señor Mago, por ayudarme siempre, por escucharme en mis momentos de felicidad, de angustia y darme siempre una palabra siempre de aliento.

A Marisela y Lorena, por siempre sacarme de mis dudas y darme una orientación en cada trámite realizado.

A los Programas Multidisciplinarios de Posgrado en Ciencias Ambientales, por permitirme ser parte de Ustedes.

AGRADECIMIENTOS TÉCNICOS

A la Q.F.B. Leticia Carrizales Yáñez responsable del Laboratorio de Absorción Atómica del Centro de Investigación Aplicada en Ambiente y Salud CIAAS-CIACyT de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por el asesoramiento en el uso de técnicas de Espectroscopía de Absorción Atómica por el método de Vapor Frío y de digestión ácida en microondas.

A la L.Q. Izanami López Acosta responsable del Laboratorio de Análisis Químico del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por el apoyo en el análisis de muestras mediante técnicas de Espectroscopía de Absorción Atómica por el método de flama.

A la Q. Claudia Hernández Galván del Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por el apoyo en la caracterización de fases minerales en muestras de residuos minero metalúrgicos.

Al M.I.M. Francisco Galindo Murillo por el apoyo en identificación de fases de mercurio en muestras de residuos minero-metalúrgicos mediante técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido, en el Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Al Dr. Erik Espinosa del Laboratorio de Geoquímica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por el apoyo en la caracterización de lixiviados mediante técnicas de Cromatografía de iones y la asesoría brindada.

CONTENIDO

CRÉDITOS INSTITUCIONALES	ii
DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
AGRADECIMIENTOS TÉCNICOS	v
CONTENIDO	vi
ÍNDICE DE TABLAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
RESUMEN GENERAL	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
OBJETIVO GENERAL	7
OBJETIVOS PARTICULARES	7
CAPÍTULO I.- ANTECEDENTES	8
1.1. EL MERCURIO EN EL AMBIENTE	12
1.1.1. Fuentes naturales de emisión de mercurio	12
1.1.2. Fuentes antropogénicas de emisión de mercurio	12
1.2. MERCURIO EN LA ATMÓSFERA	13
1.3. MERCURIO EN SISTEMAS ACUATICOS	13
1.4. MERCURIO EN SUELOS	15
1.4.1. Fase sólida del suelo	15
1.4.1.1. Fracción mineral	16
1.4.1.2. Fracción orgánica	19
1.4.2. Fase acuosa del suelo	20
1.4.3. Fase gaseosa del suelo	21
1.5. YACIMIENTOS MINERALES DE MERCURIO	22
1.5.1. Depósito Silico-Carbonatado	23
	vi

CONTENIDO

1.5.2. Depósito Hot-Spring.....	23
1.5.3. Depósito Tipo Almadén.....	24
1.5.4. Meteorización de yacimientos	24
1.6. MINERÍA Y METALURGIA DEL MERCURIO.....	25
1.6.1. Producción primaria de mercurio.....	26
1.6.1.1. Producción primaria de mercurio en México	27
1.6.2. Residuos asociados a la producción primaria de mercurio	28
1.6.3. Producción secundaria de mercurio	30
1.7. TOXICOLOGÍA DEL MERCURIO	32
1.7.1. Rutas de exposición a mercurio y sus compuestos	33
1.7.2. Transporte y distribución	33
1.7.3. Fisiopatología.....	34
1.7.4. Intoxicación aguda.....	34
1.7.5. Intoxicación crónica.....	34
1.8. NORMATIVIDAD INTERNACIONAL Y NACIONAL SOBRE EL MERCURIO	35
1.9. REFERENCIAS.....	39
CAPITULO II.- CASO DE ESTUDIO GUADALCÁZAR.....	45
RESUMEN.....	46
2.1. MEDIO FÍSICO	48
2.1.1. Localización y vías de comunicación	48
2.1.2. Fisiografía.....	49
2.1.3. Hidrografía.....	49
2.1.4. Clima.....	52
2.1.5. Edafología.....	54
2.1.6. Flora y fauna	55
2.1.7. Geología.....	56
2.1.8. Yacimientos minerales.....	56
2.2. HISTORIA MINERA	57
2.3. SITIOS DE ESTUDIO	57
2.3.1. La Trinidad	59
2.3.2. San Antonio	67

CONTENIDO

2.4.- OBJETIVO	70
2.5. METODOLOGÍA	71
2.5.1. Muestreo	71
2.5.2. Pre-tratamiento de muestras.....	83
2.5.3. Caracterización de residuos, suelos y sedimento	83
2.5.3.1. Conductividad eléctrica y pH.....	83
2.5.3.2. Identificación de fases minerales	84
2.5.3.3. Caracterización mineralógica.....	84
2.5.4. Análisis de Mercurio Total en Residuos, Suelos y Sedimentos.....	85
2.5.5. Análisis de mercurio soluble en residuos, suelos y sedimentos.....	86
2.5.6. Análisis de mercurio bioaccesible en residuos, suelos y sedimentos	86
2.5.7. Fraccionamiento de mercurio en residuos, suelos y sedimentos	87
2.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	89
2.6.1. Caracterización de residuos, suelos y sedimento	89
2.6.1.1. Conductividad eléctrica.....	89
2.6.1.2. pH.....	92
2.6.1.3. Caracterización mineralógica.....	96
2.6.2. Análisis de mercurio total en residuos, suelos y sedimentos	100
2.6.3. Análisis de mercurio soluble en residuos, suelos y sedimento	107
2.6.4. Análisis de mercurio bioaccesible en residuos, suelos y sedimentos	112
2.6.5. FRACCIONAMIENTO DE MERCURIO EN RESIDUOS Y SUELOS	121
2.7. CONCLUSIONES	133
2.8. REFERENCIAS	134
CAPÍTULO III.....	138
RESUMEN.....	139
3.1. MEDIO FÍSICO	141
3.1.1. Localización y vías de comunicación	141
3.1.2. Fisiografía.....	142
3.1.3. Hidrografía.....	142
3.1.4. Clima.....	144

CONTENIDO

3.1.5. Edafología.....	146
3.1.6. Flora y Fauna	147
3.1.7. Geología local.....	147
3.1.8. Yacimientos minerales.....	148
3.1.9. Actividad económica	148
3.2. HISTORIA METALURGICA.....	148
3.3. SITIOS DE ESTUDIO	151
3.3.1. Haciendas de beneficio por amalgamación.....	152
3.3.2. Planta de lixiviación en El Caballo.....	153
3.3.3. Planta de lixiviación en Jesús María.....	159
3.4 OBJETIVO.....	161
3.5. METODOLOGÍA	161
3.5.1. Muestreo	161
3.5.2. Pre-tratamiento de muestras.....	163
3.5.3. Caracterización de residuos y suelos	163
3.5.3.1. Conductividad eléctrica y pH.....	163
3.5.3.2. Identificación de fases minerales	163
3.5.3.3. Caracterización mineralógica.....	164
3.5.3.4. Contenido de materia orgánica en residuos y suelos.....	164
3.5.4. Análisis de mercurio total en residuos y suelos.....	165
3.5.5. Análisis de mercurio soluble en residuos y suelos.....	165
3.5.6. Análisis de mercurio bioaccesible en residuos y suelos	166
3.5.7. Distribución de distribución de tamaño de partículas en residuos y suelos – contenido de mercurio en función a tamaño de partícula.....	166
3.5.8. Fraccionamiento de mercurio en residuos	166
3.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	167
3.6.1. Caracterización de residuos y suelos	167
3.6.1.1. Conductividad eléctrica y pH.....	167
3.6.1.2. Identificación de fases minerales	173
3.6.1.3. Contenido de materia orgánica en residuos y suelos.....	179
3.6.2. Análisis de mercurio total en residuos y suelos.....	180

CONTENIDO

3.6.3. Análisis de mercurio soluble en residuos y suelos.....	185
3.6.4. Análisis de mercurio bioaccesible en residuos y suelos	192
3.6.5. Fraccionamiento de mercurio en residuos	201
3.7. CONCLUSIONES	213
3.8. REFERENCIAS	214
3.9. CONCLUSIONES FINALES	218
4. PERSPECTIVAS DEL TRABAJO	221
ANEXO A. LOCALIZACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO.....	222
ANEXO B. CONCENTRACION TOTAL DE MERCURIO.....	225
ANEXO C. CONCENTRACION SOLUBLE DE MERCURIO.....	230
ANEXO D. CONCENTRACION BIOACCESIBLE DE MERCURIO	234
ANEXO E. EXTRACCIÓN SECUENCIAL SELECTIVA	240

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1.- Características físicas y químicas de especies inorgánicas de mercurio (ATSDR 1999).....	10
Tabla 1. 2. Principales gases constituyentes del aire atmosférico y de suelo (Mirsal 2008).	21
Tabla 1. 3. Producción mundial de mercurio de 1500 al año 2000.	27
Tabla 1. 4. Cantidad de mercurio importado para la producción de plata por amalgamación en el periodo de 1556 a 1828.....	31
Tabla 1. 5. Cantidad de mercurio empleado en la producción de plata por amalgamación en el periodo de 1785 a 1789.	31
Tabla 1. 6. Cantidad de mercurio primario producido en la Nueva España.....	31
Tabla 2. 1. Puntos de muestreo pertenecientes a las zonas mineras de La Trinidad.	71
Tabla 2. 2. Puntos de muestreo pertenecientes a las zonas mineras de San Antonio.	72
Tabla 2. 3. Puntos de muestreo seleccionados para el análisis de DRX.....	84
Tabla 2. 4. Muestras de residuos y suelos seleccionadas para prueba de ESS.	122
Tabla 3. 1. Puntos de muestreo seleccionados para el análisis de DRX.....	163
Tabla 3. 2. Puntos de muestreo seleccionados para el análisis de Materia Orgánica.....	165
Tabla 3. 3. Abundancia de fases minerales mayores en residuos y suelos en Cedral, San Luis Potosí.	178
Tabla 3. 4. Caracterización química de lixiviados de residuos de amalgamación y reprocesados en Cedral, San Luis Potosí.....	187
Tabla 3. 5. Distribución de especies químicas de mercurio en lixiviados de residuos de amalgamación y reprocesados en Cedral, San Luis Potosí. Datos de concentración en mol/L.	188
Tabla 3. 6. Caracterización química de lixiviados en suelo dentro de Hacienda de Beneficio en Cedral, San Luis Potosí.....	191
Tabla 3. 7. Distribución de especies químicas de mercurio en lixiviados de suelo dentro de Hacienda de Beneficio en Cedral, San Luis Potosí. Datos de concentración en mol/L.	191
Tabla 3. 8. Muestras de residuos de amalgamación sin reprocesar y reprocesados del municipio de Cedral seleccionados para el estudio de Fraccionamiento de mercurio.	201

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Mapa de localización del municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí y zonas de estudio. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.	48
Figura 2. 2. Mapa de Regiones Hidrográficas en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.	50
Figura 2. 3. Mapa de Sub-cuencas hidrológicas en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.	51
Figura 2. 4. Mapa de Unidades Climáticas en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.....	52
Figura 2. 5. Temperaturas máximas, mínimas y medias mensuales promedio en el periodo de 1951 a 2010 en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.....	53
Figura 2. 6. Precipitación y evaporación mensual promedio en el periodo de 1951 a 2010 en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.	54
Figura 2. 7. Mapa de tipo de suelo en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.....	55
Figura 2. 8. Mapa de ubicación de zonas de estudio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.....	58
Figura 2. 9. Catas de exploración en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.	59
Figura 2. 10. Vegetación predominante en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.....	60
Figura 2. 11. Instalaciones de ex hacienda de beneficio de mercurio en La Trinidad, Guadalcázar.	61
Figura 2. 12. Socavón de mina, ex hacienda de beneficio de mercurio en La Trinidad, Guadalcázar.	62
Figura 2. 13. Hornos antiguos y chimenea empleados en el beneficio de mercurio en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.	63
Figura 2. 14. Hornos retorta modernos empleados en el beneficio de mercurio en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.	64
Figura 2. 15. Maquinaria empleada en la minería del mercurio en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.	65
Figura 2. 16. Depósitos de (A) calcinas y (B) terreros en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.	66
Figura 2. 17. Antiguas instalaciones de haciendas de beneficio de mercurio en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.	68

Figura 2. 18. Tiro de mina ubicado en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.	69
Figura 2. 19. Tipo de vegetación en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.	69
Figura 2. 20. Laguna de Gerardo en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.	70
Figura 2. 21. Mapa de localización de puntos de muestreo en la zona de estudio La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.	73
Figura 2. 22. Mapa de ubicación de puntos de muestreo en la zona de estudio San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.	74
Figura 2. 23. Excavación de zanja de muestreo y seccionado cada 10 cm. Fotografía correspondiente a residuo tipo calcina (CLT-2).	75
Figura 2. 24. Efecto de cementación en terreros en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.	76
Figura 2. 25. Material encontrado en la pileta de calcinas en La Trinidad, Guadalcázar. ..	77
Figura 2. 26. Trozos de carbón en residuos tipo calcinas localizados en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.	78
Figura 2. 27. Esferera de material compactado perteneciente a un depósito de calcinas en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.	78
Figura 2. 28. Montículo de residuos tipo calcinas en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí. (A) Detalle de eflorescencia; (B) Restos de carbón en base inferior de montículo. .	79
Figura 2. 29. (A) Muestreo de suelos en Guadalcázar, San Luis Potosí. (B) Seccionado de núcleos de suelo.	80
Figura 2. 30. Panorama del área de muestreo de suelo SLT-1 en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.	81
Figura 2. 31. Muestreo de suelo en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.	82
Figura 2. 32. Muestreo de sedimento en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.	83
Figura 2. 33. Conductividad eléctrica en (A) calcinas y (B) terreros de La Trinidad y San Antonio, municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. C: Calcina; T: Terrero; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.	89
Figura 2. 34. Conductividad eléctrica en (A) suelos de La Trinidad y (B) suelos /sedimento de San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. S: Suelo; SD: Sedimento; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.	91
Figura 2. 35. Valores de pH en (A) terreros y (B) calcinas de La Trinidad y San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. C: Calcina; T: Terrero; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.	93
Figura 2. 36. Valores de pH en (A) suelos de La Trinidad y (B) suelos /sedimento de San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. S: Suelo; SD: Sedimento; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.	95
Figura 2. 37. Difractogramas de residuos tipo terreros procedentes de (A) La Trinidad y (B) San Antonio, municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.	97
Figura 2. 38. Difractogramas de residuos tipo calcinas procedentes de (A) La Trinidad y (B) San Antonio, municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.	98

Figura 2. 39. Difractogramas de suelos procedentes de (A) La Trinidad y (B) San Antonio, municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.	99
Figura 2. 40. Difractogramas de suelos procedentes sedimento, San Antonio, municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.	100
Figura 2. 41. Concentración total de mercurio (mg/kg) en (A) terreros y (B) calcinas de La Trinidad y San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. C: Calcina; T: Terrero; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.	101
Figura 2. 42. Concentración total de mercurio (mg/kg) en (A) suelos de La Trinidad (B) y (B) suelos /sedimento de San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. S: Suelo; SD: Sedimento; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.	105
Figura 2. 43. Concentración de mercurio soluble (mg/kg) en calcinas de La Trinidad y San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. C: Calcina; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.	108
Figura 2. 44. Concentración de mercurio soluble (mg/kg) en (A) suelos de La Trinidad y (B) suelos /sedimento de San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. S: Suelo; SD: Sedimento; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.	111
Figura 2. 45. Concentración total máxima de mercurio (mg/kg) en muestras de terreros y calcinas de La Trinidad y San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí, con tamaño de partícula < 2 mm (negro) y < 250 µm (gris). T: Terrero; C: Calcina; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.	113
Figura 2. 46. Concentración de mercurio bioaccesible (mg/kg) en (A) Terreros y (B) Calcinas de La Trinidad y San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. T: Terrero; C: Calcina; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.	116
Figura 2. 47. Diagrama de predominancia de especies de mercurio en la solución extractante de bioaccesibilidad. [Hg] 2 µM, Log [Cl ⁻] -0.24.	118
Figura 2. 48. Concentración total máxima de mercurio (mg/kg) en muestras de suelos de La Trinidad y San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí, con tamaño de partícula <2 mm (negro) y < 250 µm (gris). S: Suelo; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.	118
Figura 2. 49. Concentración de mercurio bioaccesible (mg/kg) en (A) suelos de La Trinidad y (B) suelos /sedimento de San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. S: Suelo; SD: Sedimento; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.	120
Figura 2. 50. Distribución de mercurio (%) en las fracciones de ESS en muestras de (A) terreros de La Trinidad TLT-1 y, (B) terreros de San Antonio TSA-1. F1: soluble en agua; F2: soluble en condiciones estomacales; F3: organoquelado; F4: elemental; F5: sulfuros.	123
Figura 2. 51. Distribución de mercurio (%) por ESS en muestras de (A) calcinas de La Trinidad CLT-2 y, (B y C) calcinas de San Antonio CSA-1 y CSA-2. F1: soluble en agua; F2: soluble en condiciones estomacales; F3: organoquelado; F4: elemental; F5: sulfuros.	125

Figura 2. 52. Fotomicrografías y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases de Hg identificadas en calcinas de Guadalcázar, San Luis Potosí.	127
Figura 2. 53. Distribución de mercurio (%) por ESS en muestras de (A) suelos de La Trinidad SLT-4 y, (B) suelos de San Antonio SSA-2. Especies de mercurio asociadas a cada fracción. F1: soluble en agua; F2: soluble en condiciones estomacales; F3: organoquelado; F4: elemental; F5: sulfuros.	128
Figura 2. 54. Distribución de mercurio (%) por ESS en muestras de sedimento de San Antonio. Especies de mercurio asociadas a cada fracción. F1: soluble en agua; F2: soluble en condiciones estomacales; F3: organoquelado; F4: elemental; F5: sulfuros.	130
Figura 3. 1. Mapa de localización del municipio de Cedral, San Luis Potosí y zonas de estudio. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos Geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.	141
Figura 3. 2. Mapa de Sub-cuencas hidrológicas en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos Geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.	143
Figura 3. 3. Mapa de Unidades Climáticas en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos Geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.	144
Figura 3. 4. Temperaturas máximas, mínimas y medias mensuales promedio en el periodo de 1951 a 2010 en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.	145
Figura 3. 5. Precipitación y evaporación mensual promedio en el periodo de 1951 a 2010 en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.	146
Figura 3. 6. Mapa de tipo de suelo en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos Geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.	147
Figura 3. 7. Ubicación de Haciendas de Beneficio en Cedral en el año de 1878. (Plano tomado de Aguirre 1878). Haciendas identificadas con círculos azules.	149
Figura 3. 8. Ubicación de Haciendas de Beneficio en Cedral en el año de 1905. (Plano tomado de Hornelas 1905). Hacienda identificada con círculo rojo.	150
Figura 3. 9. Mapa de ubicación de antiguas Haciendas de Beneficio y Plantas de Lixiviación en el municipio de Cedral, San Luis Potosí (Aguirre 1878; Hornelas 1905).	151
Figura 3. 10. Asentamientos de vivienda donde anteriormente se ubicaron las Haciendas de Beneficio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.	152
Figura 3. 11. Asentamientos de comercio y recreativos donde anteriormente se ubicaron las Haciendas de Beneficio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.	153
Figura 3. 12. Piletas de Lixiviación de jales de amalgamación en El Caballo, Cedral, San Luis Potosí.	154

Figura 3. 13. (A) Hornos y (B) Interior de retorta empleados en la recuperación de plata y mercurio a partir de jales de amalgamación reprocesados.	155
Figura 3. 14. Detalles de (A) óxidos y (B) eflorescencias en las piletas de lixiviación de jales de amalgamación en El Caballo, Cedral, San Luis Potosí.	156
Figura 3. 15. Montículos de jales de amalgamación reprocesados en El Caballo, Cedral, San Luis Potosí.	157
Figura 3. 16. (A) Evidencia de material de residuo removido mediante maquinaria; (B) jales de amalgamación reprocesados han sido empleados en la construcción (notar flecha roja).	158
Figura 3. 17. (A) Contenedores cilíndricos y, (B) Piletas de lixiviación de jales de amalgamación en Jesús María, Cedral, San Luis Potosí.	159
Figura 3. 18. Montículos de jales de amalgamación reprocesados en Jesús María, Cedral, San Luis Potosí.	160
Figura 3. 19. Mapa de localización de puntos de muestreo en la zona de estudio Cedral, San Luis Potosí.	162
Figura 3. 20. Conductividad eléctrica en residuos de amalgamación y reprocesamiento en (A) El Caballo y (B) Jesús María en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. R: Residuo; EC: El Caballo; JM: Jesús María.	168
Figura 3. 21. Conductividad eléctrica en (A) Suelos dentro de Haciendas de Beneficio y, (B) Suelos externos a Haciendas de Beneficio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. S: Suelo; EH: Externo a Hacienda; DH: Dentro de Hacienda.	170
Figura 3. 22. Conductividad eléctrica en residuos de amalgamación y reprocesamiento en (A) El Caballo y, (B) Jesús María en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. R: Residuo; EC: El Caballo; JM: Jesús María.	172
Figura 3. 23. Valores de pH en suelos no afectados (A) y suelos afectados (B) por las actividades de amalgamación en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.	173
Figura 3. 24. Difractogramas de residuos de amalgamación sin reprocesar en El Caballo, municipio de Cedral, San Luis Potosí.	174
Figura 3. 25. Difractogramas de residuos dentro de pileta de lixiviación en El Caballo, municipio de Cedral, San Luis Potosí.	175
Figura 3. 26. Difractogramas de residuos de amalgamación reprocesados en El Caballo, municipio de Cedral, San Luis Potosí.	175
Figura 3. 27. Difractogramas de residuos de amalgamación reprocesados en Jesús María, municipio de Cedral, San Luis Potosí.	176
Figura 3. 28. Difractogramas de (A) Suelos externos a Haciendas de Beneficio y (B) Suelos dentro de Haciendas de Beneficio en El Caballo, municipio de Cedral, San Luis Potosí.	177
Figura 3. 29. Concentración total de mercurio (mg/kg) en residuos de amalgamación y reprocesamiento en (A) El Caballo y (B) Jesús María en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. R: Residuo; EC: El Caballo; JM: Jesús María.	181

Figura 3. 30. Concentración total de mercurio (mg/kg) en (A) Suelos externos a Haciendas de Beneficio y, (B) Suelos de Haciendas de Beneficio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. S: Suelo; EH: Externo a Hacienda; DH: Dentro de Hacienda.....	183
Figura 3. 31. Concentración de mercurio soluble (mg/kg) en residuos de amalgamación y reprocesamiento en (A) El Caballo y (B) Jesús María en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. R: Residuo; EC: El Caballo; JM: Jesús María.....	186
Figura 3. 32. Concentración de mercurio soluble (mg/kg) en (A) Suelos externos a Haciendas de Beneficio y, (B) Suelos de Haciendas de Beneficio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. S: Suelo; EH: Externo a Hacienda; DH: Dentro de Hacienda.....	189
Figura 3. 33. Concentración total máxima de mercurio (mg/kg) en muestras residuos de amalgamación y reprocesados en (A) El Caballo y (B) Jesús María en el municipio de Cedral, San Luis Potosí, con tamaño de partícula <2 mm (negro) y < 250 μ m (gris). R: Residuo; EC: El Caballo; JM: Jesús María.....	193
Figura 3. 34. Concentración de mercurio bioaccesible (mg/kg) en residuos de amalgamación y reprocesamiento en (A) El Caballo y (B) Jesús María en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. R: Residuo; EC: El Caballo; JM: Jesús María.....	195
Figura 3. 35. Concentración total máxima de mercurio (mg/kg) en muestras de (A) suelos externos a Haciendas y (B) suelos externos a Haciendas en el municipio de Cedral, San Luis Potosí, con tamaño de partícula <2 mm (negro) y < 250 μ m (gris).	197
Figura 3. 36. Concentración de mercurio bioaccesible (mg/kg) en (A) Suelos externos a Haciendas de Beneficio y, (B) Suelos dentro de Haciendas de Beneficio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. S: Suelo; EH: Externo a Hacienda; DH: Dentro de Hacienda....	198
Figura 3. 37. Distribución de partículas (%) en función al tamaño (μ m) en muestras de suelo externo a Haciendas, suelo de Hacienda y residuo reprocesado en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.	200
Figura 3. 38. Distribución de mercurio (%) respecto al tamaño de partícula en muestras de suelo externo a Haciendas, suelo de Hacienda y residuo reprocesado en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.	200
Figura 3. 39. Distribución de mercurio (%) en las fracciones de ESS en muestras de residuo de amalgamación sin reprocesar (REC-1) en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. Especies de mercurio asociadas a cada fracción.	202
Figura 3. 40. Fotomicrografías y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases de Hg identificadas en residuos de amalgamación sin reprocesar REC-1 en Cedral, San Luis Potosí. Las flechas señalan el punto donde se realizó el microanálisis.....	203
Figura 3. 41. Distribución de mercurio (%) en las fracciones de ESS en muestras de residuo dentro de pileta de lixiviación (REC-4) en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.	205
Figura 3. 42. Distribución de mercurio (%) en las fracciones de ESS en residuos reprocesados REC-5 en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.....	205

Figura 3. 43 Distribución de mercurio (%) en las fracciones de ESS en residuos reprocesados (A) RJM-2 y (B) RJM-3, en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.....	206
Figura 3. 44. Fotomicrografías y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases de Hg identificadas en residuos de piletta de lixiviación REC-4 en Cedral, San Luis Potosí. Las flechas señalan el punto donde se realizó el microanálisis.	208
Figura 3. 45. Extracción secuencial selectiva de mercurio en muestras de residuos de Cedral. Agua desionizada desoxigenada (F1); ácido acético/ácido clorhídrico (F2); hidróxido de potasio (F3); ácido nítrico (F4) y; agua regia (F5).	209
Esquema 2 1. Geoquímica ambiental del mercurio en escenarios de producción primaria	132
Esquema 3 1. Geoquímica del mercurio en sitios de amalgamación y reprocesamiento de jales de amalgamación.....	212

RESUMEN GENERAL

Las actividades minero metalúrgicas representan una de las principales fuentes antrópicas de emisión de metales y metaloides al ambiente dentro de los cuales se encuentra el mercurio, elemento considerado de prioridad ambiental debido a su persistencia y toxicidad. En el estado de San Luis Potosí se localizan dos municipios con un pasado histórico minero metalúrgico asociado al mercurio. El primero de ellos es Guadalcázar considerado uno de los principales productores de mercurio primario a nivel nacional especialmente durante la segunda guerra mundial, mientras que el segundo municipio corresponde a Cedral, donde se llevaron a cabo actividades de beneficio de plata por amalgamación con mercurio durante los siglos XVIII y XIX, así como actividades de producción secundaria de mercurio a partir del reprocesamiento de jales de amalgamación durante finales del siglo XX. Actualmente en estos municipios se encuentran montículos de residuos al aire libre generados por las actividades de producción primaria (terreros y calcinas), amalgamación (jales de amalgamación) y producción secundaria (jales reprocesados) y que pueden contribuir al aporte de mercurio a suelos y sedimentos aledaños.

Debido a ello se realizó una evaluación de los niveles de mercurio en residuos representativos de cada actividad minero-metalúrgica, y en suelos potencialmente afectados. A continuación se evaluó el comportamiento del mercurio en residuos y suelos a través de pruebas de solubilidad con agua meteórica y bioaccesibilidad *in vitro* emulando condiciones gástricas. Finalmente y de forma complementaria, en la evaluación del comportamiento del mercurio en las diferentes matrices (residuos y suelo) pertenecientes a los diferentes escenarios, se llevó a cabo un ensayo de extracción secuencial selectiva.

Respecto al municipio de Guadalcázar los residuos generados por la producción primaria de mercurio presentaron concentraciones entre 9.8 mg/kg y 828.0 mg/kg, siendo evidente el impacto negativo sobre los suelos aledaños a las zonas mineras donde se registraron valores de 8.8 mg/kg a 1 243.2 mg/kg. Se determinaron bajas concentraciones de mercurio soluble en agua meteórica (0.01 mg/kg – 0.04 mg/kg), lo cual se asocia a la presencia de HgS evidenciado por un análisis de microscopía electrónica de barrido. En el caso de los suelos las concentraciones de mercurio soluble resultaron ser similares a las determinadas en

residuos (0.01 mg/kg – 0.06 mg/kg). El análisis de bioaccesibilidad indicó una mayor liberación de mercurio a diferencia de la solubilidad con valores entre 0.3 mg/kg y 86.6 en residuos y entre 0.2 mg/kg y 106.6 mg/kg en suelos. La extracción secuencial selectiva indicó que el mercurio se asocia principalmente a la fracción operacionalmente definida como sulfuro.

En el caso del municipio de Cedral las concentraciones totales de mercurio en residuos variaron entre 8 y 548 mg/kg, mientras que en suelos las concentraciones se presentaron en un rango entre 1 y 466 mg/kg. En relación al mercurio soluble en residuos las concentraciones se determinaron entre <0.004 y 0.32 mg/kg y, entre 0.004 y 0.012 mg/kg para suelos. Por otra parte las concentraciones de Hg bioaccesible se determinaron entre 0.4 y 60 mg/kg en residuos; y entre 0.1 y 17.2 mg/kg en suelos. Respecto al fraccionamiento del mercurio en residuos, se determinó la mayor proporción en la fracción asociada a sulfuros.

El estudio confirmó que las actividades de producción primaria, amalgamación y producción secundaria generaron residuos con elevadas concentraciones de mercurio, los cuales a la fecha representan potenciales fuentes de emisión antrópica de mercurio, además se evidenció que los procesos de tostación en la producción primaria y lixiviación en la producción secundaria, favorecen cambios en la especiación del mercurio, reflejado en un incremento de la solubilidad y bioaccesibilidad en los residuos generados en estas etapas, además de ligeros cambios en la distribución del mercurio asociado a las diferentes fracciones del medio.

ABSTRACT

Mining activities represents one of the main anthropogenic sources of metal and metalloid emissions to the environment, as mercury. Nowadays mercury is an element considered of environmental priority due to its persistence and toxicity. In the state of San Luis Potosi are located two municipalities with a metallurgical history associated with mercury. The first of these is Guadalcázar, considered one of the main producers of mercury at the national level during second world war, and the second municipality corresponds to Cedral, where silver amalgamation using mercury were carried out during the eighteenth and nineteenth centuries, as well as secondary mercury production activities from the reprocessing of amalgamation tailings were carried out during the late twentieth century. Currently in these municipalities are abandoned dumps of waste generated by mercury primary production activities (waste rocks and calcines), amalgamation (amalgamation tailings) and mercury secondary production (reprocessed tailings) and that can contribute to mercury pollution in soils and sediments.

A mercury levels assessment was made in representative wastes of each mining-metallurgical activity, and in potentially affected soils. The environmental mercury behavior in wastes and soils was then evaluated through solubility test with meteoric water and a bioaccessibility test, emulating gastric conditions. Finally, in addition to the evaluation of the environmental mercury behavior in the different wastes and soils from the different scenarios, a selective sequential extraction test was carried out.

Respect to Guadalcázar, the wastes generated by mercury primary production presented concentrations between 9.8 mg / kg and 828.0 mg/kg, being evident the negative impact on the surrounding soils to the mining areas where values of 8.8 mg/kg. 243.2 mg/kg were registered. Low concentrations of mercury soluble in meteoric water were determined (0.01 mg/kg - 0.04 mg/kg). The low mercury solubility could be explained by the presence of HgS as main mercury mineral phase evidenced by a scanning electron microscopy analysis. The bioaccessibility analysis indicated a higher release of mercury compared to water solubility with values between 0.3 mg/kg and 86.6 mg/kg in residues and between 0.2 mg/kg and 106.6

mg/kg in soils. Selective sequential extraction indicated that mercury is primarily associated with the fraction operationally defined as sulfide.

In the case of Cedral, total mercury concentrations in wastes ranged from 8 mg/kg to 548 mg/kg, while in soils the concentrations ranged from 1 mg/kg to 466 mg/kg. In relation to soluble mercury, in metallurgical wastes the concentrations were determined between <0.004 and 0.32 mg/kg and, between 0.004 mg/kg and 0.012 mg/kg for soils. On the other hand, the concentrations of bioaccessible mercury were determined between 0.4 mg/kg and 60 mg/kg in wastes; and between 0.1 and 17.2 mg/kg in soils. Regarding the fractionation of the mercury in residues, the main predominance in the fraction associated with sulphides.

The study confirmed that the activities of mercury primary production, amalgamation and mercury secondary production generated residues with high mercury concentrations, which nowadays represent potential sources of anthropogenic mercury emission, in addition it was evidenced that the roasting processes in primary production and leaching in secondary production favor changes in mercury speciation, reflected in an increase in solubility and bioaccessibility in wastes generated in these stages, as well as slight changes in the mercury distribution associated with the different fractions of the medium.

INTRODUCCIÓN

Desde tiempos de la época Colonial, la minería ha sido una de las principales actividades económicas en México. Sin embargo, debido al desarrollo industrial y al agotamiento de los yacimientos, los métodos rudimentarios de extracción de los minerales fueron desplazados dejando en estado de abandono numerosas minas, instalaciones, depósitos de residuos mineros, áreas de talleres, parques de maquinaria, etc., representando en la actualidad escenarios de riesgo para la seguridad y la salud de las personas y el medio ambiente. A estos elementos se les denomina Pasivos Ambientales Mineros (PAM), entre los que destacan los depósitos de residuos que fueron abandonados sin medidas que previnieran la dispersión de los elementos potencialmente tóxicos que generalmente contienen (As, Pb, Cd, Hg, Mn, entre otros) ocasionando la pérdida de cobertura vegetal, erosión eólica e hídrica con la consecuente liberación al ambiente de sustancias tóxicas, y la generación de acidez al exponer a los minerales sulfurosos a un ambiente oxidante.

En el caso particular del beneficio de los minerales de plata, durante todo el siglo XVIII la amalgamación fue intensamente aplicada, particularmente mediante el método llamado “Proceso de Patio” o “Beneficio de Patio”, en el cual se empleaban el cloruro de sodio, sulfato de cobre y mercurio para la obtención de plata y oro considerados de baja ley en esa época.

Como resultado de las grandes cantidades de mercurio empleadas durante la época Colonial con un consumo estimado de 30 943.22 toneladas (Lang 1977; Herrera 1990; Langue 1999; Romero 2000), el beneficio de patio representó una importante fuente de contaminación ya que durante las etapas de adición de mercurio al polvo mineral, el lavado de la amalgama y su desazogado, se liberaba mercurio a la atmósfera, suelo y cuerpos de agua.

Por otra parte los terreros y calcinas generados durante la producción primaria de mercurio, así como los residuos del reprocesamiento de jales de amalgamación para la producción secundaria de este metal, pueden contener concentraciones de relevancia ambiental del elemento debido a la ineficiencia de los procesos de recuperación, lo que les convierte en importantes fuentes potenciales de contaminación.

En México existe poca información referente a la contaminación por mercurio ocasionada por la disposición y abandono de residuos e instalaciones provenientes de las actividades tanto de beneficio por amalgamación como de producción primaria o secundaria desarrolladas desde el periodo Colonial. Sin embargo, además de evaluar los niveles de mercurio residual en estos escenarios, es necesario llevar a cabo estudios de especiación de mercurio en estos escenarios, ya que la especiación del mercurio es un factor determinante de su toxicidad, además de que condiciona su transporte y reactividad dentro de cada compartimento ambiental. Se denomina “especies” a las formas orgánicas e inorgánicas de mercurio, y “especiación” es el término que se emplea para el proceso de identificación y cuantificación de las formas químicas de un mismo elemento en una muestra dada.

Con base en lo anterior y considerando que el mercurio está catalogado como uno de los elementos más tóxicos, surge la necesidad de evaluar la situación actual de sitios en los cuales se llevaron a cabo actividades de beneficio por amalgamación, la extracción de minerales de mercurio al igual que el reprocesamiento de jales de amalgamación; por lo que con el presente trabajo se espera contribuir en el conocimiento del comportamiento de este elemento en cada uno de los escenarios anteriores, así como en la comprensión de los factores involucrados en el control de su movilidad y biodisponibilidad.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar los niveles de mercurio en los principales residuos minero-metalúrgicos generados por actividades de producción primaria, producción secundaria de mercurio y de amalgamación, así como en suelos aledaños a los residuos en el estado de San Luis Potosí, que en conjunto con su caracterización y la evaluación de su disponibilidad ambiental, contribuyan a la comprensión del comportamiento geoquímico del mercurio en este tipo de escenarios.

OBJETIVOS PARTICULARES

- 1.- Identificar escenarios de producción primaria, secundaria y/o beneficio por amalgamación representativos de la potencial contaminación por mercurio.
- 2.- Analizar las concentraciones totales de mercurio en suelo, residuos y/o sedimentos en los diferentes escenarios de contaminación.
- 3.- Evaluar la movilidad y bioaccesibilidad del mercurio presente en suelo, residuo y/o sedimento en los diferentes escenarios de contaminación.
- 4.- Determinar las especies de mercurio presentes en suelo, residuo y/o sedimentos en los diferentes escenarios de contaminación.

CAPÍTULO I.- ANTECEDENTES



“Pesado como la roca, fluye como el agua”

Anónimo

El mercurio representa un constituyente natural de la corteza terrestre con una concentración promedio de 0.07 mg/kg (Kabata-Pendias 2010). La mayor abundancia se encuentra en sedimentos arcillosos, seguido de rocas sedimentarias (0.01 a 0.04 mg/kg) y finalmente en rocas ígneas (0.004 a 0.08 mg/kg) (Kabata-Pendias 2010).

Dentro de sus características físico-químicas el mercurio presenta una coloración blanca-plateada en su estado elemental y es el único elemento en estado líquido a condiciones normales de temperatura y presión. Cuenta con tres estados de oxidación: a) elemental (Hg^0); b) monovalente o mercurioso (Hg_2^{2+}) y; c) divalente o mercúrico (Hg^{2+}) (ATSDR 1999; Syeveresen y Kaur 2012; García-Sánchez y cols. 2009). En la Tabla 1.1 se presentan las características físico-químicas de las especies de mercurio con mayor relevancia.

Tabla 1. 1.- Características físicas y químicas de especies inorgánicas de mercurio (ATSDR 1999).

Característica / Especie Química	Mercurio metálico	Cloruro mercúrico	Cloruro mercurioso	Sulfuro mercúrico
Fórmula química	Hg ⁰	HgCl ₂	Hg ₂ Cl ₂	HgS
Peso molecular	200.59	271.52	236.09	232.68
Estado físico	Líquido	Sólido cristalino (rómbo)	Sólido cristalino (rómbo)	Sólido cristalino (cúbico o hexagonal)
Punto de fusión	-38.87°C	277°C	Transición de rojo a negro 386°C, sublima a 446°C (negro), y sublima a 583°C (el rojo)	Sublima entre 400-500°C
Punto de ebullición	356.72°C	302°C	384°C	Sin Dato
Densidad	13.534 g/cm ³ a 25°C	5.4 g/cm ³ a 25°C	6.99-7.15 g/cm ³	7.55-7.70 g/cm ³ (negro) y 8.06-8.12 g/cm ³
Solubilidad en agua	0.28 µmol/L a 25°C	48 g/100mL a 100°C, 6.9 g/100 mL a 20°C	2.0 x10 ⁻⁴ g/ 100 mL a 25°C	Insoluble en agua, soluble en agua regia con emisión de S, soluble en HCl caliente con formación de H ₂ S
Solubilidad en solventes orgánicos	Soluble en H ₂ SO ₄ en ebullición, soluble en HNO ₃ , insoluble en HCl, soluble en pentano 2.7 mg/L	1 g/200 mL C ₆ H ₆ , 22 mL de éter, 12 mL de glicerol, 40 mL de CH ₃ COOH, acetona, CH ₃ OH; 33 g/100 mL de alcohol a 25°C	Insoluble en alcohol y éter	Insoluble en alcohol
Presión de vapor	2x10 ⁻³ mm Hg a 25°C	1 mm Hg a 136.2°C		

Tabla 1.1.- Características físicas y químicas de especies inorgánicas de mercurio (ATSDR 1999) (continuación)

Característica / Especie Química	Acetato mercúrico	Cloruro de metilmercurio	Dimetil mercurio
Fórmula química	HgC ₄ H ₆ O ₄	CH ₃ HgCl	(CH ₃) ₂ Hg
Peso molecular	318.70	251.1	230.66
Estado físico	Sólido cristalino	Sólido cristalino	Líquido
Punto de fusión	178-180°C	170°C	Sin dato
Punto de ebullición	Sin dato	Sin dato	92°C
Densidad	3.28 g/cm ³	4.0 g/cm ³ a 25°C	3.18 g/cm ³ a 20°C
Solubilidad en agua	25 g/100 mL a 10°C, 100 g/100 mL a 100°C	<0.1 mg/mL a 21 °C	Insoluble
Solubilidad en solventes orgánicos	Soluble en alcohol, ácido acético	10-50 mg/mL C ₂ H ₅ OH a 27°C, 100 mg/mL acetona a 27°C	Soluble en alcohol
Presión de vapor	Sin dato	0.0085 mm Hg a 25°C	Sin dato

El mercurio ha sido un elemento ampliamente usado desde la prehistoria, ya que representó uno de los principales componentes de las pinturas rupestres, como pigmento ornamental por los romanos o tinte de vestiduras de los patricios (descendientes de los primeros padres de Roma); también se empleó para producir bermellón, pigmento de color rojo-anaranjado oscuro producido a partir de la molienda del cinabrio. Durante la Edad Media los alquimistas lo utilizaron en la búsqueda de la piedra filosofal, con la creencia de la transmutación de los metales en oro (Martínez-Coronado 2012). En el periodo comprendido entre los siglos XVI y XVIII se empleó como antiséptico y medicamento en el tratamiento de la sífilis (Leitner y cols. 2007). En la industria minera para el año de 1557 se comenzó a emplear en el beneficio de plata aprovechando sus propiedades de amalgamación, mientras que para 1643 Torricelli construyó el primer barómetro de mercurio y finalmente en 1714, Fahrenheit elaboró el termómetro de mercurio (Nriagu 1994; Martínez-Coronado 2012).

1.1. EL MERCURIO EN EL AMBIENTE

1.1.1. Fuentes naturales de emisión de mercurio

Dentro de las fuentes de emisión de mercurio al ambiente se encuentran los procesos naturales, es decir, aquellos en los cuales no hay intervención del hombre (Gaffney y Marley 2014). Las principales fuentes naturales de emisión de mercurio son los océanos y lagos, de los cuales se ha estimado un aporte de 2 778 t/año (54 % del aporte total global natural), seguido de los suelos con un aporte de 1 336 t/año (26 %) y en tercer sitio la combustión de biomasa, la cual se estima en cerca de 675 t/año (13 %) (Pirrone y cols. 2010; Mason y cols. 2012).

1.1.2. Fuentes antropogénicas de emisión de mercurio

Además de las fuentes naturales, las emisiones de mercurio pueden ser de origen antropogénico dentro de las que destacan la producción artesanal de oro y plata (410 a 1 040 t/año), la elaboración de lámparas fluorescentes, baterías, material de medición (23.7 a 330 t/año) y la industria cloro-alcalina (10.2 a 54.7 t/año); la quema de combustibles fósiles (304 a 678 t/año), la obtención de Al, Pb, Cu y Zn (82 a 660 t/año), producción de cemento (65.5 t/año a 646 t/año) y, producción de metales ferrosos (20.5 a 241 t/año). Los aportes totales de mercurio por estas fuentes se estiman alrededor de 1 010 a 4 070 t/año (AMAP/UNEP 2013). Por otra parte los

principales países de acuerdo al inventario presentado por el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP por sus siglas en inglés) en 2010 con los mayores aportes de mercurio a la atmósfera fueron Estados Unidos (55.6 t), Australia (21.6 t), Japón (19.6 t), México (20.52 t) y Polonia (14.85 t) (UNEP 2013).

1.2. MERCURIO EN LA ATMÓSFERA

El mercurio emitido a la atmósfera por fuentes naturales y antropogénicas puede asociarse a las tres fases disponibles: gaseosa, acuosa y sólida, donde es sometido a una serie de procesos de óxido-reducción, complejación, interacción con la superficie de los aerosoles, nubes, nieve y hielo que favorecen el cambio de una especie de mercurio a otra, mientras que los mecanismos físicos como el arrastre eólico e hídrico, la deposición seca y húmeda, transportan las especies de mercurio tanto reducidas como oxidadas de un lugar a otro (Pirrone y cols. 2010; Subir y cols. 2011).

Más del 95% de mercurio presente en la atmósfera se encuentra como mercurio gaseoso elemental (MGE) (0.01 y 10 ng/m^3) y, a consecuencia de su baja velocidad de deposición y elevada presión de vapor ($2 \times 10^{-3} \text{ mm Hg}$ a 25°C) presenta tiempos de residencia atmosféricos que oscilan entre 0.5 y 1.5 años (Fitzgerald y Lamborg 2003). Esta característica favorece el transporte de MGE a grandes distancias a partir de la fuente de emisión. Por otra parte, el 5% del mercurio atmosférico restante se compone de mercurio gaseoso reactivo y mercurio particulado (MRG y MP) ($< 10 \text{ pg/m}^3$) que a diferencia del MGE, presentan tiempos de residencia más cortos que pueden ir de minutos a horas, gracias a ello pueden ser removidos de la atmósfera rápidamente a través de procesos de deposición húmeda y seca (Fitzgerald and Lamborg 2003; AMAP/UNEP 2013).

1.3. MERCURIO EN SISTEMAS ACUATICOS

Dentro de los procesos naturales involucrados en la entrada de mercurio al medio acuático se encuentran principalmente la deposición atmosférica, los procesos geogénicos y de erosión (AMAP/UNEP 2013), mientras que los aportes de origen antrópico provienen de descargas directas de residuos, o bien de descargas indirectas generadas por el arrastre de partículas de residuos, suelos y sedimentos contaminados con mercurio (UNEP 2013).

De acuerdo al reporte presentado por el Programa de la Naciones Unidas para el Ambiente (UNEP por sus siglas en inglés) y el Programa de Evaluación y Monitoreo del Ártico (AMAP, por sus siglas en inglés) (2013), la liberación anual de mercurio a los sistemas acuáticos corresponde principalmente a la minería artesanal de oro (881 t/año), seguida de la minería de cobre, zinc, aluminio y plomo (92.54 t/año) y en menor grado la industria cloro-alcalina (2.84 t/año).

El mercurio en el medio acuático, constituido por agua, sedimento, fauna y flora acuática, está sujeto a una amplia gama de procesos y transformaciones químicas y bioquímicas que condicionan su especiación y transporte (Gworek y cols. 2016).

En aguas dulces superficiales procedentes de sitios no contaminados las concentraciones de mercurio se presentan en un rango entre 1 y 20 ng/L, distribuido en fase coloidal, particulada y disuelta (Morel y cols., 1998). Las variaciones entre éstas dependen de los cambios estacionales, la profundidad batimétrica, la presencia de organismos vivos como fitoplancton y bacterias que forman una suspensión orgánica (Boske y cols. 2002).

El mercurio disuelto comprende el mercurio elemental acuoso $Hg^0_{(ac)}$, una especie volátil pero ligeramente reactiva, especies mercúricas (Hg^{2+}) y especies orgánicas de mercurio ($C_xH_yHg_z$) (Morel 1998). En sistemas estratificados las concentraciones de Hg^0 son superiores en las regiones superficiales donde se presenta un mayor intercambio de oxígeno entre la atmósfera y los cuerpos de agua, mientras que las especies orgánicas predominan en zonas cercanas a los sedimentos (Morel 1998).

En el caso del Hg^{2+} éste no se presenta como ion libre, sino como una mezcla de hidroxí- y cloro- compuestos entre los que se mencionan $Hg(OH)^+$, $Hg(OH)_2$, $Hg(OH)_3^-$, $HgCl^+$, $HgClOH$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$ cuya proporción depende principalmente del pH y la concentración de iones Cl^- (Morel 1998; Boszke y cols, 2002).

A pesar de que los hidroxí y cloro compuestos de mercurio son las especies predominantes, también es posible la presencia de sulfuros de mercurio en aguas superficiales a concentraciones nano molares considerando que una de las características del mercurio es su afinidad por el azufre dada su naturaleza calcofílica, propiedad que rige su comportamiento principalmente en

aguas anóxicas ricas en sulfuros, por lo que es posible determinar bajo estas condiciones, especies como HgS_2H_2 , HgS_2H^- y HgS_2^{2-} y CH_3HgS^- (Morel y cols. 1998).

Otros de los parámetros que regulan la predominancia de especies de mercurio en los cuerpos de agua son las condiciones de óxido-reducción, pH y contenido materia orgánica disuelta (MOD) (Boszke y cols. 2002; Ravichandram 2004).

La metilación de mercurio consiste en la transferencia de un grupo metilo proveniente de un compuesto orgánico al ion metálico (Gu y cols. 2011). El metil mercurio (CH_3Hg^+) representa la forma más común de mercurio orgánico y se considera la especie más tóxica de éste elemento (Gworek y cols. 2016). Se ha reportado que la metilación de mercurio puede ocurrir tanto en condiciones aerobias como anaerobias, biótica y abióticamente (Batrakova y cols. 2014). La metilación es un procesos que se ve afectado por condiciones de pH, temperatura, concentración de sulfatos, disponibilidad de carbono orgánico y salinidad (Batrakova y cols., 2014; Gworek y cols. 2016).

1.4. MERCURIO EN SUELOS

El mercurio es un constituyente natural de la corteza terrestre con una abundancia promedio de 0.07 mg/kg (Kabata-Pendias 2010). En los suelos, el contenido de mercurio alrededor del mundo se encuentra entre 0.58 y 1.8 mg/kg con un promedio de 1.1 mg/kg, siendo los histosoles y cambisoles, los suelos con mayor contenido de mercurio (Kabata-Pendias 2010).

La contaminación de los suelos por mercurio está principalmente relacionada con la industria minera del propio elemento, así como de minerales de Cu, Zn, Fe, la minería artesanal de oro, la industria cloro-alcalina y la agricultura debido al uso de fungicidas que contienen mercurio en su formulación (Kabata-Pendias 2010).

1.4.1. Fase sólida del suelo

La fase sólida del suelo se compone de minerales originados directamente del material parental (minerales primarios) que dio origen a los diferentes tipos de suelo debido a procesos de intemperización, de minerales secundarios generados por procesos de intemperización de los minerales primarios, así como de material orgánico procedente de la descomposición de material

vegetal y microbiano (Yaron y cols. 2012). Las concentraciones totales de Hg^{2+} en la fase sólida se han determinado en el rango entre 50 a 500 ng/g (Skylberg y cols. 2006).

En esta fase del suelo los procesos de sorción representan los mecanismos más importantes que rigen la retención de metales y metaloides como el mercurio. La sorción involucra la internalización de un catión parcialmente hidratado a la estructura mineral, lo cual se denomina absorción, así como la interacción de la superficie mineral con un catión o un anión, a lo que se conoce como adsorción (Bauer y Velde 2014). En éstos procesos la fracción mineral, la fracción orgánica, la capacidad e intercambio catiónico, el pH, las condiciones de óxido reducción, la concentración de iones Cl^- y del mismo mercurio, determinan la capacidad de los suelos en la adsorción del elemento (Gabriel y Williamson 2004; do Valle y cols. 2006; Ramalhosa y cols. 2006; Jing y cols. 2007; Acosta y cols. 2011).

1.4.1.1. Fracción mineral

En la fase sólida del suelo, hablar de los componentes mayoritarios se refiere a aquellos cuya concentración es superior a 100 mg/kg, mientras que los otros elementos se denominan elementos traza (Sposito 2008). Los elementos mayoritarios en la superficie terrestre al combinarse con el oxígeno llegan a formar fases minerales específicas como silicatos, óxidos e hidróxidos, carbonatos, fosfatos y sulfatos (Bauer y Velde 2014).

Los silicatos representan la fase mineral predominante en la superficie terrestre, cerca del 90%, los cuales se caracterizan por presentar una estructura covalente de un átomo de silicio y cuatro átomos de oxígeno (SiO_4^{4-}), lo que les confiere la característica aniónica. A esta fase mineral se asocian principalmente elementos como el Al, Na, K, Ca, Fe y Mg. (Yaron y cols. 2012; Bauer y Velde 2014). Éste tipo de minerales pueden ser alterados por intemperismo y químico dando lugar a una serie de minerales primarios alterados, denominados minerales secundarios como las arcillas (Yaron y cols. 2012).

Los óxidos e hidróxidos representan las condiciones ambientales de formación de los suelos, los cuales varían en estructura, composición y grado de cristalinidad. La formación de los diferentes tipos de óxidos e hidróxidos depende de factores ambientales como son la temperatura, condiciones de humedad, contenido de materia orgánica, pH y las condiciones de oxidación y

reducción del medio. Los óxidos de mayor abundancia en los suelos son aquellos que contienen Fe y Mn en su estructura, además de que pueden presentarse como oxihidróxidos en la fase acuosa del suelo (Sposito 2008; Bauer y Velde 2014).

El tercer tipo de minerales son los carbonatos, la forma más estable de carbono inorgánico. Este tipo de fase mineral generalmente se encuentra asociado a elementos como el Na, K, Sr y Ca. En la naturaleza existen alrededor de 170 diferentes minerales de este tipo (Bauer y Velde 2014).

Los fosfatos representan las sales del ácido fosfórico cuya estructura se basa en un átomo de fósforo y cuatro átomos de oxígeno (PO_4^{3-}). En promedio los suelos contienen entre 5 000 y 1 000 mg/kg de fósforo, ya sea de origen orgánico o inorgánico. Respecto al fósforo orgánico su principal fuente en los suelos corresponde al humus y otro tipo de material orgánico, mientras que el fósforo inorgánico proviene de los procesos biológicos desarrollados por los organismos del suelo. El fosfato al presentar carga negativa reacciona fácilmente con cationes de Fe, Al y Ca (Bauer y Velde 2014). En la naturaleza existen 391 minerales de fosfato lo cual indica una gran variedad de sustituciones catiónicas y estructuras cristalinas (Huminicki y Hawthorne 2002).

Los sulfatos representan las sales del ácido sulfúrico, estando constituidos de un átomo de azufre y cuatro átomos de oxígeno (SO_4^{2-}). Los minerales de sulfato predominantes son los asociados a Na, K, Ca y Mg (Bauer y Velde 2014).

De esta variedad de fases minerales para el caso del Hg^{2+} se ha reportado que las arcillas, óxidos amorfos, hidróxidos, oxihidróxidos de Fe, Mn y Al, así como el FeS amorfo, constituyen los principales adsorbentes inorgánicos (Gabriel y Williamson 2004). En el caso de la capacidad de adsorción de Hg^{2+} por arcillas se ha determinado que es illita > montmorillonita > caolinita, y para especies orgánicas de mercurio, la capacidad de adsorción de arcillas es montmorillonita > alófana > caolinita (Adriano 2001).

La sorción de mercurio a la fracción mineral depende del tipo de esfera que se origine en el proceso de adsorción, es decir que para especies con carga, como el ion Hg^{2+} , su asociación a complejos de esfera externa estará dada por fuerzas electrostáticas, mientras que a complejos de esfera interna será a través de enlaces covalentes o enlaces iónicos. En el caso de especies de

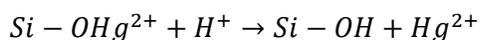
mercurio neutras o sin carga, se presentarán fuerzas Van der Waals, interacciones dipolo o bien, puentes de hidrógeno (Adriano 2001; Gabriel y Williamson 2004; Bengtsson y Picado 2008).

El tamaño de grano de los minerales del suelo es otro de los parámetros que afecta la adsorción de mercurio, siendo las partículas pequeñas las que presentan una mayor resistencia a procesos de desgaste o intemperización así como una elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC), siendo éste parámetro el que ejerce una importante influencia en la adsorción de la mayoría de los metales en suelo, el cual a su vez se ve afectado por las condiciones de pH para el desarrollo de cargas positivas y negativas (Fukue y cols. 2006; Bengtsson y Picado 2008). Aunado a lo anterior las partículas pequeñas ofrecen una mayor área superficial por unidad de peso a diferencia de partículas de mayor tamaño (Bengtsson y Picado 2008).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de un suelo se define como la suma total de cationes intercambiables que pueden ser adsorbidos a un valor de pH determinado, y es una medida de la cantidad de sitios cargados negativamente que pueden retener iones cargados positivamente mediante fuerzas electrostáticas (Bauer y Velde 2014). En los suelos la MO y las minerales de arcilla (originados a partir de silicatos) a valores de pH cercanos a la neutralidad presentan una elevada CIC, no así a condiciones de pH ácidas, lo que indica que la CIC se ve afectada por las condiciones de pH del suelo (Bauer y Velde 2014). Los minerales que presenten en su superficie grupos OH, al igual que la MO, son capaces de liberar protones a pH elevados por lo que la carga de la fase mineral tiende a ser negativa resultando en un incremento en la CIC, mientras que a valores de pH bajos son capaces de aceptar protones, la carga tiende a ser positiva disminuyendo así la CIC (Bauer y Velde 2014).

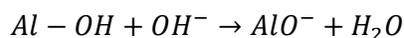
El pH como se ha observado es otro factor importante en la capacidad de adsorción del suelo al verse disminuida con un descenso en los valores de éste parámetro ya que en condiciones ácidas, los iones H⁺ tienen la capacidad de desplazar a los iones Hg²⁺ de la superficie mineral de acuerdo a la Ecuación 1.1.

Ecuación 1.1:

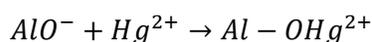


Mientras que si se genera un incremento en el pH del medio se favorece la retención de iones Hg^{2+} debido a una alteración de la superficie del mineral, como se muestra en las Ecuaciones 1.2 y 1.3. En este caso, el enlace entre el mercurio y el óxido de aluminio representa un complejo de esfera interna (Gabriel y Williamson 2004).

Ecuación 1.2:



Ecuación 1.3:



En un estudio realizado por Anderson (1979) se determinó que en suelos que presentan condiciones de pH neutras a alcalinas, los minerales son los componentes con mayor capacidad de adsorción debido a la presencia de iones hidroxilo y al resultante formación de $HgOH^{+}$ y $Hg(OH)_2$, mientras que en suelos ácidos, el material orgánico es el componente clave en dichos procesos.

La concentración de iones Cl^{-} representa otro factor que reduce la adsorción de Hg^{2+} en suelos debido a la formación de especies solubles como $HgCl_2$, $HgCl_3^{-}$ y $HgCl_4^{2-}$ afectando negativamente la interacción de las especies de mercurio con los sitios de adsorción de las fases minerales del suelo (Gabriel y Williamson, 2004; Jing y cols. 2007; Acosta y cols., 2011).

1.4.1.2. Fracción orgánica

La materia orgánica natural en los suelos representa una mezcla de compuestos resultantes de procesos y transformaciones de origen químico y biológico, siendo las sustancias húmicas los principales componente de la materia orgánica (Sposito 2008; Yaron y cols. 2012).

Las sustancias húmicas a su vez se dividen de acuerdo a su solubilidad en ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas (Boszke y cols. 2003). Los ácidos fúlvicos son solubles en un rango amplio de pH, los ácidos húmicos únicamente son solubles bajo condiciones alcalinas mientras que las huminas son insolubles en un amplio rango de pH (Boszke y cols. 2003). Las diferencias de solubilidad de estos componentes de la materia orgánica del suelo se deben principalmente a que los ácidos fúlvicos poseen pesos moleculares bajos, seguidos de los ácidos húmicos y

finalmente las huminas, las cuales presentan mayores pesos moleculares (Boszke y cols. 2003; Gabriel y Williamson 2004).

Otros de los componentes de la fracción orgánica de los suelos son los polisacáridos, péptidos y proteínas, taninos, lípidos, carbón y musílagos (Yaron y cols. 2012).

Así mismo, la MO disminuye la adsorción del mercurio en los minerales del suelo debido a la formación de complejos como consecuencia de la elevada afinidad entre ambos o bien, por una competencia entre los sitios de adsorción superficiales de los minerales del suelo (Bengtsson y Picado 2008; Yang y cols. 2007). La unión de Hg^{2+} a la materia orgánica se da gracias a la presencia de S en los grupos funcionales como tioles (R-SH), disulfuros (R-S-S-R) o disulfanos (R-S-SH) (Xia y cols. 1999). Además del sulfuro, el oxígeno y nitrógeno presente en la MO pueden formar enlaces con mercurio pero en menor proporción (Hesterberg y cols. 2001; Skylberg y cols. 2006; Kwaansa-Ansah y cols., 2012).

1.4.2. Fase acuosa del suelo

El contenido de agua en el suelo proviene de la precipitación atmosférica así como del subsuelo, cuyas contribuciones al contenido de humedad en el suelo dependerán de las condiciones climatológicas del sitio así como de los balances hídricos existentes entre la atmósfera y el sistema planta-suelo (Mirsal 2008).

Los principales constituyentes de la solución acuosa del suelo son sales disueltas en forma iónica (Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+} , NO_3^{-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , Cl^{-}) (Mirsal 2008). Las concentraciones de cada uno de estos componentes en la solución acuosa del suelo dependerán de las condiciones de pH del suelo, las condiciones de oxidación y los procesos de afinidad como la adsorción, precipitación y desorción. Uno de los principales factores que determinan el pH del suelo es el contenido de CO_2 a consecuencia de la formación de ácido carbónico (Mirsal 2008). Respecto a las concentraciones totales de Hg^{2+} en la fase acuosa, se ha reportado se encuentran en el rango de 5 a 100 pM (Skylberg 2006).

En esta fase de suelo, el Hg^{2+} puede estar formando compuestos con iones Cl^{-} y OH^{-} debido a su abundancia y estabilidad dando lugar a $Hg(OH)_2$, $HgCl_2$ y $HgOHCl$ (Kim y cols. 1997;

Gabriel y Williamson 2004, Bollen y cols. 2008). Además de ello el COD y el S^{2-} representan los segundos ligandos mayoritarios en esta fase, por lo que de acuerdo a Jackson (1998) también es posible determinar las especies HgS_2^{2-} , $Hg(SH)_2$, $HgSH^+$, $HgOHSH$ y $HgClSH$, las cuales dependen principalmente del potencial óxido-reducción, ya que generalmente los suelos presentan condiciones oxidantes, sin embargo en las zonas saturadas u horizontes profundos prevalecen las condiciones reductoras, en las cuales el mercurio se encuentra como Hg^{2+} y la presencia de iones S^{2-} se incrementa (Gabriel y Williamson 2004).

Por otra parte el Hg^{2+} que no se encuentra formando complejos es susceptible a la metilación por acción microbiana bajo condiciones aerobias o anaerobias (Gabriel y Williamson 2004). El metil mercurio (CH_3Hg^+) y el dimetil mercurio ($(CH_3)_2Hg$) son las formas más comunes de mercurio metilado, sin embargo el $(CH_3)_2Hg$ es insoluble en agua y altamente volátil, a diferencia del CH_3Hg^+ que cuenta con una elevada solubilidad en agua y que puede existir asociado a diferentes ligandos inorgánicos (CH_3HgCl , CH_3HgOH y CH_3HgSH) así como con ligandos orgánicos (Schlüter 2000).

1.4.3. Fase gaseosa del suelo

La fase gaseosa del suelo representa una mezcla de gases que se movilizan a través de los poros del suelo que no han sido ocupados por agua intersticial y cuya composición difiere de la mezcla de gases atmosféricos, lo cual se presenta en la Tabla 1.2.

Tabla 1. 2. Principales gases constituyentes del aire atmosférico y de suelo (Mirsal 2008).

Sistema	Composición (%)		
	Nitrógeno	Oxígeno	Dióxido de carbono
Gases atmosféricos	78	21	0.03
Gases suelo	78	15-20	0.25-5.0

Las diferencias observadas en la composición del aire de los diferentes compartimentos ambientales son responsables de la generación de gradientes de presión entre ambos sistemas, y

por ende un flujo de gases en el sistema suelo. Otros gases que pueden encontrarse en esta fase son el CO, CH₄, H₂S, NH₃ y vapor de agua (Mirsal 2008).

En ésta fase se presentan además especies volátiles de mercurio responsables de importantes contribuciones a la atmósfera (AMAP/UNEP 2013). La desgasificación de mercurio en suelos se ve favorecida por eventos de precipitación e irrigación, ya que las emisiones de mercurio posteriores a un evento de lluvia pueden ser hasta cinco veces superiores a lo emitido previo al evento (Song y Van-Heyst 2005; Lin y cols. 2011). Los procesos que posiblemente controlan ésta emisión son el desplazamiento de aire intersticial que contiene Hg⁰ debido a la infiltración del agua de lluvia y el incremento en las reacciones de reducción asociadas con los horizontes saturados donde generalmente se presentan condiciones anóxicas o reductoras (Schlüter 2000; Song and Van-Heyst 2005; Lin y cols., 2011).

Varios estudios han reportado que las emisiones de Hg⁰ a partir de los suelos están correlacionadas de forma positiva con la temperatura del ambiente, la temperatura del suelo y la radiación solar, resultando en patrones diurnos con tasas máximas de emisión durante la tarde, que a su vez están correlacionadas negativamente con la humedad relativa y la humedad del suelo (Wallschläger y cols. 1999; Gabriel y cols. 2005; Song y Van Heyst 2005; Rinklebe y cols. 2013).

1.5. YACIMIENTOS MINERALES DE MERCURIO

El mercurio representa aproximadamente el 8.5×10^{-6} % en peso de la corteza terrestre (Morales-Ávila 2008). De acuerdo a la Comisión de Nuevos Minerales, Nomenclatura y Clasificación (CNMNC) de la Asociación Mineralógica Internacional (IMA por sus siglas en inglés) se han identificado 104 minerales de mercurio que incluyen minerales nativos, aleaciones, haluros, sulfuros, arsenuros, selenuros, antimoniuros, telurios, sulfosales, óxidos, carbonatos y sulfatos, los cuales pueden estar presentes en diferentes ambientes magmáticos e hidrotermales, así como en lugares donde se presentan procesos de erosión (Pohl 2011; Hazen y cols. 2012; IMA 2017). De todos los minerales enlistados, los que cuentan con importancia industrial son el cinabrio (α -

HgS), meta cinabrio (β -HgS), mercurio nativo (Hg^0), shvatsita ($(\text{Hg,Cu})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), livingstonita (HgSb_4S_7), corderoita ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$) y calomel (Hg_2Cl_2) (Vasallo 2008).

Los depósitos explotables de mercurio pueden ser del tipo Silico-carbonatado, *Hot-Spring* y Almadén (Rytuba 2003; Morales-Ávila 2008).

1.5.1. Depósito Silico-Carbonatado

Se encuentran ampliamente distribuidos alrededor del planeta, explotados ampliamente en América del Norte. Estos yacimientos se asocian con serpentinitas alteradas a una asociación de carbonatos y silicatos (Rytuba 2003).

La serpentinita comúnmente se encuentra emplazada en zonas de falla donde su impermeabilidad relativa contribuye a localizar fluidos ricos en dióxido de carbono a partir de los cuales se formaron los depósitos de mercurio (Rytuba 2003). Como principales minerales metálicos se encuentran el cinabrio y shvatsita ($(\text{HgCu})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), teniendo una mineralización entre 150 y 250°C (Vasallo 2008).

1.5.2. Depósito *Hot-Spring*

Se encuentran localizados en regiones de volcanismos terciario y moderno, así como en áreas donde se presentan manifestaciones termales, siendo las andesitas-riolitas, las rocas asociadas a este tipo de yacimientos (Rytuba 2003; Vasallo 2008).

Los principales minerales de mercurio presentes en estos yacimientos corresponden al cinabrio (HgS), metacinabrio (β -HgS) y mercurio nativo (Hg^0), además en algunas ocasiones se han encontrado minerales de calomel (HgCl) y corderoita ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$) (Rytuba 2003).

En menas ricas el contenido de mercurio varía entre 3 y 5%, mientras que en menas pobres se tiene un máximo de 0.2%. El intervalo de mineralización en estos yacimientos es a temperaturas entre 70°C y 190°C (Vasallo 2008). Un ejemplo característico de los yacimientos volcanogénicos es Monte Amiata en Italia.

1.5.3. Depósito Tipo Almadén

Se consideran los yacimientos más grandes del planeta, y se localizan en la parte central de España, y solo algunos pequeños depósitos de este tipo se localizan fuera de este sistema (Rytuba 2003). Los yacimientos tipo Almadén constituyen diseminaciones estrato-ligadas en la llamada Cuarcita de Criadero (entre el límite Ordovícico-Silúrico) (Higuera y cols. 2012).

Una característica de estos yacimientos es la presencia de roca piroclástica máfica, propias del magmatismo freatomagnético, formada principalmente por clastos de basaltos olivínicos, lo que indica un ascenso rápido desde el manto de magma primario poco diferenciado (Higuera y cols. 2010).

Otra particularidad del tipo Almadén es que las mineralizaciones son monominerálicas como las vetas de cinabrio que presentan pirita de forma minoritaria y trazas esporádicas de calcopirita o estibina; también llegan a ser monoelementales, donde desde el punto de vista elemental, el mercurio es el único elemento químico que presenta esta característica (Higuera y cols. 2010). La mineralización se presenta entre los 105°C y 220°C, donde las leyes de mercurio en vetas ricas son de 10 a 12%, y de 1.5 a 3% en vetas pobres (Vasallo 2008)

1.5.4. Meteorización de yacimientos

La meteorización de los yacimientos se produce desde el momento en que quedan sometidos a la acción de los agentes meteorológicos externos como es la erosión de minerales suprayacentes. Por otra parte la explotación minera de los yacimientos aumenta el grado de exposición a los agentes atmosféricos, tanto en las labores superficiales como en las subterráneas en las que penetra el aire que se renueva constantemente al infiltrarse hacia las labores (Higuera y cols. 2010).

Algunos de los estudios que se han realizado en el distrito de Almadén indican ciertos efectos de la meteorización como es la alteración de la pirita y del cinabrio. La pirita es el primer sulfuro a meteorizarse a través de su oxidación que puede ser acelerada mediante actividad microbiana, generando la formación de Drenaje Ácido de Mina, pero debido a la acción de los carbonatos

presentes en el yacimiento, el pH de las aguas permanece cercano a la neutralidad (Higueras y cols. 2012).

En cuanto a la alteración del cinabrio, mineral químicamente estable, en algunos sitios de Almadén donde se tiene ausencia de drenaje ácido se ha podido observar compuestos supergénicos de mercurio. Higueras y cols. (2003), describieron la presencia de un sulfato de mercurio, schuetteita ($\text{Hg}_3(\text{SO}_4)\text{O}_2$), mientras que Esbrí y cols., (2010) y Gray y cols., (2010) determinaron la presencia de calomel (Hg_2Cl_2), corderoita ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$), montroidita (HgO), kleinita ($\text{Hg}_2\text{N}(\text{Cl},\text{SO}_4)\cdot n(\text{H}_2\text{O})$), terlinguaita (Hg_2ClO) y gianellaita ($\text{Hg}_4(\text{SO}_4)\text{N}_2$) (Higueras y cols. 2010).

1.6. MINERÍA Y METALURGIA DEL MERCURIO

Los principales yacimientos productores de mercurio se ubicaron en Almadén, España; Idrija, Eslovenia; Monte Amiata, Italia y Huancavelica, Perú, sin embargo existen otros países como China, República Checa, Estados Unidos y México, donde se han localizado y explotado yacimientos de mercurio.

El yacimiento de Almadén se ubica entre las provincias de Ciudad Real, Badajoz y Córdoba, España (Mansilla-Plaza e Iraizoz-Fernández 2012). Éste yacimiento fue explotado desde el siglo IV a.C. y hasta el 2002. De acuerdo con datos históricos en esta región se produjeron entre 304 666 y 400 000 toneladas de mercurio entre 1501 y el 2000, lo que correspondió a un tercio de la producción histórica mundial (Hylander y Meili 2003; Oyarzun-Muñoz y cols. 2014).

Por otra parte, el yacimiento ubicado en Idrija, Eslovenia, se encuentra en las inmediaciones de las fronteras con Italia y Austria. Idrija es la única mina en el mundo que contiene mercurio nativo y cinabrio para su explotación (Giumlia-Mair 2007). En un periodo comprendido entre 1510 y 2005, se registró una producción total de 107 311 toneladas de mercurio (Hylander y Meili 2003; Puche-Riart y Mazadiego-Martínez 2003).

Los yacimientos de mercurio de Monte Amiata se componen de un conjunto de minas en Abbadia San Salvatore, Le Bagnore, Monte Labbro, Solforate, Morone, Catabbio, Satturnia, Cerreto Piano y Zolfiere (Hylander y Meili 2003). La producción de mercurio en Monte Amiata

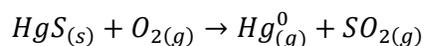
fue disminuyendo como consecuencia de la baja en el precio del metal con una producción total de 104 473 toneladas en un periodo comprendido entre 1851 y 1982 (Hylander y Meili 2003).

En América la producción de mercurio inició en 1564 en el yacimiento localizado en Huancavelica, Perú, que abasteció en menor medida las haciendas de beneficio de la Nueva España (Puche-Riart y Mazadiego-Martínez 2003). La producción de mercurio en Huancavelica alcanzó las 57 962 toneladas (Hylander y Meili 2003).

1.6.1. Producción primaria de mercurio

La producción primaria consiste en la explotación del cinabrio (HgS), el principal mineral de mercurio, el cual es triturado y llevado a tostación a temperaturas que oscilan entre los 600°C y 700°C. A ésta temperatura el cinabrio se descompone liberando dióxido de azufre (SO₂) y vapores de mercurio elemental de acuerdo a la Ecuación 1.4 (Tejero-Manzanares y cols. 2014; Blesa y Castro 2015).

Ecuación 1.4:



Posteriormente estos vapores son canalizados a cámaras de condensación donde el mercurio elemental es recuperado en estado líquido por condensación (Tejero-Manzanares y cols. 2014). Éste método no representa un proceso eficiente en la recuperación de mercurio ya que se han encontrado residuos de la tostación (calcina) con elevadas concentraciones de mercurio (160 a 34 000 mg/kg) (Bernaus y cols. 2006; Stetson y cols. 2009; Lopez-Anton y cols. 2010).

A lo largo de la historia se han desarrollado diversos sistemas para la obtención del mercurio, originándose principalmente en España, Eslovenia e Italia, que con el pasar de los años y las necesidades de abastecimiento, fueron evolucionando en busca de un mayor rendimiento en la recuperación del elemento.

Hylander y Meili (2003) reportaron la producción primaria total global de mercurio en el periodo 1500-2000, la cual se presenta de forma resumida en la Tabla 1.3.

**Tabla 1. 3. Producción mundial de mercurio de 1500 al año 2000.
Modificada de Hylander y Meili (2003).**

REGION	PAIS	PRODUCCIÓN Hg (Toneladas)	% GLOBAL
Europa	España	304 666	33.0
	Eslovenia	107 311	11.6
	Italia	104 473	11.3
	Otros países	11 588	1.3
	TOTAL	528 038	57.2
América	A. Norte	137 230	14.9
	A. Central y Sudamérica	57 962	6.3
	México	32 250	3.5
	TOTAL	227 442	24.7
	Rusia	77 788	8.4
	TOTAL	77 788	8.4
Asia	China	45 978	5.0
	Otros países	15 268	1.7
	TOTAL	61 246	6.7
África y otros países	TOTAL	28 298	3.1

Con base en la tabla anterior se tiene una producción total global de 922 812 toneladas, por otra parte de acuerdo a los datos presentados por el Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS por sus siglas en inglés), y a pesar de las restricciones en la producción de mercurio primario establecidas en el Convenio de Minamata entrado en vigor en Octubre de 2013, los registros de producción primaria de mercurio en el periodo de 2001 a 2016 asciende a 32 211 toneladas, producidas principalmente por China, México, Perú, Kirguistán, Tayikistán, Argentina y Chile (USGS 2017).

1.6.1.1. Producción primaria de mercurio en México

En el caso de México, el Consejo de Recursos Minerales (COREMI) cuenta con el registro de 83 minas de mercurio ubicadas en los estados de Querétaro, Chihuahua, Durango, Estado de México, Guanajuato, Guerrero, Zacatecas y San Luis Potosí (INEGI 2009; INE 2000).

En San Luis Potosí los yacimientos de mercurio corresponden a placeres aluviales formados por detritos derivados de rocas ígneas intrusivas y rocas volcánicas. El principal distrito minero de mercurio es el de Guadalcázar donde se localizan las zonas mineralizadas de Villa de Reyes y Guadalcázar (SGM 2008). Respecto a la zona de Villa de Reyes, la mineralización de mercurio

está dada por vetas y mantos de cinabrio con rumbo noroeste-sureste, echados al norte y espesores de 0.90 a 1.34 m, encajonados en rocas riolíticas alteradas, siendo el cuarzo el mineral de matriz. Las leyes del mercurio en esta zona mineralizada corresponden en promedio a un 2.5% (SGM 2008). En el caso de la región de Guadalcázar la mineralización de mercurio se encuentra alojada en calizas formando chimeneas o cuerpos irregulares donde se han determinado leyes de 0.0015% (SGM 2008). Dentro de la región de Guadalcázar se encuentra la zona de La Tapona conformada por la Formación El Abra-Tamasopo, del Cretácico superior, Albiano-Santoniano, como la unidad más antigua que se compone de calizas en las cuales se concentra el mercurio con un promedio de 6% a 8% (SGM 2008).

De acuerdo con CCA (2013), en México se produjeron un total de 18 532 toneladas de mercurio de 1922 a 1967, y de acuerdo a los anuarios estadísticos del Consejo de Recursos Naturales no Renovables y el Consejo de Recursos Minerales, de 1968 a 1994 se tuvo una producción de mercurio nacional de 11 285 toneladas (SGM 2017), sin embargo a pesar de que no existen registros de producción primaria en México posteriores a 1994, el Servicio Geológico de los Estados Unidos indica que de 1995 al 2016 México tuvo una producción (considerando las exportaciones) de 45 465.2 toneladas (USGS 2017), lo que hace un total de 75 282.2 toneladas de mercurio primario en el periodo de 1922 al 2016.

Respecto a las posibles reservas de mercurio primario en México se estima que pueden oscilar entre 42 000 y 500 000 toneladas principalmente en los estados de Zacatecas, Querétaro y San Luis Potosí (CCA 2013).

1.6.2. Residuos asociados a la producción primaria de mercurio

Durante el proceso de producción primaria de mercurio se generan diferentes tipos de residuos, uno de ellos son los denominados terreros, materiales que carecen de interés económico provenientes de las actividades de exploración y minado, constituidos principalmente de material geológico heterogéneo cuyas características fisicoquímicas dependen de la geoquímica y mineralogía del yacimiento, lo que involucra la presencia de fases primarias y secundarias de mercurio (Lottermoser 2007). En muestras de terreros pertenecientes a la comunidad de Almadén y Asturias en España, se han determinado concentraciones de 902 mg/kg y hasta 27

350 mg/kg, siendo identificadas las especies HgCl_2 y Hg_2Cl_2 , los cuales pueden considerarse minerales secundarios debido a las características de los yacimientos en España tipo Almadén (Esbrí y cols. 2010). Por otra parte en California, Estados Unidos, las concentraciones de mercurio en terreros se determinó entre 188 mg/kg y 23 310 mg/kg, en esta caso las especies identificadas fueron principalmente $\alpha\text{-HgS}$ (81% -100%) y Hg^0 (9% -22%), como fases minerales primarias y, $\beta\text{-HgS}$ (19%) como fase mineral secundaria (Kim y cols. 2004). De igual forma Yin y cols. (2013) en muestras de material no beneficiado en China, se cuantificaron desde 2 400 mg/kg y hasta 46 000 mg/kg de mercurio, nuevamente siendo la fase mineral primaria $\alpha\text{-HgS}$ la predominante (99 %), así como $\beta\text{-HgS}$ (1%).

Un segundo tipo de residuos son las calcinas, que representan al material generado por la trituración y tostación del mineral durante el beneficio metalúrgico del mercurio (Bernaus y cols. 2006; Stetson y cols. 2009; Smith y cols. 2014). Las concentraciones de mercurio que han sido determinadas en calcinas de China, Estados Unidos y España, se encuentran en un margen entre 40 mg/kg y 35 000 mg/kg, que a diferencia de los terreros, se identificaron una mayor cantidad de especies de mercurio asociadas a los cambios de especie durante el beneficio del mineral. Dentro de estas especies se encuentran $\beta\text{-HgS}$ (33% - 89%), HgO (5% - 55%), $\alpha\text{-HgS}$ (22% - 36 %), $\text{Hg}_3\text{OCl}_3(\text{OH})$ (17% - 23%), HgSe (18%), Hg^0 (9% - 16%), HgCl_2 (6%), así como otras especies de las cuales no se ha indicado su porcentaje como Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_2\text{N}(\text{Cl},\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, Hg_2ClO , $\text{Hg}_4(\text{SO}_4)\text{N}_2$ (Kim y cols. 2004; Bernaus y cols. 2006; Stetson y cols. 2009; Gray y cols. 2010; Jew y cols. 2011; Yin y cols. 2013).

Aunado a éstos residuos sólidos que pueden identificarse en las zonas mineras, existe además la generación de vapores y que son emitidos a la atmósfera, ya que de acuerdo con Hylander y Meili (2003) por cada 1 500 toneladas de mercurio producido, se emitían a la atmósfera alrededor de 10 toneladas de mercurio, lo que representa entre 215 y 237 toneladas de mercurio emitidas únicamente en México y de 1 193 a 1 315 toneladas a nivel mundial (Ferrara y cols. 1998; Hylander y Meili, 2003; INEGI 2009; INE 2000; CCA 2013).

1.6.3. Producción secundaria de mercurio

La producción secundaria de mercurio comprende el tratamiento de productos de desecho de mercurio, que de acuerdo a la Convención de Minamata, se encuentran catalogados en tres grupos: a) Mercurio o compuestos de mercurio recuperados de residuos que lo contenían; b) Residuos que contienen mercurio o compuestos de mercurio como termómetros, baterías, lámparas fluorescentes, etc.; y c) Residuos contaminados con mercurio o compuestos de mercurio como los generados en las actividades mineras y de plantas de tratamiento (UNEP/ISWA 2015).

La recuperación del mercurio a partir de estos desechos se basa en tres etapas fundamentales: pretratamiento, tratamiento térmico y purificación (UNEP/ISWA 2015).

Con el pretratamiento se busca incrementar la eficiencia de las etapas subsecuentes removiendo materiales distintos a los que contienen mercurio o bien, realizando un desmonte de los diferentes componentes de un equipo, la deshidratación de lodos procedentes de depuradoras, una compactación mecánica de lámparas fluorescentes, etc. (UNEP/ISWA 2015)

Posteriormente en el tratamiento térmico aprovechando la propiedad de punto de ebullición del mercurio (356.72°C), este es separado de los desechos en forma de vapores. Para llevar a cabo este procedimiento se han implementado hornos rotatorios, hornos de compartimentos múltiples y secadores de vacío calentados indirectamente (UNEP/ISWA 2015).

Finalmente en la etapa de purificación los vapores de mercurio son dirigidos a condensadores refrigerados donde el mercurio se recupera en estado líquido (UNEP/ISWA 2015).

En México la producción secundaria de mercurio a partir de jales de amalgamación se inició en 1890 con la implementación de tres plantas de lixiviación en el estado de Zacatecas, donde se produjeron aproximadamente 408 toneladas de mercurio secundario en un periodo de 18 años (CCA 2013). Sin embargo, debido a la falta de información referente a la producción de mercurio secundario en las plantas de lixiviación, se realiza una estimación de la cantidad de mercurio presente actualmente en jales de amalgamación considerando datos de importación, producción de plata por amalgamación y producción de mercurio (Tablas 1.8, 1.9 y 1.10), teniendo un total de 30 943.22 toneladas de mercurio.

Tabla 1. 4. Cantidad de mercurio importado para la producción de plata por amalgamación en el periodo de 1556 a 1828

Año/Periodo	Origen	Cantidad Hg Importado (Toneladas)	Fuente
1556-1710	España	17 500	Lang 1977
1572-1700	Perú	1 656	Lang 1977
1802-1804	España	4 786.6	Herrera 1990
1809-1810	Europa	1 625.09	Romero 2000
1811-1816	Europa	807.60	Romero 2000
1819-1828	España	1 927.48	Herrera 1990
TOTAL		28 302.7 Toneladas importadas	

Tabla 1. 5. Cantidad de mercurio empleado en la producción de plata por amalgamación en el periodo de 1785 a 1789.

Año/Periodo	Plata producida	Cantidad de Hg requerido (Toneladas)	Fuente
1785-1789	7 572 762 marcos	2 608	Langue 1999
TOTAL		2 608 Toneladas empleadas	

*Se requerían 12 onzas de mercurio por marco de plata producida. Una onza=28.7 g de mercurio.

Tabla 1. 6. Cantidad de mercurio primario producido en la Nueva España en un periodo de 1635 a 1696.

Año/Periodo	Mercurio primario (Toneladas)	Fuente
1635-1696	32.52	Lang 1977
TOTAL	32.52 Toneladas producidas	

Entre las plantas productoras de minerales metálicos registradas en la Cámara Minera de México, se aprecia la existencia de cuatro plantas que se dedicaron a producir mercurio secundario a partir del beneficio de jales de amalgamación y que se ubicaron en los estados de San Luis Potosí, Zacatecas y Durango (Yarto-Ramírez y cols. 2004). El beneficio de jales se basó en un proceso de lixiviación utilizando hiposulfito de sodio como se describe a continuación.

En el primer paso los jales se colocaban en una pileta sobre la cual se adicionaba una solución de tiosulfato de calcio (CaS_2O_3), formada a partir del paso de dióxido de azufre a través de una solución de CaO y azufre elemental. El mercurio presente en los jales entonces se solubilizaba aproximadamente en un tiempo de dos semanas, generalmente en forma oxidada formando complejos de tiosulfato ($\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$) (Ogura y cols. 2003; CCA 2013).

La solución resultante era bombeada a otros tanques para favorecer la precipitación de los valores mediante la descomposición de los complejos de tiosulfato por la adición de cobre, formando así un lodo de sulfuros metálicos de mercurio, plata, oro e iones sulfato libres. Posteriormente los lodos se destinaban a hornos de retorta a fin de eliminar el sulfuro y recuperar el oro y la plata. Los vapores de mercurio se canalizan a una cámara de enfriamiento donde se condensan (Ogura y cols. 2003; CCA 2013). El proceso de lixiviación no recuperaba completamente el mercurio, por lo que los jales después de ser procesados llegaban a contener hasta 46 gramos de Hg por tonelada (Ogura y cols. 2003). En México entre los años 1969 y 2010, específicamente en Zacatecas y San Luis Potosí se produjeron 1 754 toneladas de mercurio secundario a partir de jales de amalgamación (CCA 2013).

1.7. TOXICOLOGÍA DEL MERCURIO

La toxicidad del mercurio depende de la forma química, la dosis, el tiempo de exposición y la vulnerabilidad del individuo, además de ellos se puede hacer referencia a intoxicación aguda e intoxicación crónica. Los compuestos orgánicos así como los vapores de mercurio elemental son considerados como los más tóxicos para los seres humanos (Bloom y cols. 2003; Mann y cols. 2005; Ramírez 2008).

1.7.1. Rutas de exposición a mercurio y sus compuestos

Las principales rutas de entrada del mercurio y compuestos de mercurio al organismo humano son la respiratoria, oral y cutánea.

A través de la vía respiratoria los vapores de mercurio elemental y de compuestos orgánicos mercurio se disuelven en la mucosa de la membrana o en el fluido del tracto respiratorio superior lo que ayuda que penetren con mayor facilidad el árbol bronquial, para posteriormente pasar a la sangre donde se absorbe aproximadamente el 80% de la cantidad inhalada (ATSDR 1999; Clarkson 2002; Cano 2006).

En el caso de la vía oral la absorción de los compuestos inorgánicos de mercurio comprende entre el 2% y 15% de la cantidad ingerida ya que depende de la solubilidad de la especie de mercurio. La ingestión de especies inorgánicas de mercurio ocasiona una acción cáustica por la formación de albuminato soluble, el cual altera la permeabilidad del tracto gastrointestinal y por lo tanto incrementa la toxicidad del mercurio. En ésta ruta la ingestión de especies orgánicas es la más peligrosa ya que la absorción es del 95% de la cantidad ingerida (ATSDR 1999; Cano 2006).

Finalmente a través de la vía cutánea es muy posible que el mercurio elemental pueda ingresar al organismo, sin embargo las especies orgánicas de mercurio son las más comunes en utilizar esa vía (ATSDR 1999; Cano 2006).

1.7.2. Transporte y distribución

Posterior a su ingreso al organismo el mercurio es transportado a los diferentes órganos y convertido a Hg^{2+} el cual puede unirse a las proteínas a través de los grupos tiol presentes en los aminoácidos cisteína, lisina y arginina, además de ello el Hg^{2+} puede ser reducido a Hg^0 por acción de la enzima catalasa en el citoplasma celular (Halbach y Clarkson 1978). En el caso de los vapores de mercurio estos se absorben en los glóbulos rojos y son transportados a lo largo de todo el cuerpo humano al igual que el metilmercurio que penetra en la membrana del eritrocito uniéndose a la hemoglobina (Cano 2006).

Respecto a la distribución el Hg^{2+} se deposita principalmente en riñones e hígado, los vapores de mercurio presenta afinidad por el cerebro teniendo una localización selectiva en las células de Purkinje y las neuronas del núcleo dentado, mientras que las especies orgánicas presentan una distribución más uniforme en todos los órganos del cuerpo (Cano 2006).

1.7.3. Fisiopatología

La acción tóxica del mercurio se debe principalmente a la inhibición de los grupos sulfhidrilo de una gran cantidad de enzimas así como a la precipitación de proteínas, en especial las sintetizadas por las neuronas, también disminuye la producción energética celular, la actividad mitocondrial, la actividad de las fosfatasas alcalinas en la células del riñón, además perturba los sistemas de transporte de potasio y ATP-asa de las membranas. Aunado a lo anterior disminuye el transporte activo de azúcares, aminoácidos y precursores de ácidos nucleicos en las proteínas estructurales y enzimáticas provocando muerte celular (Cabañero-Ortiz 2005; Cano 2006).

Dentro de los efectos tóxicos generados de una exposición a mercurio se encuentran infartos de miocardio, autismo, fibromialgias, síndrome de fatiga crónica, lupus eritematoso sistémico, demencia, mal de Parkinson, Alzheimer, esclerosis múltiple, diversos cuadros metabólicos, hormonales, renales, etc. (ATSDR 1999).

1.7.4. Intoxicación aguda

La intoxicación aguda por Hg se genera por una exposición a concentraciones altas durante corto tiempo a las especies de mercurio. En el caso de una exposición aguda al vapor de mercurio, sus efectos son debilidad, escalofríos, sabor metálico, náuseas, vómitos, diarrea, tos y opresión torácica. Se adquiere una tonalidad grisácea de la boca, faringe e intestino debido a la precipitación de las proteínas de la mucosa por acción del Hg^{2+} . Se presentan dolores intensos en el intestino por el efecto corrosivo del elemento, que conlleva a shock y muerte (Doadrio 2004).

1.7.5. Intoxicación crónica

Este tipo de intoxicación es ocasionada por la exposición a bajas concentraciones de cualquiera de las diversas especies del mercurio durante un tiempo prolongado. La intoxicación se presenta

en dos fases. La primera de ellas corresponde a la fase de absorción o impregnación, en la que la sintomatología es inespecífica como anorexia, astenia, pérdida de peso, cefaleas, vértigos, insomnio, dolores y parestesias en miembros inferiores. La segunda fase es la de intoxicación caracterizada por alteraciones digestivas, siendo la más significativa la denominada estomatitis mercurial; alteraciones del sistema nervioso como trastornos psicológicos; y alteraciones renales (Doadrio 2004).

1.8. NORMATIVIDAD INTERNACIONAL Y NACIONAL SOBRE EL MERCURIO

Como consecuencia del severo impacto del mercurio a la salud ambiental y humana, principalmente a partir del desastre en Minamata, surgieron una serie de convenios que a través de disposiciones y estrategias buscan disminuir y/o prohibir la fabricación, distribución y uso de productos con mercurio.

El Plan de Acción Regional de América del Norte para el manejo del Mercurio (PARAN-Mercurio) es una de las iniciativas surgidas a partir de la firma del Acuerdo de Cooperación Ambiental de América del Norte (ACAAN) entre Canadá, Estados Unidos y México. El Acuerdo dio origen a la Comisión para la Cooperación Ambiental (CCA) de 1995. El propósito del PARAN-Mercurio es proporcionar a los gobiernos de los países participantes, una ruta a seguir en los esfuerzos para reducir la exposición de los ecosistemas de América del Norte al mercurio, a través de la prevención y reducción de las emisiones antropogénicas al medio ambiente de la región (CCA 2013b).

Puesto que el mercurio es un elemento que no puede ser eliminado del medio ambiente, reducir sus fuentes antropogénicas o, buscar reducir la cantidad utilizada mediante el manejo de su ciclo de vida cuando el uso de éste elemento sea necesario, de manera que no se rebasen las concentraciones naturales del metal (CCA 2013b).

En Octubre de 2013 un total de 92 gobiernos firmaron el Convenio de Minamata y 139 lo adoptaron entre los cuales se encuentra México, el cual en Septiembre de 2015 presentó su ratificación ante la Convención del Mercurio de Minamata. El convenio tiene por objetivo “proteger la salud humana y del medio ambiente de las emisiones y liberaciones antropógenas del mercurio y compuestos de mercurio” (PNUMA/ORPALC-CCCB/CRCE 2014).

En este documento se reconoce el mercurio como producto químico de preocupación mundial debido a su transporte a larga distancia en la atmósfera, su persistencia en el medio ambiente tras su liberación directa o indirecta por actividades humanas, su capacidad de bioacumulación en los ecosistemas y sus importantes efectos en la salud humana y el medio ambiente (PNUMA/ORPALC-CCCB/CRCE 2014).

Este convenio involucra a las actividades relacionadas a la producción primaria, la producción secundaria, emisiones, almacenamiento de mercurio y desechos de mercurio, por ello se establece que ninguno de los países participantes puede exportar o importar mercurio, y en aquellos donde se presente producción primaria contarán con quince años para el cierre de minas de mercurio a partir de la fecha de publicación del convenio, además de que se prohibirá la fabricación, importación y exportación de productos que contengan mercurio. En aquellas regiones donde se desarrolle la minería artesanal de oro adoptará medidas para reducir y cuando sea viable eliminar el uso de mercurio y sus compuestos (PNUMA/ORPALC-CCCB/CRCE 2014).

En el caso de México, las dependencias encargadas del control y manejo del mercurio son la Secretaría del Trabajo y Previsión Social, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, la Secretaría de Comunicaciones y Transportes y la Secretaría de Salud. Adicionalmente, la Secretaría de Hacienda y Crédito Público a través de la Administración General de Aduanas coordina el movimiento comercial de mercurio en las fronteras y mantiene información sobre las importaciones y exportaciones de mercurio (Yarto-Ramírez y cols. 2004).

Las Normas Oficiales Mexicanas referentes al mercurio se describen a continuación.

NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los Límites Máximos Permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas o bienes nacionales, indica un rango entre 0.005 mg/L y 0.01 mg/L de mercurio presente en las aguas descargadas sobre ríos, embalses naturales y artificiales, aguas costeras así como humedales (DOF 1997).

NOM-002-SEMARNAT-1996. Que establece los Límites Máximos Permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en sistemas de alcantarillado urbano o

municipal, menciona un promedio mensual de 0.01 mg/L de Hg descargado y un valor instantáneo de 0.02 mg/L (DOF 1998).

NOM-040-SEMARNAT-2002. Que regula los niveles máximos de emisión a la atmósfera de procesos de fabricación de cemento hidráulico, establece como límite una emisión de 0.07 mg Hg/m³, debiéndose evaluar cada 6 meses para un nivel de cumplimiento 2 y cada año para un nivel de cumplimiento 3. Un nivel de cumplimiento corresponde a un procedimiento técnico administrativo para calificar la incorporación de combustibles formulados o de recuperación a los hornos de calcinación Clinker. La utilización de combustibles formulados y/o de recuperación en los procesos de fabricación de cemento hidráulico debe contar con la autorización de la Secretaría (DOF 2004).

NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y listado de residuos peligrosos, indica que dentro de los constituyentes tóxicos en un lixiviado de residuos obtenido mediante el procedimiento establecido en la NOM-053-SEMARNAT-1993, no debe contener más de 0.2 mg Hg/L. Dentro de los residuos peligrosos de mercurio sujetos a condiciones particulares de manejo, la Norma indica los lodos resultantes en la purificación de salmuera donde la salmuera purificada separada no se utiliza en la producción de cloro (Proceso de celda de mercurio), los lodos del tratamiento de aguas residuales en la producción de cloro (Proceso de celda de mercurio), lodos del tratamiento de aguas residuales de la producción de monómero de cloruro de vinilo en la que se utilice cloruro de mercurio como catalizador en los procesos base acetileno. Dentro de los residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos agudos) se mencionan el fenil-mercurio, acetato de mercurio, mercurio fulminato (DOF 2006).

NOM-098-SEMARNAT-2002. Referente a las especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes de la incineración de residuos, establece un máximo de emisión de 0.07 mg Hg/m³, y cuya frecuencia de medición corresponde a cada 6 meses (DOF 2004b).

NOM-127-SSA1-1994. Referente a la Salud Ambiental. Que establece los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Ésta norma en

referencia a mercurio indica una concentración máxima de 0.001 mg/L en agua de consumo humano (DOF 2000).

NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Menciona que la dispersión atmosférica así como la disposición inadecuada de residuos han generado la contaminación de suelos y que la biodisponibilidad de éstos elementos químicos y su capacidad de bioacumulación pueden generar riesgos a la salud y al ambiente. Con base en ello, la Norma establece una concentración de referencia total para un suelo de uso agrícola, residencial y/o comercial de 23 mg Hg/kg suelo, mientras que para un suelo de uso industrial, la concentración máxima permisible es de 310 mg Hg/kg suelo (DOF 2007).

NOM-157-SEMARNAT-2009. Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. Indica una serie de pruebas a fin de determinar la peligrosidad del residuo como la concentración total de antimonio, arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo, mercurio, plata, plomo y selenio, así como su movilidad, el potencial de drenaje ácido y el pH de la disolución del residuo en agua. En cuanto al mercurio establece un límite máximo permisible en el lixiviado del residuo de 0.20 mg Hg/L (DOF 2011).

1.9. REFERENCIAS

- Acosta J.A., Jansen B., Kalbitz A.F., Mat3nez-Mart3nez S.** (2011). Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere*. 85: 1318–1324.
- Adriano D.C.** (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of metals. 2nd. Edition. Springer. 867 p.
- ATSDR** (1999). Toxicological profile for mercury. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 676 p.
- AMAP/UNEP** (2013). Technical Background Report for the Global Mercury Assessment. Arctic Monitoring and Assessment Program/United Nations Environmental Program. 263 pp.
- Andersson A.** (1979) Mercury in soils. In *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*. Nriagu JO, ed. Amsterdam New York, Oxford: Elsevier/ North Holland Biomedical Press.
- Batrakova N., Travnikov O., Rozovskaya O.** (2014). Chemical and physical transformations of mercury in the ocean: a review. *Ocean Sci.* 10: 1047–1063.
- Bauer A., Velde B.D.** (2014). *Geochemistry at the Earth’s Surface. Movement of Chemical Elements.* Springer. 315 p.
- Bengtsson G., Picado F.** (2008). Mercury sorption to sediments: Dependence on grain size, dissolved organic carbon, and suspended bacteria. *Chemosphere*. 73: 526–531.
- Bernaus, A., Gaona, J., Esbr3, J.M., Higuera, P.L., Alkenberg, G., Valiente, M.** (2006). Microprobe Techniques for Speciation Analysis and Geochemical Characterization of Mine Environments: The Mercury District of Almad3n in Spain. *Environ. Sci. Technol.* 40:4090-4095.
- Blesa M. A., Castro G.** (2015). Historia natural y cultural del mercurio. Buenos Aires-Asociaci3n Argentina para el Progreso de las Ciencias. 130 p.
- Bloom N., Preus E., Katon J., Hiltner M.** (2003). Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*. 479: 233–248.
- Boszke L., Glosinska G., Siepak J.** (2002). Some Aspects of Speciation of Mercury in a Water Environment. *Polish Journal of Environmental Studies*. 11(4): 285-298.
- Boszke L., Kowalski A., Glosinska G., Szarek R., Siepak J.** (2003). Environmental Factors Affecting Speciation of Mercury in the Bottom Sediments; an Overview. *Polish Journal of Environmental Studies*. 12(1): 5-13.
- Caba3ero Ort3z A.I.** (2005). Acumulaci3n-Interacci3n de especies de mercurio y selenio en tejidos animales: Desarrollo de nuevas metodolog3as de an3lisis. Memoria presentada para optar al grado de Doctor. Universidad Complutense de Madrid.
- Cano S.E.** (2006). Toxicolog3a del mercurio. Seminario Internacional sobre la Cl3nica del Mercurio. Academia Nacional de Medicina. Colombia.
- Clarkson T.W.** (2002). The Three Modern Faces of Mercury. *Environmental Health Perspectives*. 110 (1): 11-23.
- CCA** (2013). Evaluaci3n de los suministros de mercurio primario y secundario en M3xico. Comisi3n para la Cooperaci3n Ambiental. 119 p.
- CCA** (2013 b). Informe final del Plan de Acci3n Regional de Am3rica del Norte sobre Mercurio. Comisi3n para la Cooperaci3n Ambiental.

Doadrio A.L. (2004). Ecotoxicología y acción toxicológica del mercurio. *Anal. Real Acad. Nac. Farm.* 70:933-959.

do Valle C.M., Santana G.P., Windmüller C.C. (2006). Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis. *Chemosphere.* 65(11):1966-75.

DOF (1997). Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los Límites Máximos Permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas o bienes nacionales. *Diario Oficial de la Federación.*

DOF (1998). Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996. Que establece los Límites Máximos Permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en sistemas de alcantarillado urbano o municipal. *Diario Oficial de la Federación.*

DOF (2000). Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. 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.*

DOF (2004). Norma Oficial Mexicana NOM-040-SEMARNAT-2002. De Protección ambiental-Fabricación de Cemento hidráulico.-Niveles máximos de emisión a la atmósfera. *Diario Oficial de la Federación.*

DOF (2004b). Norma Oficial Mexicana NOM-098-SEMARNAT-2002. Protección ambiental-Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes. *Diario Oficial de la Federación.*

DOF (2006). Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y listado de residuos peligrosos. *Diario Oficial de la Federación.*

DOF (2007). Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. *Diario Oficial de la Federación.*

DOF (2011). Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009. Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. *Diario Oficial de la Federación.*

Esbri, J.M.; Bernaus, A.; Avila, M.; Kocman, D.; GarciaNoguero, E.M.; Guerrero, B.; Gaona, X.; Alvarez, R.; Perez-González, G.; Valiente, M.; Higuera, P.; Horvat, M. y Loredó, J. (2010) XANES speciation of mercury in three mining districts - Almadén, Asturias (Spain), Idria (Slovenia). *Journal of Synchrotron Radiation*, 17 (2), 179-186.

Ferrara, R., Maserti B.E., Anderson M., Edner H., Ragnarson P., Svanberga S., Hernandez A. (1998). Atmospheric mercury concentrations and fluxes in the Almadén District (Spain). *Atmospheric Environment.* 32(22): 3897-3904.

Fitzgerald W.F., Lamborg C.H. (2003). *Geochemistry of Mercury in the Environment.* Treatise on Geochemistry. Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian Eds. Elsevier. 612 pp.

Fukue M., Yanai M., Sato Y., Fujikawa T., Furukawa Y., Tani S. (2006). Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments. *J. Hazard. Mater.* 136: 111-119.

Gabriel M., Williamson D.G. (2004). Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry and Health.* 26: 421-434.

- Gabriel M.C., Williamson D.G., Brooks S., Zhang H., Lindberg S.** (2005). Spatial variability of mercury emissions from soils in a southeastern US urban environment. *Environ Geol.* 48: 955–964
- Gaffney J.S., Marley N.A.** (2014). In-depth review of atmospheric mercury: sources, transformations, and potential sinks. *Energy and Emission Control Technologies.* 2:1-21.
- García-Sánchez A., Murciego A., Álvarez-Ayuso E., Santa-Regina I., Rodríguez-González M.A.** (2009). Mercury in soils and plants in an abandoned cinnabar mining area (SWSpain). *Journal of Hazardous Materials* 168:1319–1324.
- Giumlia-Mair A.** (2007). The history of mercury production in the mine of Idrija, Slovenia. 2nd. International Conference-Archaeometallurgy in Europe. 11 pp.
- Gray, O., Plumlee, G., Morman, S., Huigueras P.L., Crock, J., Lowers, H., Witten, M.** (2010). In Vitro Studies Evaluating Leaching of Mercury from Mine Waste Calcine Using Simulated Human Body Fluids. *Environ. Sci.* 44: 4782–4788.
- Gu B., Biana Y., Millera C.L., Dong W., Jiang X., Liang L.** (2011). Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments. *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 108(4): 1479-1483.
- Gworek B., Bemowska-Kalabun O., Kijewska M.** (2016). Mercury in Marine and Oceanic Waters— a Review. *Water Air Soil Pollut.* 227: 371.
- Halbach S., Clarkson T.W.** (1978). Enzymatic oxidation of mercury vapor by erythrocytes. *Biochim. Biophys. Acta.* 523(2): 522-531.
- Hazen R.M., Golden J., Downs R., Hystad G.** (2012). Mercury (Hg) mineral evolution: A mineralogical record of supercontinent assembly, changing ocean geochemistry, and the emerging terrestrial biosphere. *American Mineralogist.* 97:1013–1042.
- Hesterberg D., Chou J.W., Hutchison K.J., Sayers D.E.** (2001). Bonding of Hg (II) to Reduced Organic Sulfur in Humic Acid As Affected by S/Hg Ratio. *Environ. Sci. Technol.* 35 (13):2741–2745.
- Higuera P., Oyarzun R., Biester H., Lillod J., Lorenzo S.** (2003). A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration* 80:95–104.
- Higuera P., Esbrí, J.M., Oyarzun, R., Lorenzo, S., Llanos, W., Martínez-Coronado, A., López-Berdoneces, M.A., García Noguero, E.M.** (2010). Mercurio en Almadén: desde su origen hasta su incorporación al medio ambiente. En *Nuevos retos en la prospección e investigación de los recursos minerales. Libro Homenaje al Prof. Jesús García Iglesias; J. Loredó (Ed.); Departamento de Explotación y Prospección de Minas, Universidad de Oviedo.* 273-325.
- Higuera P., Esbrí, J.M., González-Corrochano, B., López-Berdoneces, M.A., García Noguero, E.M., Martínez-Coronado, A., Llanos-Lazcano, W., Lorenzo-Álvarez, S.** (2012). Consideraciones Ambientales sobre el mercurio en el distrito minero de Almadén (Ciudad Real). *De Re Metallica.* 19:53-65.
- Huminicki D., Hawthorne F.C.** (2002). The Crystal Chemistry of the Phosphate Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 48(1):123-253.
- Hylander L.D., Meili, M.** (2003). 1. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *The Science of the Total Environment.* 304:13–27.
- IMA** (2017). The New IMA List of Minerals. International Mineralogical Association. 206 p.
- INE** (2000). Diagnóstico del mercurio en México. Instituto Nacional de Ecología. 30 p.

INEGI (2009). Estadísticas Históricas de México. Capítulo 9 Minería. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática.

Jew A.D., Kim C.S., Rytuba J.J., Gustin M.S., Brown G.E. (2011). A New Technique for Quantification of Elemental Hg in Mine Wastes and Its Implications for Mercury Evasion Into the Atmosphere. *Environ Sci Technol.* 45(2): 412–417.

Jing Y.D., He Z.L., Yang X.E. (2007). Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils. *Chemosphere.* 69: 1662–1669.

Kabata-Pendias (2010). Trace Elements in Soils and Plants. 4th edition. Boca Raton, FL, USA: CRC Press/Taylor & Francis Group. pp. 548.

Kim K.H., Hanson P.J., Barnett M.O., Lindberg S.E. (1997) Biogeochemistry of mercury in the air-soil-plant system. *Met. Ions Biol. Syst.* 34: 185-212.

Kim C.S., Rytuba J.J., Brown G.E. (2004). Geological and anthropogenic factors influencing mercury speciation in mine wastes: an EXAFS spectroscopy study. *Applied Geochemistry.* 19: 379–393

Kwaansa-Ansah E.E., Voegborlo R.B., Adimado A.A. Ephraim J. H., Nriagu J. O. (2012). Effect of pH, Sulphate Concentration and Total Organic Carbon on Mercury Accumulation in Sediments in the Volta Lake at Yeji, Ghana. *Bull Environ Contam Toxicol.* 88(3): 418-421.

Leitner R.M.C., Körte C., Edo D., Braga M.E. (2007). Historia del tratamiento de la sífilis. *Rev. Argent. Dermatol.* 88(1).

Lin C., Singhasuk P., Pehkonen S.O. (2011) Atmospheric chemistry of mercury. *Advances in Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury.* Cai, Yong, Liu, Guangliang, and O'Driscoll, Nelson J. (eds). John Wiley & Sons.

Lopez-Anton M.A., Yuan Y., Perry R., Maroto-Valer M. (2010). Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption. *Fuel.* 89: 629–634.

Lottermoser B. (2007). Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts. Ed. 2A Edition. School of Earth and Environmental Sciences. Springer Berlin Heidelberg New York. 297 p.

Mann J., Long S.E., Shuman C.A., Kelly W.R. (2005). Determination of mercury content in a shallowfirn core from Greenland by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Water, Air, and Soil Pollution.* 163: 19–32.

Mansilla Plaza L, Iraizoz Fernández J.M. (2012). Aproximación al laboreo de minas y a la metalurgia en las minas de Almadén (Ciudad Real). *De Re Metallica.* 19: 79-93.

Martínez-Coronado A. (2012). Mercurio Atmosférico en el distrito minero de Almadén. Comparación con otras áreas. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.

Mason R.P., Choi A.L., Fitzgerald W.F., Hammerschmidt C.R., Lamborg C.H., Soerensen A.L. and Sunderland E.M. (2012). Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. *Environmental Research.* 119:101-117.

Mirsal I.A. (2008). Soil Pollution. Origin, Monitoring & Remediation. 2nd. Edition. Springer. 312 p.

Morales-Ávila V.R.J (2008). Estudio de inclusiones fluidas de los yacimientos de mercurio en el area de Guadalcázar S.L.P. Ingeniero Geólogo. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, México.

Morel F.M. (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29:543-566.

- Ogura T., Ramírez-Ortiz J., Arroyo-Villaseñor Z.M., Hernández-Martínez S., Palafox-Hernández J.P., García de Alba L.H., Fernando Q.** (2003). “Zacatecas (México) companies extract Hg from surface soil contaminated by ancient mining industries”. *Water, Air and Soil Pollution*. 148:167-177.
- Oyarzun-Muñoz R., López-García J.A., Huigeras P., Esbrí-Víctor J.M., Martínez-Coronado A., Lilo-Ramos F.J.** (2014). El distrito minero de Almadén: la mayor acumulación de mercurio en la Tierra. *Geoguías GEMM. Serie Distritos Minero* 4.
- Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R. B., Friedli H. R., Leaner J., Mason R., Mukherjee A. B., Stracher G. B., Streets D. G. and Telmer K.** (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.*, 10: 5951–5964.
- Pohl W.L.** (2011). *Economic Geology: Principles and Practice*. Wiley-Blackwell Eds. 655 pp.
- PNUMA/ORPALC-CCCB/CRCE** (2014). Convenio de Minamata sobre el Mercurio y su implementación en la Región de América Latina y El Caribe. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente/Oficina Regional para América Latina y El Caribe-Centro Coordinador Convenio Basilea/Centro Regional Convenio de Estocolmo. 45 p.
- Puche-Riart O., Mazadiego-Martínez L.F.** (2003). Historical Metallurgy. *CIM Bulletin*. 96(1070):80-82.
- Ramalhosa E., Segade S. R., Pereira E., Vale C., Duarte A.** (2006). Mercury cycling between the water column and surface sediments in a contaminated area. *Water Research*. 40:2893–2900.
- Ramírez A.V.** (2008). Intoxicación ocupacional por mercurio. *An Fac Med*. 69(1):46-51.
- Ravichandran, M.** (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere*. 55: 319–331.
- Rinklebe J., Wennrich R., Laing G.D., Stärk H.J., Mothes S.** (2013). Mercury emissions from flooded soils and sediments in Germany are an underestimated problem: challenges for reliable risk assessments and management strategies. *E3S Web of Conferences*.
- Rytuba J.J.** (2003). Mercury from mineral deposits and potential environmental impact. *Environmental Geology*. 43:326–338.
- Schlüter K.** (2000). Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environmental Geology*. 39: 249-271.
- SGM** (2008). *Monografía Geológico-Minera del Estado de San Luis Potosí*. Servicio Geológico Mexicano. 273 p.
- SGM** (2017). *Anuarios Históricos*. Colección de Anuarios Estadísticos de la Minería Mexicana. [En línea] <http://www.sgm.gob.mx/Gobmx/productos/Anuarios-historicos.html> 10/03/2017
- Skyllberg U., Bloom P., Qian J., Lin C.M., Bleam W.F.** (2006). Complexation of Mercury (II) in Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol*. 40: 4174-4180.
- Song X., Van Heyst B.** (2005). Volatilization of mercury from soils in response to simulated precipitation. *Atmospheric Environment*. 39: 7494–7505.
- Sposito G.** (2008). *The chemistry of soils*. 2nd. Ed. Oxford University Press Inc. 234 p.
- Stetson S.J., Gray J., Want R., Macalady D.** (2009). Isotopic Variability of Mercury in Ore, Mine-Waste Calcine, and Leachates of Mine-Waste Calcine from Areas Mined for Mercury. *Environ. Sci. Technol*. 43:7331–7336.

- Subir M., Ariya P.A., Dastoor A.P.** (2011). A review of uncertainties in atmospheric modeling of mercury chemistry I. Uncertainties in existing kinetic parameters e Fundamental limitations and the importance of heterogeneous chemistry. *Atmospheric Environment*. 45: 5664-5676.
- Syversen, T., Kaur, P.** (2012). The toxicology of mercury and its compounds. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 26: 215– 226.
- Tejero-Manzanares J., Garrido I., Mata F., Rubio M.L.** (2014). Metallurgy of mercury in Almadén: from aludel furnaces until Pacific furnaces. *Revista de Metalurgia*. 50(4). 16p.
- UNEP** (2013). Global Mercury Assessment. Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. United Nations Environment Programme. 44 p.
- UNEP/ISWA** (2015). Practical sourcebook on mercury waste storage and disposal. United Nations Environment Programme-International Solid Waste Association. 88 p.
- USGS** (2017). Minerals Yearbook. Volume I.-Metals and Minerals. [en línea] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/mercury/index.html#myb 08/03/2017>
- Vasallo, L.F.** (2008). Yacimientos minerales metálicos. 4ta. Edición. Centro de Geociencias, UNAM Querétaro, México.
- Wallschläger D., Turner R.R., London J., Ebinghaus R., Kock H.H., Sommar J., Xiao Z.** (1999). Factors affecting the measurement of mercury emissions from soils with flux chambers. *J. Geophys. Res.* 104(21):859–871.
- Xia K., Skyllberg U.L., Bleam W.F., Bloom P.R., Nater E.A., Helmke P.A.** (1999). X-ray Absorption Spectroscopic Evidence for the Complexation of Hg (II) by Reduced Sulfur in Soil Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 33: 257-261
- Yang Y., Zhang C., Shi X., Lin T., Wang D.** (2007). Effect of organic matter and pH on mercury release from soils. *Journal of Environmental Sciences* 19: 1349–1354.
- Yaron B., Dror I., Berkowitz B.** (2012). Soil-Subsurface Change. Chemical Pollutant Impacts. Springer. 366 p.
- Yarto-Ramírez M, Gavilán-García A., Castro-Díaz, J.** (2004). La contaminación por mercurio en México. *Gaceta Ecológica*. 72:21-34.
- Yin R., Feng X., Wang J., Li P., Liu J., Zhang Y., Chen J., Zheng L., Hu T.** (2013). Mercury speciation and mercury isotope fractionation during ore roasting process and their implication to source identification of downstream sediment in the Wanshan mercury mine area, SW China. *Chemical Geology*. 336:72-79.

CAPITULO II.- CASO DE ESTUDIO GUADALCÁZAR



RESUMEN

En México durante el auge minero del mercurio en el siglo XX se explotaron yacimientos de cinabrio, principal mineral de valor económico de mercurio. El municipio de Guadalcázar localizado al Noreste de la capital de San Luis Potosí fue uno de los principales productores de mercurio a nivel nacional. Durante la minería del mercurio se generaron grandes cantidades de residuos conocidos como terreros, constituidos por material geológico y cobertura vegetal sin interés económico. Posteriormente en la etapa de beneficio que consistió en la descomposición térmica del cinabrio, se generaban vapores de mercurio que después eran condensados para la recuperación del mercurio elemental. En esta etapa el material sometido al tratamiento térmico una vez finalizado el proceso se convertía en residuo metalúrgico denominado calcina.

Las minas de La Trinidad y San Antonio ubicadas al Noroeste de la cabecera municipal de Guadalcázar fueron consideradas dos de las principales productoras de mercurio, que de acuerdo a las características de infraestructura y de cantidad de residuos minero metalúrgicos presentes en cada sitio, indican diferentes periodos de producción siendo La Trinidad la mina que presentó instalaciones más recientes.

Los terreros y calcinas presentes en La Trinidad y San Antonio representan fuentes potenciales de contaminación por mercurio ya que se determinaron concentraciones totales entre 39.0 mg/kg y 82.1 mg/kg en terreros procedentes de La Trinidad y entre 9.8 mg/kg y 24.1 mg/kg en terreros de San Antonio, mientras que en el caso de las calcinas las concentraciones de mercurio total variaron entre 17.4 mg/kg y 58.5 mg/kg para La Trinidad y entre 42.4 mg/kg y 828.0 mg/kg para San Antonio. Los suelos y sedimentos corresponden a receptores de contaminación por mercurio procedente de las actividades minero-metalúrgicas, así como del mercurio presente en los residuos generados por dichas actividades. En este estudio se evidenció el impacto en estas matrices ya que en muestras de suelos las concentraciones de mercurio total se determinaron entre 20.0 mg/kg y 1 012.1 mg/kg en La Trinidad y entre 8.8 mg/kg y 1 243.2 mg/kg en San Antonio. En el caso de los sedimentos recolectados en San Antonio dentro de un bordo de agua llamado Laguna de Gerardo, el mercurio total varió entre 19.7 mg/kg y 115.4 mg/kg. Sin embargo, el análisis de las concentraciones totales de mercurio no es suficiente para la

determinación de la disponibilidad ambiental y toxicidad del mercurio, por lo que se realizaron pruebas de solubilidad en agua meteórica y de bioaccesibilidad simulando condiciones gástricas.

En las muestras de terreros tanto de La Trinidad como de San Antonio no fue posible detectar concentraciones de mercurio soluble, a diferencia de lo observado en las muestras de calcinas, donde las concentraciones se determinaron entre 0.01 mg/kg y 0.03 mg/kg para las pertenecientes a La Trinidad y entre 0.01 mg/kg y 0.04 mg/kg para las de San Antonio. En el caso de los suelos el mercurio soluble se presentó entre 0.01 mg/kg y 0.06 mg/kg en La Trinidad y entre 0.04 mg/kg y 0.05 mg/kg para San Antonio. Los sedimentos de igual forma presentaron bajas concentraciones de mercurio soluble con valores de 0.01 mg/kg a 0.02 mg/kg.

En relación a la bioaccesibilidad se observó un incremento respecto a los datos de mercurio soluble obtenidos en residuos, suelos y sedimentos en los dos sitios de estudio con valores entre 0.3 mg/kg y 0.6 mg/kg para muestras de terreros de La Trinidad y entre 0.6 mg/kg y 2.2 mg/kg de igual forma en terreros de San Antonio. En calcinas las concentraciones de mercurio bioaccesible fueron superiores respecto a los terreros, teniendo en La Trinidad valores de 0.1 mg/kg a 2.9 mg/kg, y en San Antonio de 0.8 mg/kg y 86.6 mg/kg. De igual forma que en los residuos, los suelos y sedimentos presentaron concentraciones superiores de mercurio bioaccesible respecto a lo determinado en la prueba de solubilidad, ya que los niveles en suelos de La Trinidad variaron entre 0.2 mg/kg y 3.1 mg/kg, mientras que en San Antonio las concentraciones fueron determinadas entre 1.2 mg/kg y 106.6 mg/kg y, finalmente en sedimentos de La Laguna de Gerardo ubicado en San Antonio, el mercurio bioaccesible se registró entre 0.6 mg/kg y 9.3 mg/kg.

Tanto la movilidad y la bioaccesibilidad dependen principalmente de la especiación del mercurio en el medio, por lo que se realizó un fraccionamiento de mercurio en los diferentes tipos de muestras recolectadas de residuos, suelos y sedimentos de acuerdo a un protocolo que identifica cinco diferentes fracciones: soluble en agua, soluble bajo condiciones gástricas, organoquelado, elemental y sulfuros, siendo ésta última fracción la que registró mayor contenido de mercurio en todas las muestras analizadas y comprobada por un análisis de microscopía electrónica de barrido donde se observó la presencia de cinabrio.

“Del centro de la tierra, oyendo la señal, los Lázaros metales subimos a danzar...”

Gabriela Mistral

2.1. MEDIO FÍSICO

2.1.1. Localización y vías de comunicación

El municipio de Guadalcázar se encuentra ubicado al Noreste de la Capital de San Luis Potosí (Figura 3.1), comprende una superficie de 3 843.14 km² equivalente al 6.17% de la superficie del estado. Colinda con los municipios de Ciudad del Maíz, Cerritos, Villa de Guadalupe y Villa Hidalgo, San Luis Potosí, así como con los municipios de Doctor Arroyo y Mier y Noriega, Nuevo León y Bustamante y Tula en Tamaulipas (SEGAM 2009; CEFIM 2015).

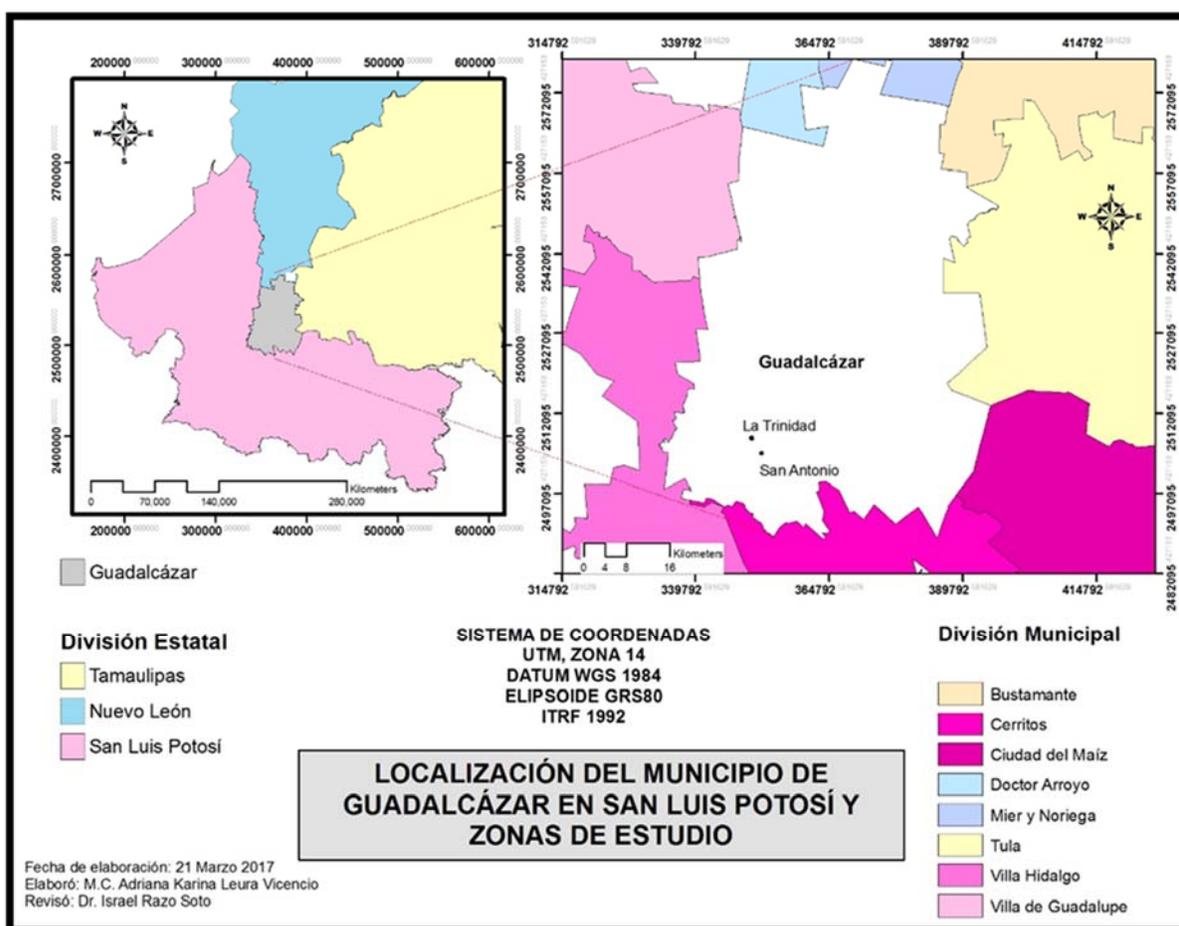


Figura 2. 1. Mapa de localización del municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí y zonas de estudio. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.

La principal vía de comunicación que cruza el municipio es la Carretera Federal No.57 que comunica con la frontera norte en las ciudades de Piedras Negras y Ciudad Acuña, Coahuila y en Nuevo Laredo, Tamaulipas. (SEGAM 2009; CEFIM 2015).

2.1.2. Fisiografía

El municipio de Guadalcázar está localizado en la Provincia Sierra Madre Oriental y dentro de la Subprovincia Sierras y Llanuras Occidentales. La provincia está representada por sierras con una orientación Noroeste-Sureste. En las partes bajas se encuentran llanuras y valles intermontanos de origen fluvial y aluvial. La subprovincia de Sierras y Llanuras Occidentales comprende el occidente de la Sierra Madre Oriental teniéndose rocas sedimentarias calcáreas orientadas Norte-Sur; en el municipio la porción centro y norte presenta llanuras cubiertas por aluvi3n limitadas por sierras altas de laderas abruptas. El territorio de la subprovincia se extiende y se distribuye entre los estados de San Luis Potosí, Coahuila, Nuevo León y Tamaulipas. Las elevaciones montañosas más importantes se ubican en el Sur del municipio, siendo la mayor de ellas el Cerro Las Comadres, en segundo lugar, el Cerro San Crist3bal y la Sierra La Trinidad ocupa el tercer lugar (INEGI 2009; SEGAM 2009; CEFIM 2015).

2.1.3. Hidrografía

La mayor parte del municipio está ubicado dentro de la Regi3n Hidrol3gica RH-37 denominada El Salado (Fig. 2.2), con corrientes de poca importancia y cauce reducido (SEGAM2009; CEFIM2015).

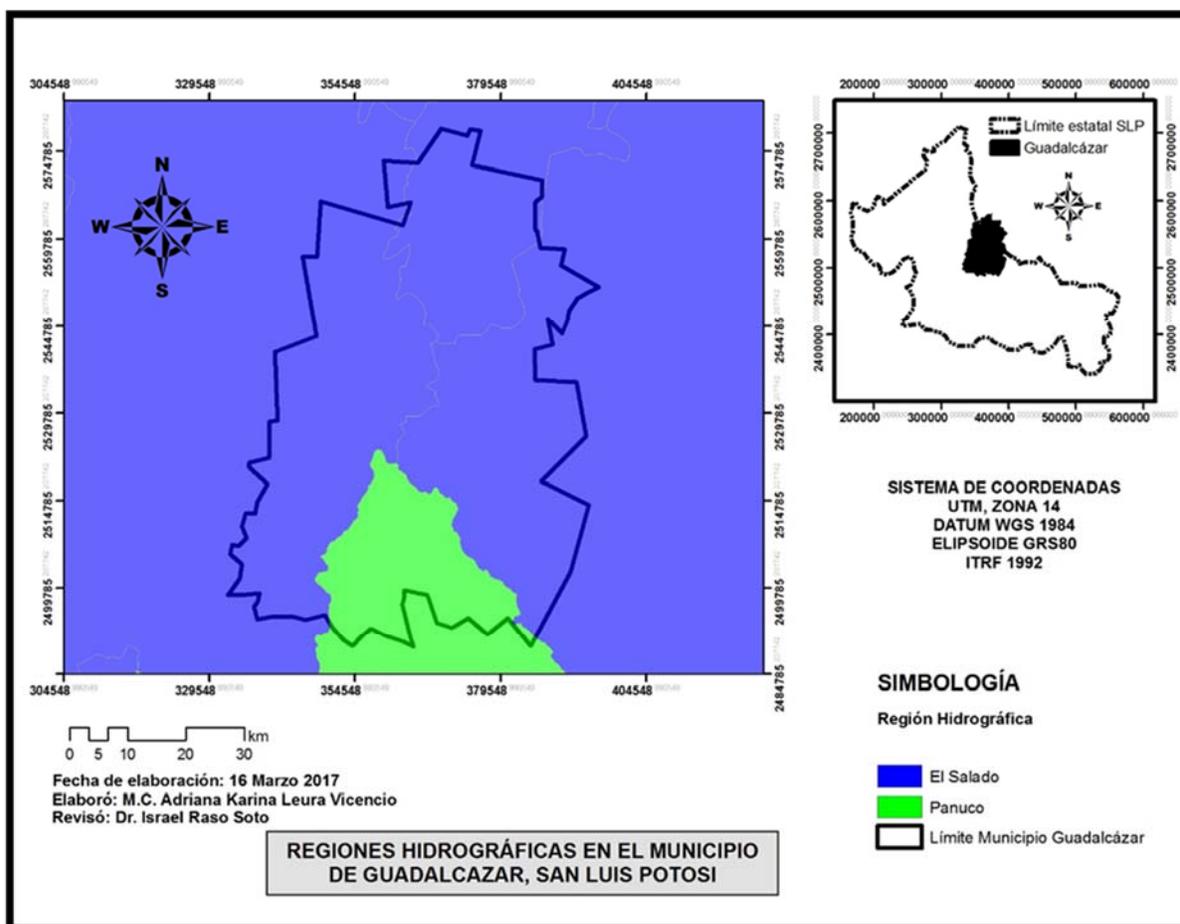


Figura 2. 2. Mapa de Regiones Hidrográficas en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.

Las sub-cuencas hidrológicas presentes en el municipio de Guadalcázar son Arista-Matehuala, El Costedio, Lázaro Cárdenas, San Ignacio, San Rafael Matriz y Villa Juárez, las cuales se presentan en la Figura 2.3.

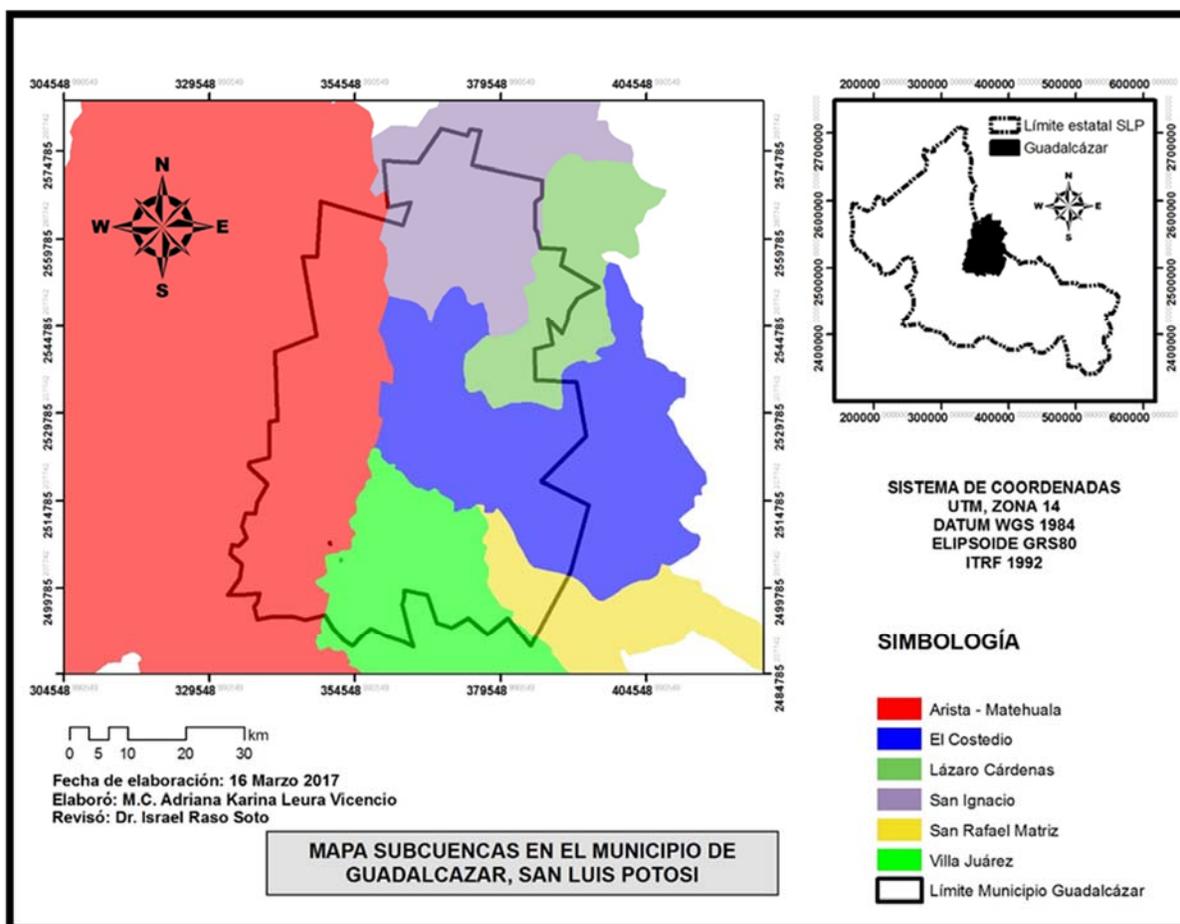


Figura 2. 3. Mapa de Sub-cuencas hidrológicas en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.

Complementan el contexto hidrológico superficial varios arroyos intermitentes distribuidos en el territorio del municipio de Guadalcázar como son El Aguaje, San Antonio, La Verdolaga, Surco de Las Palmas, Los Yugos, Cieneguillas, La Virgen, Las Calandrias, La Piña y Charco Blanco. En las zonas favorables del municipio, el agua subterránea forma acuíferos en material aluvial, en tobas arenosas y en rocas volcánicas fracturadas que rellenan las fosas tectónicas, así como en las estructuras sinclinales de las rocas sedimentarias carbonatadas y en el fracturamiento de las rocas volcánicas que sobreyacen a éstas (SEGAM 2009; CEFIM 2015).

Los acuíferos en rellenos aluviales son de tipo libre confinados localmente por horizontes arcillosos. Los acuíferos en rocas calcáreas y rocas volcánicas presentan flujo regional debido a la cársticidad y fracturamiento interconectados, quedando entre los de tipo confinado y

semiconfinado. La recarga de estos acuíferos ocurre principalmente por escurrimientos provenientes de las sierras y lomeríos que los circundan, por filtración directa de agua de lluvia y por flujo subterráneo (SEGAM 2009; CEFIM 2015).

2.1.4. Clima

El contexto geográfico, la disposición del relieve, la altitud y las condiciones atmosféricas provocan que el tipo de clima predominante en el municipio de Guadalcázar sea seco semicálido con lluvias en verano (Fig. 2.4) y algunas porciones del territorio municipal cuentan con climas semiseco y templado (CONABIO 2008).

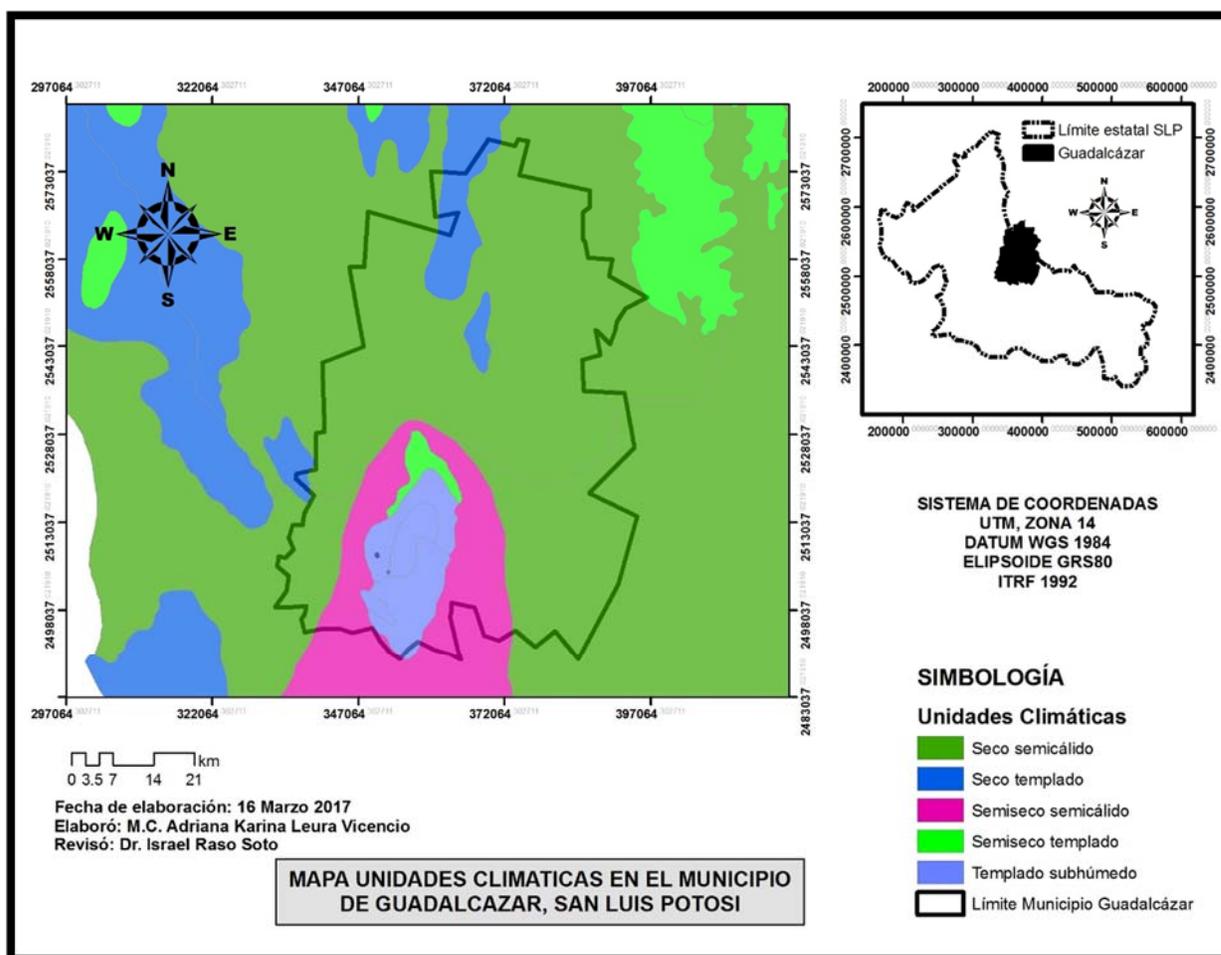


Figura 2. 4. Mapa de Unidades Climáticas en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.

De acuerdo a los datos obtenidos de las estaciones meteorológicas Buenavista (Clave 24168), El Huizache (Clave 24022), Guadalcázar (Clave 24032) y Presa de Guadalupe (Clave 24057) del Servicio Meteorológico Nacional y la Comisión Nacional del Agua, en el municipio de Guadalcázar en el periodo comprendido entre 1951 y 2010, la temperatura máxima anual fue de 28.3°C mientras que la temperatura mínima anual fue de 11.5°C, con una media de 19.9 °C (SMN-CNA 2017), siendo los meses de Abril, Mayo y Junio los que presentaron las temperaturas más elevadas de acuerdo a la Figura 2.5 elaborada con los datos climatológicos de dichas estaciones.

Respecto a las precipitaciones (Fig. 2.6) se tiene un promedio anual de 441.8 mm con predominancia a partir del mes de julio, éste proceso se ve superado por el grado de evaporación en el municipio que de acuerdo a los datos de las estaciones meteorológicas, asciende a 1 794.5 mm coincidiendo con los meses con máximos de temperatura.

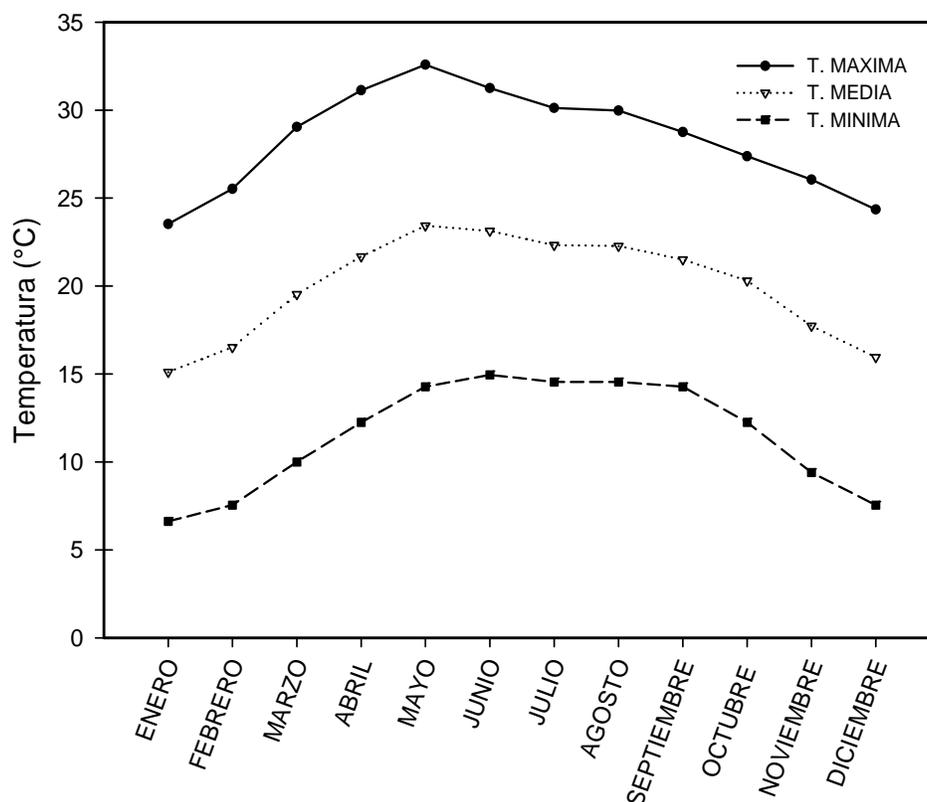


Figura 2. 5. Temperaturas máximas, mínimas y medias mensuales promedio en el periodo de 1951 a 2010 en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.

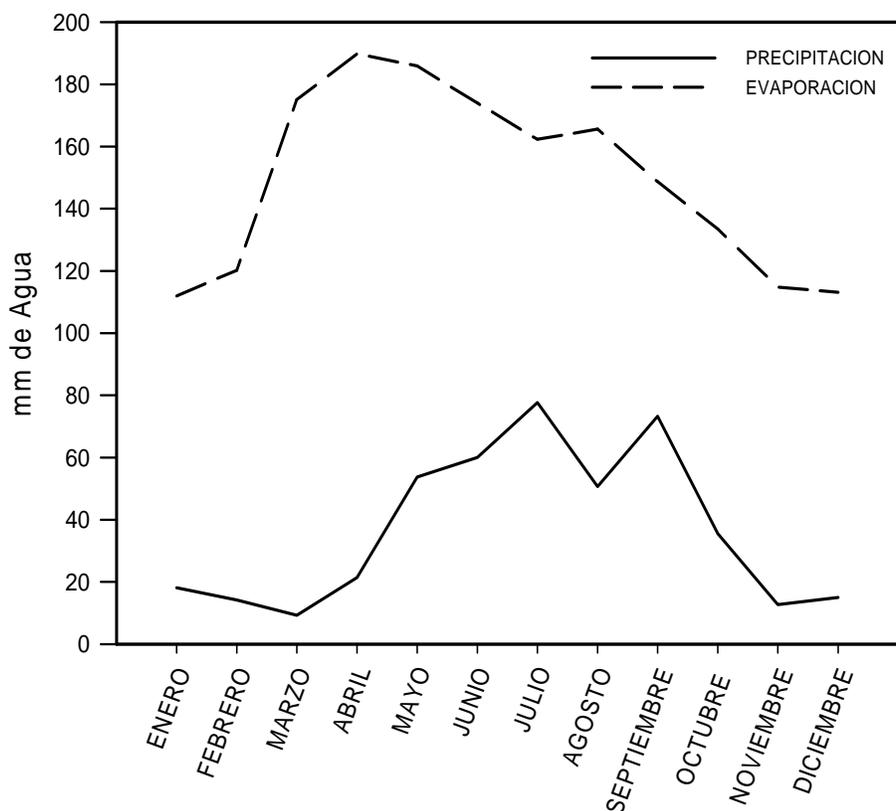


Figura 2. 6. Precipitación y evaporación mensual promedio en el periodo de 1951 a 2010 en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.

2.1.5. Edafología

Los suelos en el municipio de Guadalcázar son de origen sedimentario, derivándose de rocas calcáreas, lutitas y areniscas. Su modo de formación es aluvial y coluvial. Presentan una topografía variable al existir áreas planas al igual que cerros con pendientes (SEGAM 2009; CEFIM 2015). Los principales tipos de suelo en Guadalcázar son Litosol y Xerosol gypsic (Fig. 2.7) (INIFAP-CONABIO 2008).

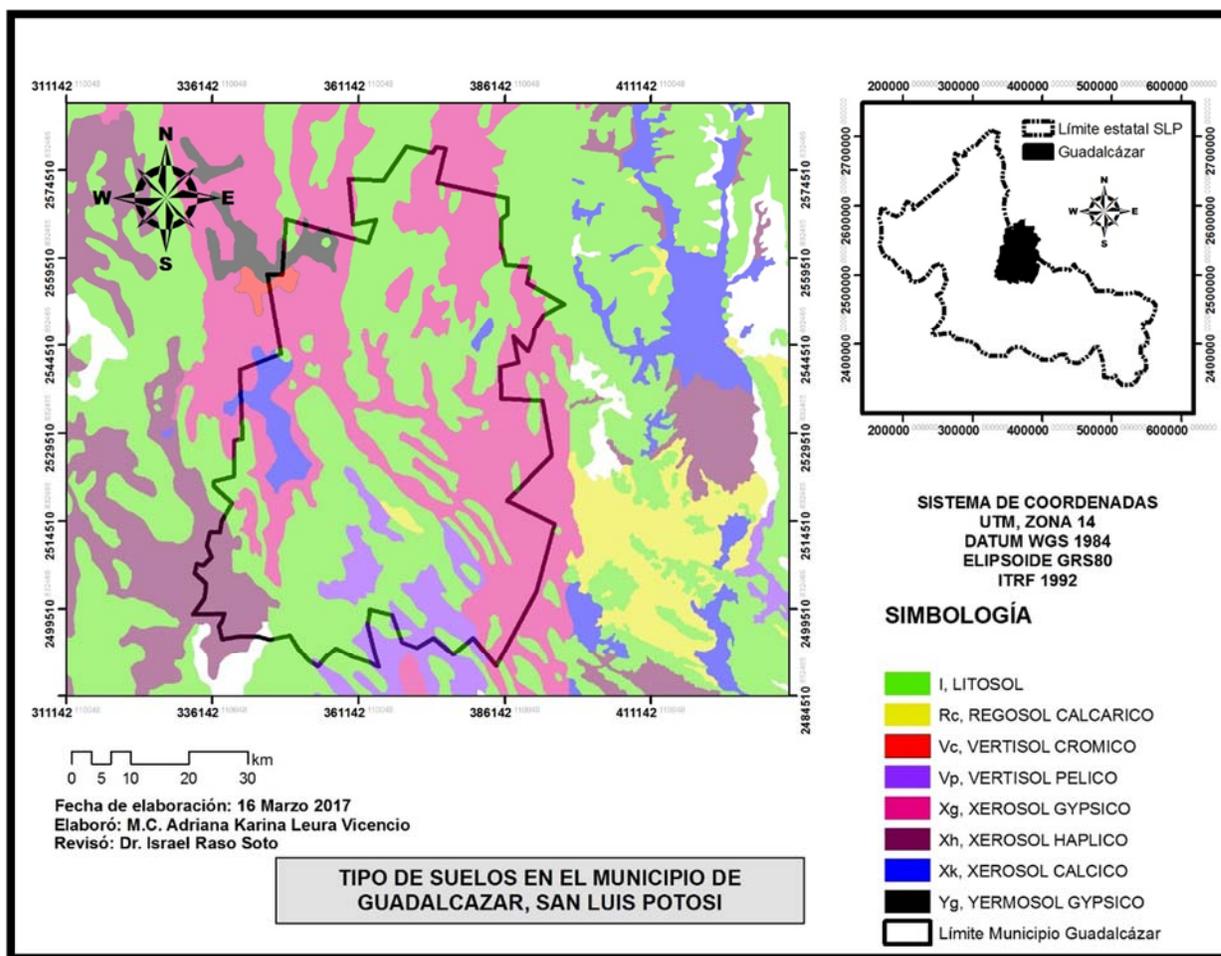


Figura 2. 7. Mapa de tipo de suelo en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.

2.1.6. Flora y fauna

El tipo de vegetación en el municipio de Guadalcázar comprende matorral desértico, espinoso, micrófilo, nopalera, izotal, cardonal y pastizal, mientras que la fauna se caracteriza por las especies dominantes como: liebres, víboras de cascabel y aves silvestres. Algunas especies en peligro de extinción como la víbora de cascabel, aguilillas y venado de cola blanca (CEFIM 2015).

2.1.7. Geología

El municipio de Guadalcázar se localiza dentro de la provincia geológica Plataforma Valles-San Luís Potosí (Morales-Ávila 2008). Esta provincia geológica se originó por una trasgresión marina durante el Mesozoico caracterizándose por una secuencia de evaporitas de la Formación Guaxcamá del Cretácico temprano y un banco arrecifal con desarrollo progresivo del Albiano al Maastrichtiano con las formaciones El Abra, Tamasopo y Cárdenas. Las rocas que afloran en el municipio son rocas metamórficas de esquistos granjeno y filitas de edad Paleozoica (Morales-Ávila 2008). Los Esquistos Granjeno sobreyacen a los lechos rojos de edad Jurásico Inferior-Medio, mientras que durante el Jurásico Superior se depositaron rocas de la Formación Huayacocotla, que se encuentra constituida por una secuencia de arenisca, cuarcita, pizarra, lutita y limonita. Esta unidad estratigráficamente subyace a la Formación El Abra. El Cretácico Inferior presenta una secuencia evaporítica llamada Formación Guaxcamá, expuesta en la parte central de la Plataforma Valles-San Luís Potosí y que se desarrolla hacia sus márgenes un ambiente arrecifal denominado Formación El Abra. Secuencias calcáreo-arcillosas se depositaron en la región hacia finales del Cretácico Superior. Durante el Terciario-Oligoceno cuerpos ígneos en la porción sur-occidente de la Plataforma Valles-San Luís Potosí emplazados sobre una secuencia de fases granito-granodiorita-monzonita del Mesozoico. En el Cuaternario los depósitos fueron conglomerados polimícticos y arcillas ocasionalmente intercalados con derrames basálticos, los cuales rellenaron fosas tectónicas (Morales-Ávila 2008).

2.1.8. Yacimientos minerales

Existe en Guadalcázar mineralización de oro, plata, plomo y zinc dentro de franjas de contacto caliza-intrusivo; dentro del granito se tiene manifestación de estaño, fluorita, turmalina, agua marina y berilio (SGM 2006).

En el caso del mercurio 18 minas que fueron explotadas por este elemento las cuales son San Antonio, La Trinidad, El Gringo, Santa María, San Joaquín, Mano Poderosa, Jesús María, San Rafael, La Constancia, Socavón del Refugio, La Trozada, El Refugio, Santo Tomas, Las Animas, El Refugio de Los Patos, Mina El Escarabajo, Buenavista y Potrero Matancillas (CRM 2002). Por lo general las minas de mercurio de Guadalcázar están dentro de calizas brechadas y

silicificadas en la Formación El Abra, y también en yesos o anhidrita de la formación Guaxcamá (Morales-Ávila 2008).

Los yacimientos son de tipo epitermales relacionados con rocas intrusivas de profundidad baja a intermedia, encajonados en calizas y yeso, llenando cavidades en una faja de unos 4 km de longitud y rumbo NW 30° SE, que principia en La Trinidad y termina San Antonio (Morales-Ávila 2008).

2.2. HISTORIA MINERA

En el año de 1629 se multiplicaron los registros, denuncias y trabajos de minería en el área de Guadalcázar; como consecuencia de estos trabajos se establecieron 3 haciendas de beneficio donde los minerales extraídos fueron tratados por el sistema de patio (CEFIM 2015). En 1727 se descubrió la mina de San Rafael sobre la veta del mismo nombre que también era conocida como Mina de Santo Domingo. Posteriormente en los años de 1743, 1748 y 1749 se hicieron en Guadalcázar descubrimientos de minas que produjeron nuevas bonanzas, poco aprovechadas por la impericia en la dirección de los trabajos y mala administración (SGM 2006). Después de que México se independizó de España en 1821, se promovió el desarrollo de la extracción nacional de mercurio, siendo la ciudad de Guadalcázar en San Luis Potosí el primer lugar donde se produjeron 92 toneladas del elemento (Lang 1977). Las principales minas en Guadalcázar fueron San Agustín, Santa Lucía, San Antonio y La Trinidad, este último dio la mayor producción de mercurio entre 1960 y 1970 cesando dicha actividad en 1973. Se estima que a principios del siglo XX y hasta 1968 un total de 112 000 toneladas de mercurio fueron extraídas con leyes en el orden del 0.3% en San Antonio y el 0.4% en La Trinidad (Morales-Ávila 2008).

2.3. SITIOS DE ESTUDIO

En el municipio de Guadalcázar se seleccionaron dos áreas de estudio, La Trinidad y San Antonio debido a que representaron importantes zonas mineras productoras de mercurio en el municipio. En la Figura 2.8 se presenta la ubicación de las áreas de estudio.

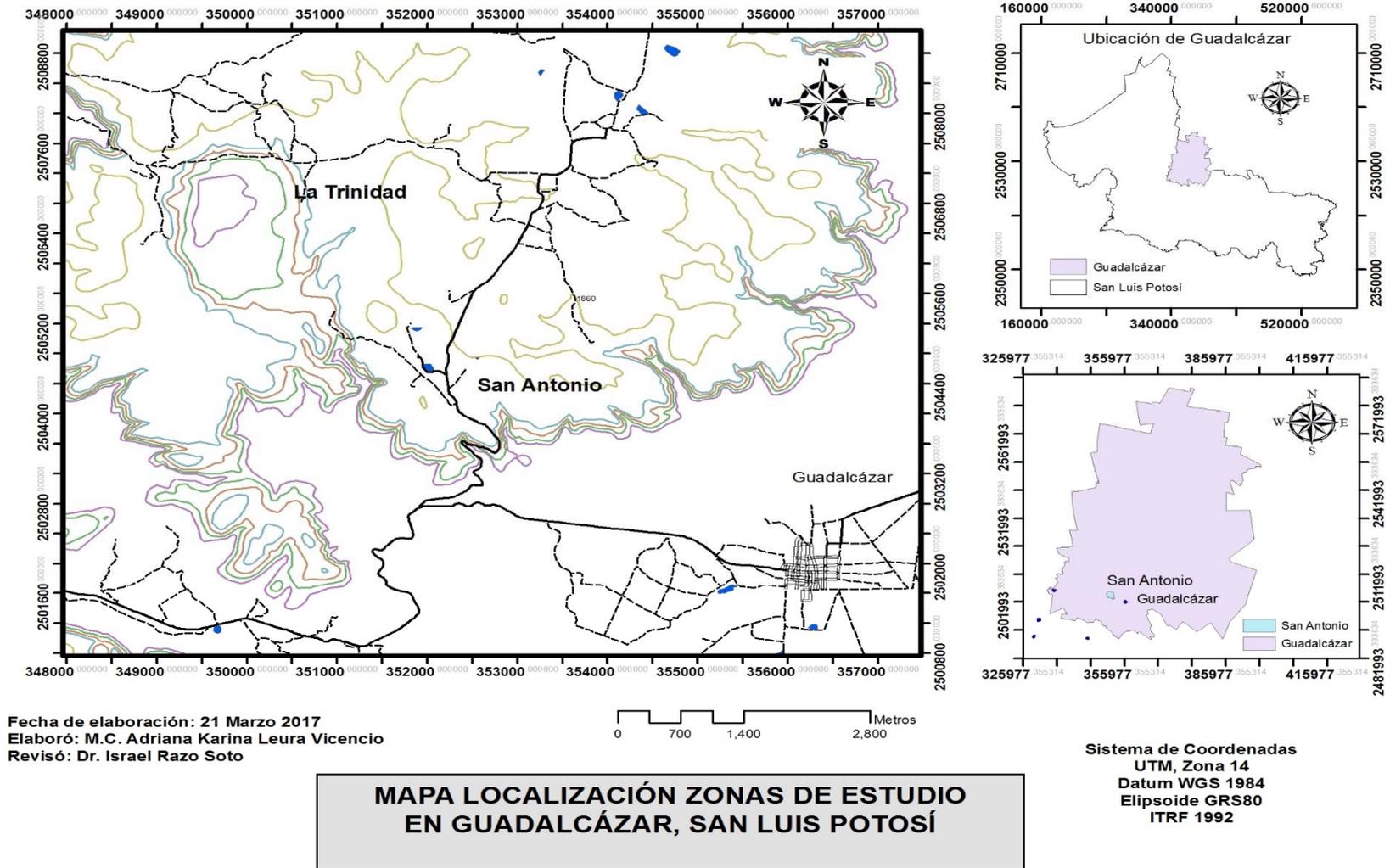


Figura 2. 8. Mapa de ubicación de zonas de estudio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí

2.3.1. La Trinidad

La zona minera de La Trinidad se encuentra localizada aproximadamente a 8 km al Noroeste de la cabecera municipal de Guadalcázar. Durante el recorrido se lograron apreciar catas de exploración (Figura 2.9), es decir perforaciones superficiales sobre el terreno empleadas en la inspección y exploración del sitio durante la bonanza del mineral de mercurio, actualmente cubiertas por la vegetación que se desarrolla en la región.



Figura 2. 9. Catas de exploración en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.

De igual forma durante el trayecto hacia la zona de estudio se pudo observar que especies de cactáceas, lechuguilla, arbustos, mezquite y huizache, representaban la vegetación predominante (Fig. 2.10).



Figura 2. 10. Vegetación predominante en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.

Una vez ubicada el área de estudio La Trinidad se identificaron vestigios de las que antiguamente fueran consideradas haciendas de beneficio de mercurio (Fig. 2.11 y Fig. 2.12), consistiendo en maquinaria, hornos de retorta, socavones de mina, tanques de almacenamiento de agua, etc.



Figura 2. 11. Instalaciones de ex hacienda de beneficio de mercurio en La Trinidad, Guadalcázar.



Figura 2. 12. Socavón de mina, ex hacienda de beneficio de mercurio en La Trinidad, Guadalcázar.

El método de beneficio de mercurio en La Trinidad, consistió en el uso de hornos retorta en los cuales el mineral de mercurio (HgS) era sometido a temperaturas altas generando vapores de mercurio, que posteriormente eran condensados a fin de recuperar el mercurio en estado elemental. En esta zona se emplearon por lo menos dos diferentes tipos de horno retorta y que debido a las características de sus diseños se asocian a diferentes periodos de bonanza. Los primeros de ellos presentados en la Figura 2.13, consistieron en construcciones semejantes a pequeñas habitaciones con techo de bóveda y altas chimeneas de ladrillo. El segundo tipo de hornos retorta presentes en La Trinidad y que corresponden a un periodo de beneficio más reciente se observan en la Figura 2.14. Éstos hornos fueron diseñados a menor escala que los primeros teniendo forma rectangular de no más de 1.5 m de altura y longitudes entre 2.5 y 3 m. En uno de los extremos contaban con una salida para los vapores de mercurio donde se condensaban y recuperaba el mercurio.

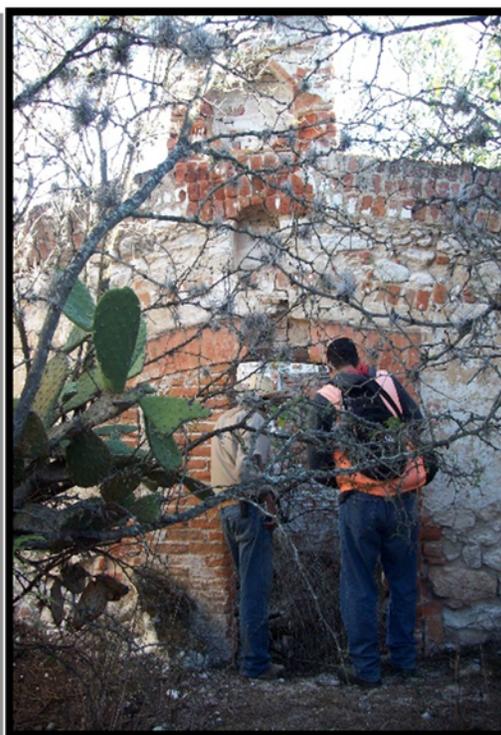
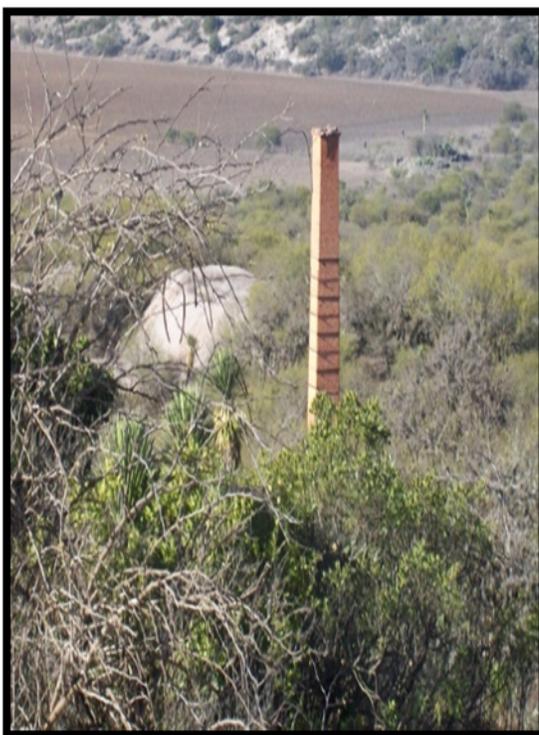


Figura 2. 13. Hornos antiguos y chimenea empleados en el beneficio de mercurio en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.

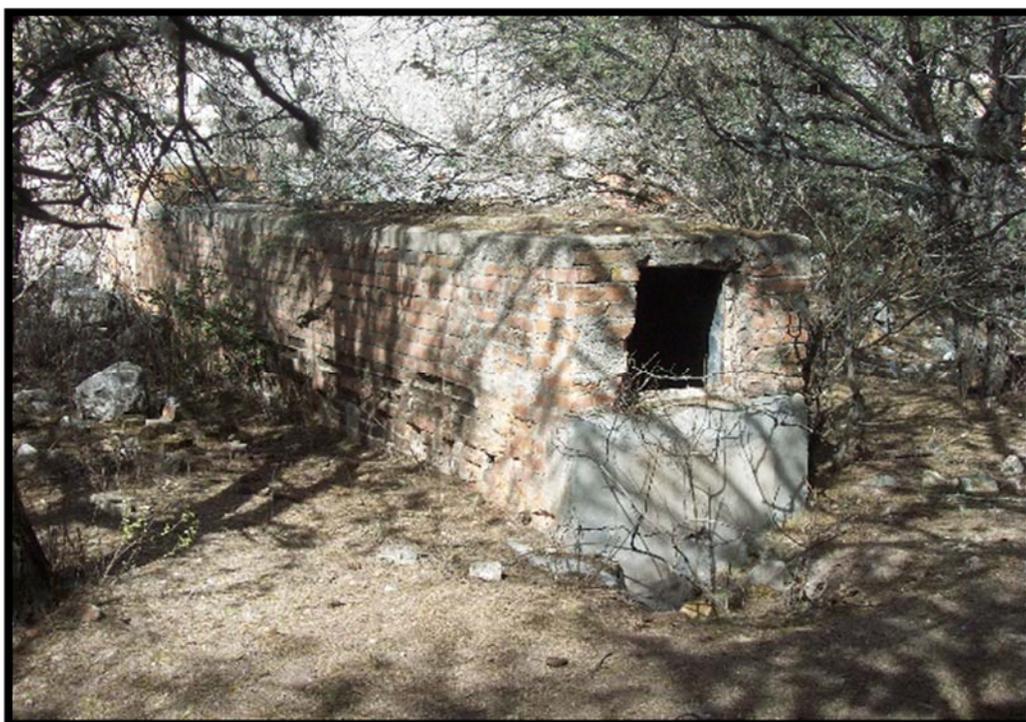


Figura 2. 14. Hornos retorta modernos empleados en el beneficio de mercurio en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.

Por otra parte, la maquinaria propia de las actividades mineras presente en el sitio, refleja la necesidad que existió respecto al empleo de tecnología a fin de cumplir los requerimientos de producción de mercurio durante el periodo de bonanza e incrementar la eficiencia de recuperación del elemento (Figura 2.15).



Figura 2. 15. Maquinaria empleada en la minería del mercurio en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.

Además de lo anterior se observaron grandes cantidades de residuos abandonados generados en ésta actividad como calcinas y terreros (Fig. 2.16).

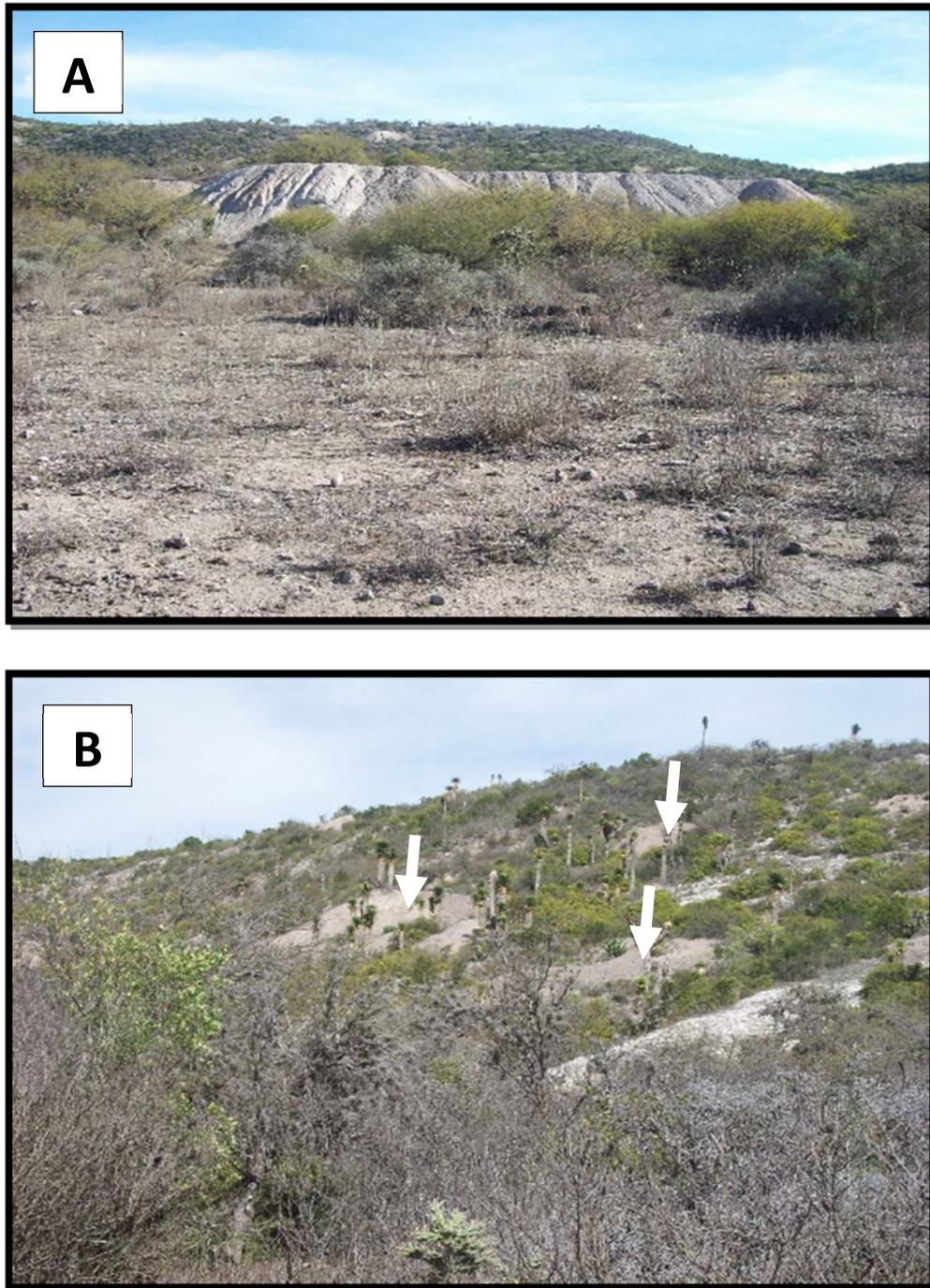


Figura 2. 16. Depósitos de (A) calcinas y (B) terreros en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.

2.3.2. San Antonio

San Antonio se localiza aproximadamente 5 km al Noroeste de la cabecera municipal de Guadalcázar. Al igual que en el caso de La Trinidad, en San Antonio se observaron vestigios de las antiguas instalaciones de haciendas de beneficio de mercurio (Fig. 2.17), destacando principalmente los hornos retorta semejantes a los primeros descritos en La Trinidad, es decir, pequeñas habitaciones con techos abovedados, por lo cual se presume que la mina de San Antonio pertenece a un periodo anterior de bonanza respecto a La Trinidad. Aunado a lo anterior también fue posible observar tiros de mina (Fig. 2.18), que son excavaciones verticales a fin de permitir la entrada al yacimiento o bien conectar niveles de explotación.



Figura 2. 17. Antiguas instalaciones de haciendas de beneficio de mercurio en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.



Figura 2. 18. Tiro de mina ubicado en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.

Nuevamente la vegetación que predomina en la zona de estudio se compone de cactáceas, lechuguilla y matorral (Fig. 2.19).



Figura 2. 19. Tipo de vegetación en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.

En San Antonio se encuentra localizada un área correspondiente a un bordo de agua llamada Laguna de Gerardo, la cual en temporada de estiaje se emplea para el pastoreo de ganado (Fig. 2.20).



Figura 2. 20. Laguna de Gerardo en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.

2.4.- OBJETIVO

Determinar las concentraciones total, móvil y bioaccesible de mercurio y evaluar su fraccionamiento en residuos, suelos y sedimentos procedentes de las zonas mineras de San Antonio y La Trinidad en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí, para proponer un modelo del comportamiento geoquímico-ambiental del mercurio en sitios históricos de producción primaria.

2.5. METODOLOGÍA

2.5.1. Muestreo

Se realizó un muestreo dirigido en antiguas haciendas de beneficio de mercurio localizadas en las zonas mineras de La Trinidad y San Antonio, considerando muestras potenciales los residuos minero-metalúrgicos abandonados en estas zonas, así como suelos dentro de las instalaciones.

En la zona de La Trinidad se seleccionaron tres puntos de muestreo para la recolección de muestras de residuos, así como cuatro puntos de muestreo correspondientes a suelos. En la Tabla 2.1 se presenta la descripción de cada punto de muestreo así como la clave de identificación dependiendo del tipo de muestra.

Tabla 2. 1. Puntos de muestreo pertenecientes a las zonas mineras de La Trinidad.

Tipo de muestra	Característica de la recolección	Identificación
Calcina	Base inferior de pileta de calcinas.	CLT-1
Calcina	Base superior pileta de calcinas.	CLT-2
Terrero	Sobre el camino a la exHacienda	TLT-1
Suelo	Aguas abajo de la pileta de calcinas.	SLT-1
Suelo	Cercano a instalaciones de exHacienda de Beneficio de mercurio	SLT-2
Suelo	A un costado de hornos y chimeneas	SLT-3 y SLT-4

En el caso de la zona de San Antonio se eligieron cuatro puntos de muestreo correspondientes a residuos, dos para suelos y uno para sedimentos (Tabla 2.2).

Tabla 2. 2. Puntos de muestreo pertenecientes a las zonas mineras de San Antonio.

Tipo de muestra	Característica de la recolección	Identificación
Calcina	Montículos	CSA-1 a CSA-3
Terrero	Dentro de una zona de minado	TSA-1
Suelo	Aledaño a instalaciones de beneficio	SSA-1 y SSA-2
Sedimento	Bordo de agua en condiciones de estiaje	SDSA-1

La localización espacial de cada punto de muestreo en La Trinidad se presenta en la Figura 2.21 y en la Figura 2.22 los puntos de muestreo en San Antonio.

En ambas zonas de estudio los diferentes tipos de residuos recolectados fueron considerados de interés debido a las ineficiencias en los procesos para la obtención de mercurio elemental, por lo cual éstos pudieran contener importantes concentraciones de mercurio, mientras que los suelos pueden reflejar el impacto directo o indirecto de dicha actividad.

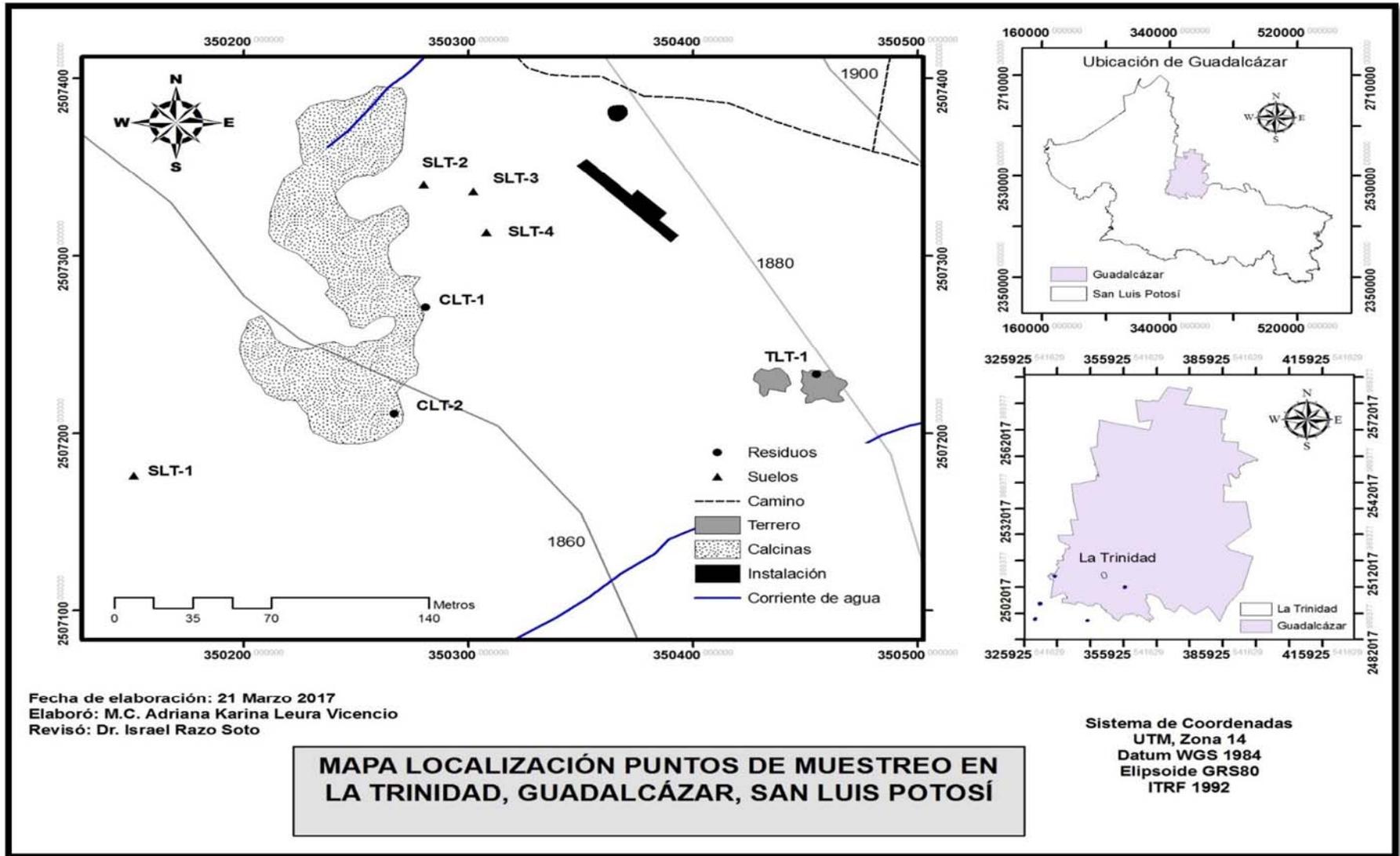


Figura 2. 21. Mapa de localización de puntos de muestreo en la zona de estudio La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.

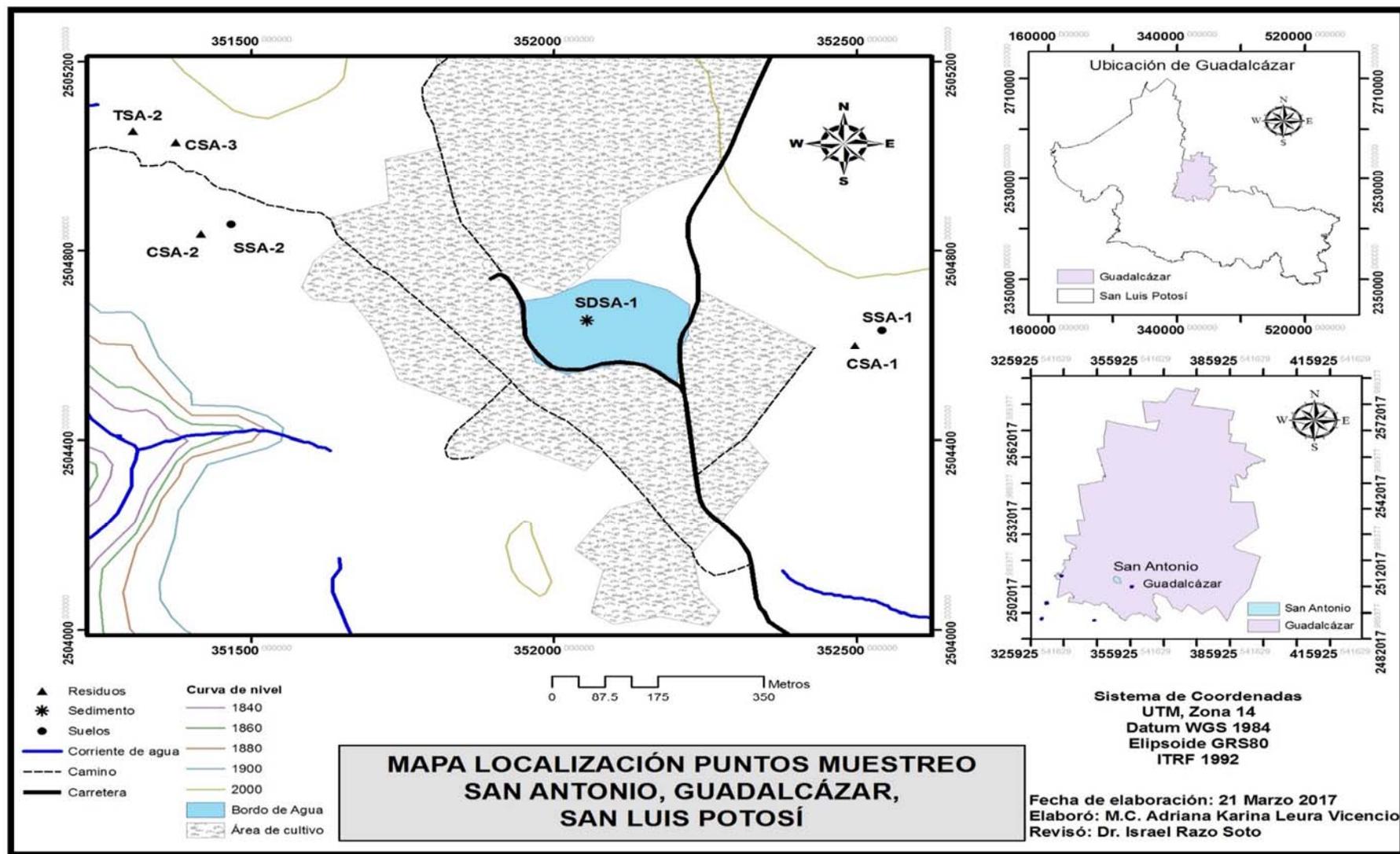


Figura 2. 22. Mapa de ubicación de puntos de muestreo en la zona de estudio San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.

Las muestras de terreros y calcinas se recolectaron desde la superficie y hasta 1 m de profundidad mediante la excavación de una zanja y seccionando cada 10 cm (Figura 2.23). Cada una de las secciones de 10 cm representó una muestra de trabajo, teniendo un total de 10 muestras de terreros y 20 muestras de calcinas en la zona de La Trinidad, mientras que en San Antonio se generaron un total de 3 muestras de terreros y 32 muestras de calcinas.

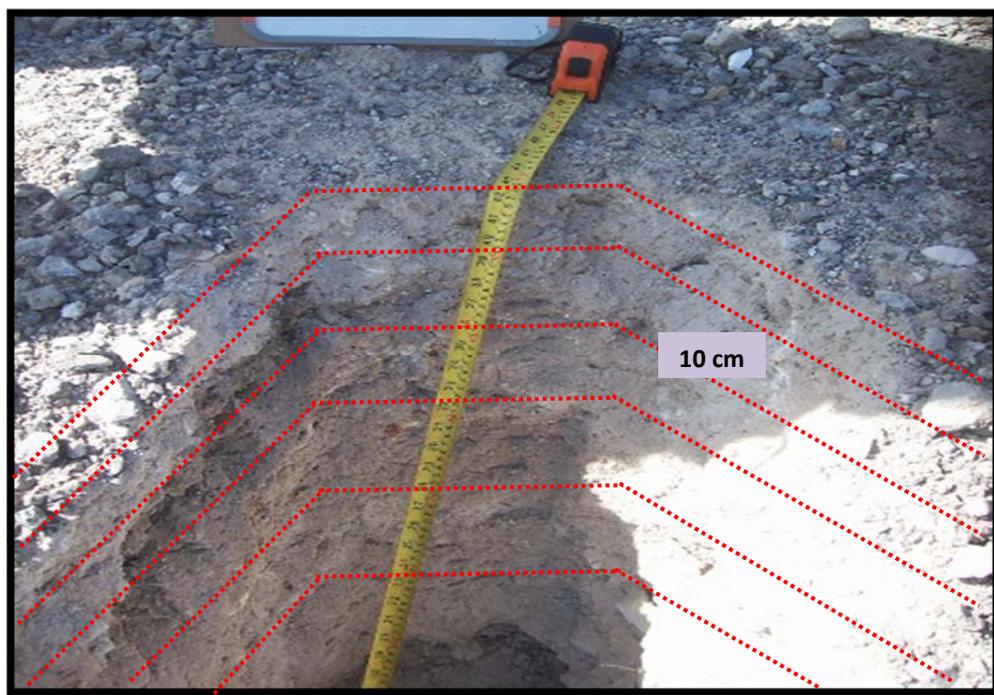


Figura 2. 23. Excavación de zanja de muestreo y seccionado cada 10 cm. Fotografía correspondiente a residuo tipo calcina (CLT-2).

Respecto a los terreros de La Trinidad, estos presentaron características de cementación debido a los procesos de intemperización (Figura 2.24).



Figura 2. 24. Efecto de cementación en terreros en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.

En relación a los residuos tipo terreros localizados en el punto de muestreo TSA-1 en San Antonio, se caracterizaron por presentar tonalidades naranjas asociándose a la presencia de calcita roja presente en la Zona de San Antonio de acuerdo a un estudio realizado por Morales-Ávila (2008).

En el caso de los residuos tipo calcinas recolectadas en los puntos de muestreo CLT-1 y CLT-2 localizados en la base inferior y base superior respectivamente de una pileta de calcinas abandonadas en La Trinidad (Fig. 2.16 A), presentaron tonalidades blanquecinas debido a la presencia de calcita y yeso como materiales de ganga, además en el punto de muestreo identificado como CLT-1, se observó la presencia de material con tonalidades rojizas (Fig.

76

2.25), el cual pudiera asociarse a sulfuro de mercurio ya se ha reportado la presencia de cinabrio en residuos tipo calcinas en zonas mineras de España, Estados Unidos y China, en el sistema de beneficio antiguo (Bernaus y cols. 2006; Stetson y cols. 2009; Gray y cols. 2010; Jew y cols. 2011; Yin y cols. 2013).



Figura 2. 25. Material encontrado en la pileta de calcinas en La Trinidad, Guadalcázar.

La presencia de cinabrio en este tipo de residuos es debida a que el proceso de tostación al cual es sometido el material para la recuperación de mercurio no es totalmente eficiente ya que el cinabrio puede encontrarse encapsulado en el material de ganga, principalmente cuarzo y calcita, y por lo tanto no se ve afectado por el proceso de beneficio.

En el punto identificado como CSA-3 en San Antonio, los residuos tipo calcina presentaron una tonalidad rojiza que puede deberse a la presencia de oxihidróxidos de hierro, así como la presencia de restos de carbón, el cual se adicionaba al proceso de tostación (Fig. 2.26).



Figura 2. 26. Trozos de carbón en residuos tipo calcinas localizados en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.

Por otra parte, se observó la presencia de esferas de material compactado como se puede apreciar en la Figura 2.27.



Figura 2. 27. Esfera de material compactado perteneciente a un depósito de calcinas en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.

Debido a la forma que presentan estos materiales, se puede mencionar que eran adicionados intencionalmente a los hornos retorta ya que la calcita es empleada como fundente en los procesos metalúrgicos.

Por otra parte, las calcinas ubicadas en el punto de muestreo CSA-2 de igual forma en San Antonio, presentaron una franja de tonalidad blanquecina que pudiera considerarse un efecto de concentración de sales debido a la evaporación de agua (eflorescencia) (Fig. 2.28).

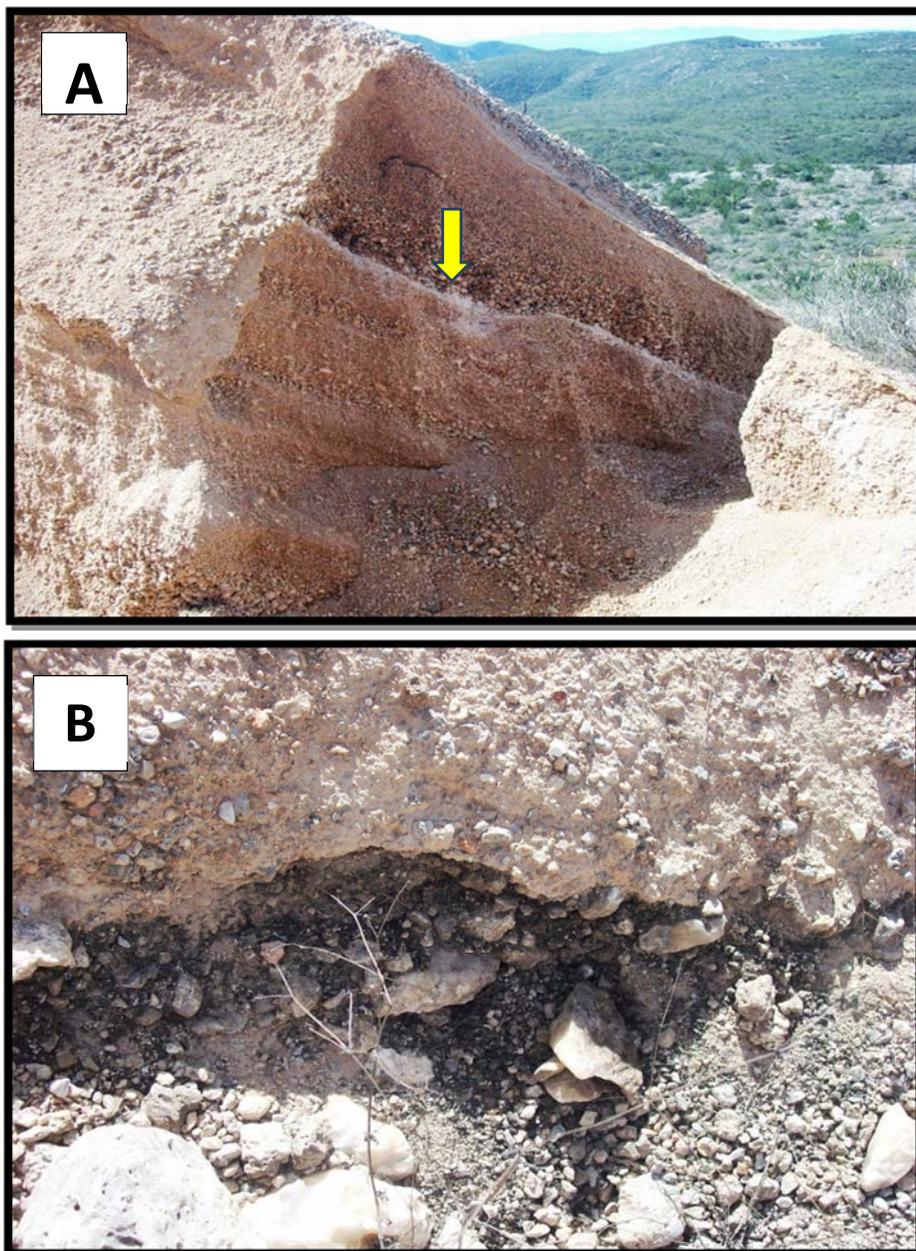


Figura 2. 28. Montículo de residuos tipo calcinas en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí. (A) Detalle de eflorescencia; (B) Restos de carbón en base inferior de montículo.

La recolección de muestras de suelo en cada punto de muestreo se realizó utilizando una barra de acero acanalada Pürckhauer y, de igual forma alcanzando hasta 1 m de profundidad el cual se seccionó aproximadamente cada 10 cm dependiendo de la textura y color del núcleo extraído (Fig. 2.29). Cada muestra de suelo representó un compuesto de tres secciones de la misma profundidad obtenidos dentro de un área no mayor a 1 m².

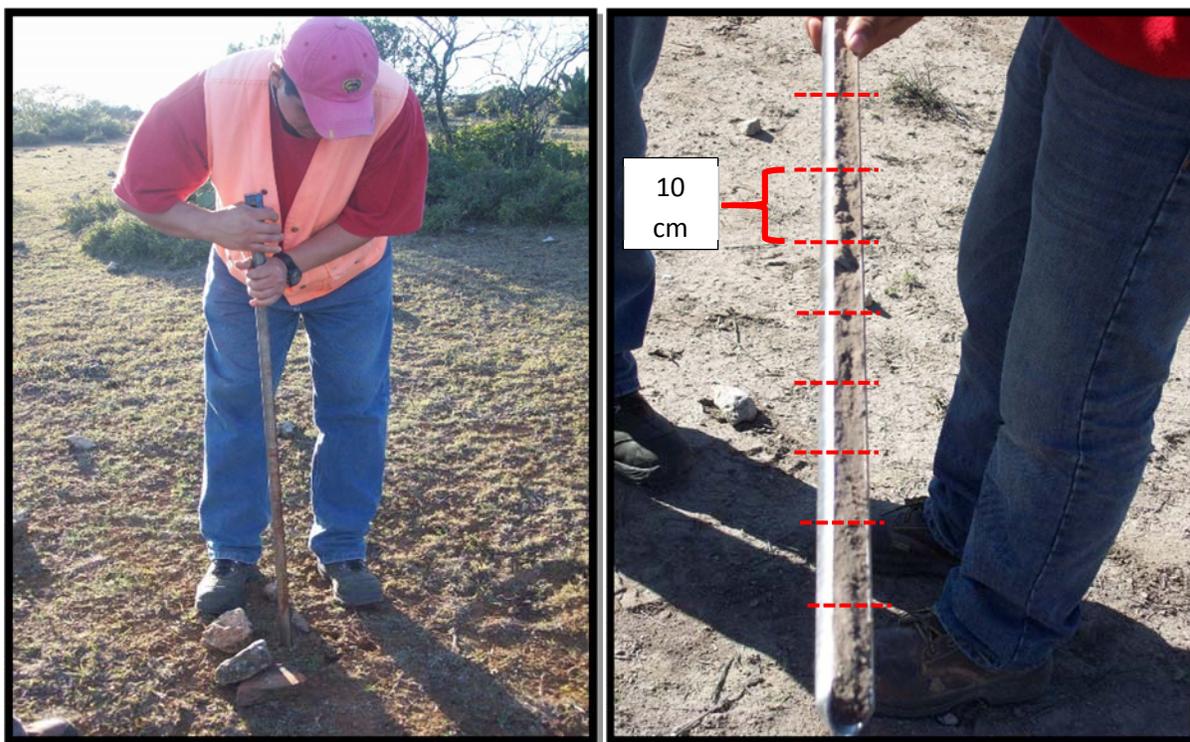


Figura 2. 29. (A) Muestreo de suelos en Guadalcázar, San Luis Potosí. (B) Seccionado de núcleos de suelo.

Con ésta metodología se obtuvieron un total de 26 muestras de suelo en La Trinidad y 14 muestras de suelo en San Antonio.

El punto de muestreo de suelo identificado como SLT-1 perteneciente a La Trinidad, presentó una tonalidad blanquecina similar a la presentada en las calcinas, lo cual puede indicar el arrastre de partículas de residuos a regiones aguas abajo. Resulta importante mencionar que en esta área de muestreo se encontraba delimitada por una barda de piedra a manera de barrera de contención (Fig. 2.31). En el caso de los puntos de muestreo SLT-2 a SLT-4 se ubicaron

dentro de las antiguas instalaciones de la hacienda de beneficio y de manera cercana a los hornos retorta.

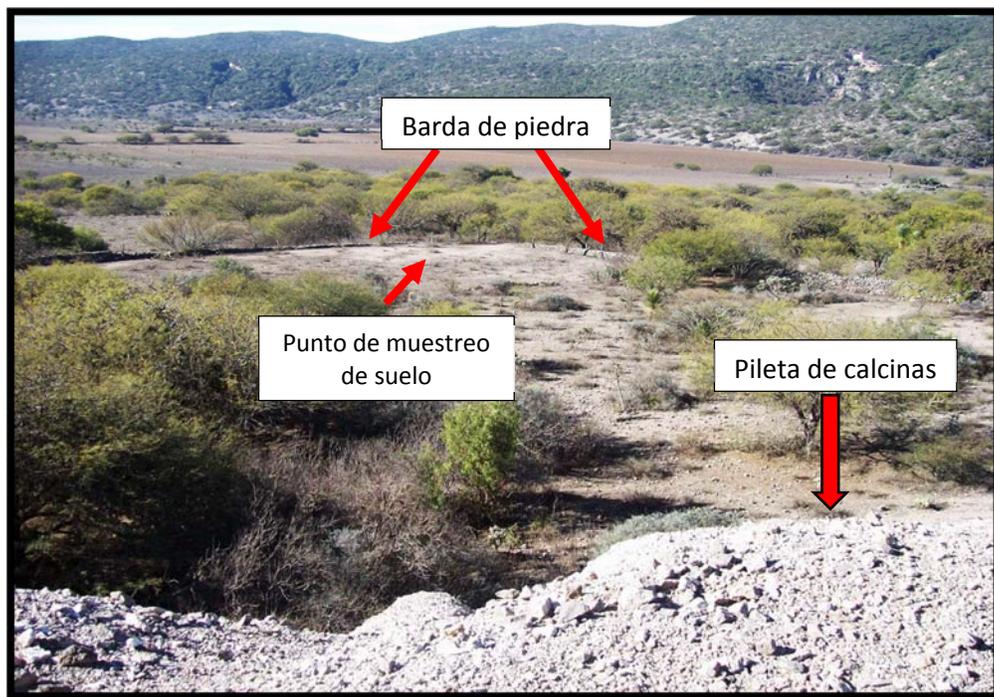


Figura 2. 30. Panorama del área de muestreo de suelo SLT-1 en La Trinidad, Guadalcázar, San Luis Potosí.

En el caso particular del punto de muestreo SSA-2 en San Antonio, se observó una placa de cemento a 15 cm de profundidad de aproximadamente 30 cm de espesor, por lo que en este punto se muestreó sobre y por debajo de dicha capa, es suelo superficial 0 a 2 cm de profundidad, de 2 a 15 cm de profundidad y de 45 a 55 cm de profundidad (Figura 2.31).

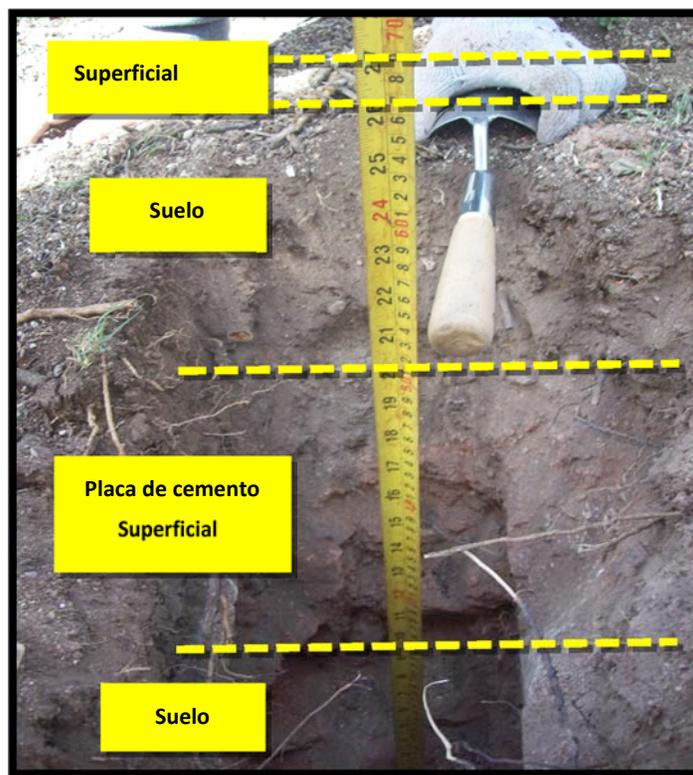


Figura 2. 31. Muestreo de suelo en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.

Finalmente, las muestras de sedimento se recolectaron de un bordo de agua llamado Laguna de Gerardo, y debido a las condiciones de humedad del sedimento, se decidió emplear la metodología de muestreo indicada en residuos, es decir la excavación de una zanja de 1 m de profundidad y su seccionamiento cada 10 cm (Fig. 2.32).

Todas las muestras de residuos, suelos y sedimento recolectadas en La Trinidad y San Antonio fueron almacenadas y transportadas en bolsas de plástico selladas al Área de Ciencias de la Tierra en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

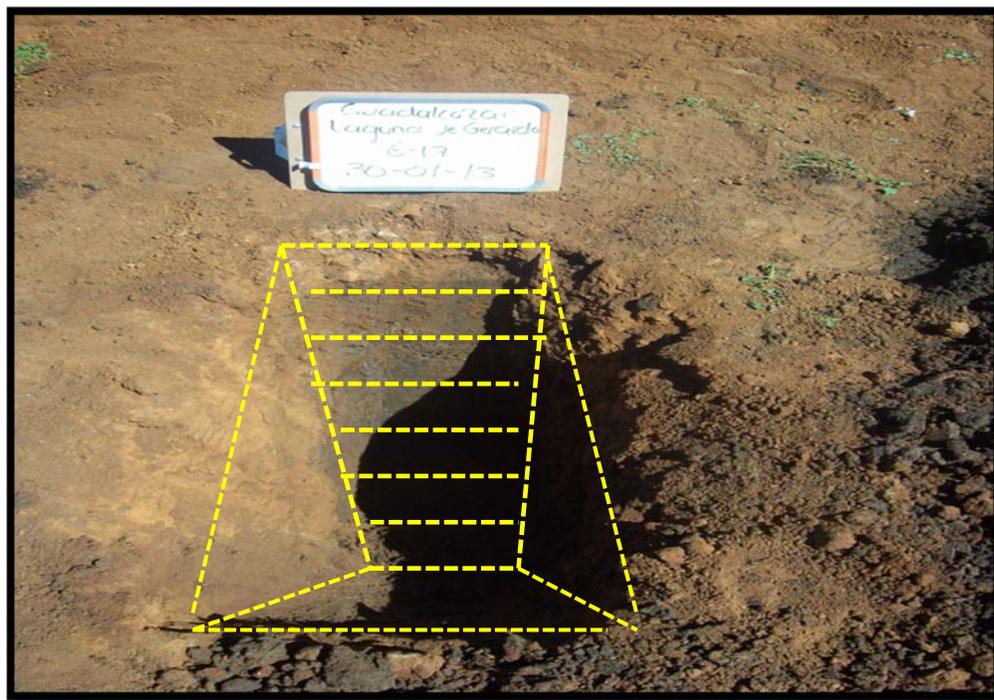


Figura 2. 32. Muestreo de sedimento en San Antonio, Guadalcázar, San Luis Potosí.

2.5.2. Pre-tratamiento de muestras

Las muestras de residuos, suelos y sedimento recolectadas en La Trinidad y San Antonio fueron llevadas a sequedad a temperatura ambiente y tamizadas empleando una malla de acero inoxidable ASTM No. 10 con tamaño de partícula <2 mm. Posteriormente se procedió al cuarteo de cada una de las muestras, mezclando y homogeneizando finalmente de dos en dos los cuatro cuadrantes resultantes, generando así duplicados de la misma muestra.

2.5.3. Caracterización de residuos, suelos y sedimento

2.5.3.1. Conductividad eléctrica y pH

En cada una de las muestras de residuos, suelos y sedimento se determinó la conductividad eléctrica (CE) colocando 10 g de muestra en contacto con 20 mL de agua desionizada, agitando vigorosamente durante 15 minutos y un reposo posterior de 10 minutos permitiendo la sedimentación de las partículas. En el sobrenadante resultante se sumergió el electrodo de CE y se registró la lectura una vez estabilizada. A continuación, y en el mismo sobrenadante se registró la lectura de pH por inmersión del electrodo.

2.5.3.2. Identificación de fases minerales

La identificación de las principales fases minerales se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), seleccionando únicamente los puntos de muestreo presentados en la tabla 2.1. Cada muestra a analizar por DRX representó un compósito de masas similares de aproximadamente 1 g de todas las secciones que componen cada punto de muestreo. A continuación, se realizó la molienda del compósito obtenido empleando un mortero de ágata a fin de obtener un polvo fino. El análisis se realizó en un difractómetro Rigaku D/max 220 ($\kappa\alpha$ Cu= 1.5406) del Instituto de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, con un barrido en el rango 4 a 90°.

Tabla 2. 3. Puntos de muestreo seleccionados para el análisis de DRX

	Terrero	Calcina	Suelo	Sedimento
La Trinidad	TLT-1	CLT-1	SLT-4	-
San Antonio	TSA-1	CSA-1	SSA-2	SDSA-1

2.5.3.3. Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica se llevó a cabo únicamente en las muestras que presentaron mayores concentraciones de mercurio total recuperable. Aproximadamente 0.5 g de muestra fueron colocados en probetas con resina epóxica, una vez seca la resina, se separó de la probeta y se procedió con su desbaste y pulido. El análisis se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) empleando un microscopio Phillips XL30 equipado con un espectrómetro de rayos X por energía dispersa EDAX DX460 del Instituto de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, empleando el modo de electrones retrodispersos (BSE por sus siglas en inglés) con un voltaje de 20 kV.

2.5.4. Análisis de mercurio total en residuos, suelos y sedimentos

Para la determinación de las concentraciones de mercurio total recuperable se realizó una adaptación del método 3051A de la EPA (USEPA 2007a), en la cual a 0.5 g de residuo, suelo o sedimento se adicionaron 20 mL de una solución ácida de HNO₃ 25%-HCl 10% como agente extractante. El proceso de digestión ácida se llevó a cabo en un microondas CEM MDS-2000 bajo las siguientes condiciones de trabajo: (1) 100% de potencia, (2) 550 kPa de presión, (3) tiempo de rampa de 20 minutos, (4) tiempo de residencia de 30 min y (5) ventilación de 100% (Mayorga-Ávila 2012). Una vez concluida la digestión ácida en microondas, el extracto obtenido se filtró a través de un papel filtro Whatman No. 1 y se aforó hasta 25 mL con agua des-ionizada. El filtrado se analizó mediante Espectroscopia de Absorción atómica en modo Vapor Frío (CVAAS por sus siglas en inglés) empleando un equipo Perkin-Elmer modelo AAnalyst 100 acoplado a un sistema de inyección de flujo Perkin-Elmer FIAS-100.

Para el análisis del mercurio mediante CVAAS se preparó una curva de calibración de 2-20 ppb de Hg a partir de una solución estándar de 1000 mg/L de Hg en HNO₃ 12% bajo las mismas condiciones de digestión que las muestras problema. Previo al análisis se adicionó una gota de KMnO₄ al 5% a los extractos de las muestras, así como a la curva de calibración para mantener un ambiente oxidante. Como agente reductor se utilizó el tetrahidrobórato de sodio (NaBH₄ 0.2%-NaOH 0.05%) debido a que la reducción es más rápida y brinda una mayor precisión en el análisis a diferencia del cloruro estañoso (SnCl₂), además de ello el NaBH₄ también reduce la mayoría de los compuestos orgánicos de mercurio (Chen y cols. 2002; Pohl y cols. 2008).

El límite de detección para el Hg en fase acuosa fue de 0.5 µg/L y el límite de cuantificación en fase acuosa de 1.3 µg/L. El control de calidad para el análisis de mercurio se aseguró con el uso de blancos de análisis, análisis de duplicados de todas las muestras y el uso de material de referencia certificado SRM 2710a (Suelo de Montana) proporcionado por el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología (NIST por sus siglas en inglés). La recuperación de Hg en las muestras de SRM varió entre 87% y 103%.

2.5.5. Análisis de mercurio soluble en residuos, suelos y sedimentos

Para la evaluación de la movilidad de mercurio se seleccionaron de cada punto de muestreo, aquellas muestras que representaron picos de incremento o disminución de concentración de mercurio total recuperable, en algunos casos fue necesario conjuntar muestras adyacentes (p.e. 10-20 cm y 20-30 cm de profundidad), que presentaron concentraciones similares, generando un total de 75 muestras.

La movilidad de mercurio se determinó empleando método D-3987-85 de ASTM (1999) simulando la lixiviación de mercurio de sólidos en contacto con el agua meteórica. El método resulta consistente con lo establecido en las Normas Oficiales Mexicanas NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 y NOM-157-SEMARNAT-2009 para la caracterización de suelos contaminados de metales y desechos mineros (DOF 2007; DOF 2011). A 1 g de muestra sólida se adicionaron 20 mL de solución extractante que consiste en agua des-ionizada a pH 5.5 ± 0.1 ajustado mediante burbujeo de CO₂. La mezcla se mantuvo en agitación durante 18 ± 0.25 h a 30 rpm usando un agitador rotatorio.

Finalizado el tiempo de extracción las muestras se centrifugaron durante 20 min a 3000 rpm, y el sobrenadante se recuperó mediante filtración a vacío a través de filtros de nitrocelulosa desechables con tamaño de poro de 0.45 μm . Los filtrados se conservaron adicionando dos gotas de HNO₃ 25% y se almacenaron a 4 ° C hasta el análisis de Hg con CV-AAS.

2.5.6. Análisis de mercurio bioaccesible en residuos, suelos y sedimentos

Los mismos criterios de agrupación de muestras para la evaluación de la movilidad se utilizaron para la determinación in vitro de la bioaccesibilidad de mercurio. En esta etapa se siguió el procedimiento 9200.2-86 de la EPA (USEPA 2007 b) para lo cual se pesaron 1.0 ± 0.05 g de muestra y se adicionaron 100 ml de solución 0.4 M de glicina con pH de 1.5 ± 0.05 ajustado con HCl 12 M. La extracción se realizó a 30 ± 2 rpm durante 1 h en un agitador rotatorio con baño de agua manteniendo una temperatura constante de $37^{\circ}\text{C} \pm 2$. A fin de mantener las condiciones de acidez, el pH de la solución fue ajustado con HCl 12 M a los 5, 10, 15, 30 y 60 min de iniciada la prueba.

Al finalizar el tiempo de extracción las muestras se centrifugaron durante 20 min a 3000 rpm y el sobrenadante se filtró a vacío a través de filtros de nitrocelulosa con tamaño de poro de 0.45 μm . Los filtrados se conservaron adicionando dos gotas de HNO_3 25% y se almacenaron a 4 ° C hasta su análisis con CV-AAS. Debido a la inexistencia de materiales de referencia o controles de calidad para la prueba de bioaccesibilidad de mercurio, se decidió asegurar el análisis con diez muestras de material de referencia certificado SRM 2711 "Suelo de Montana" determinando la recuperación de plomo bioaccesible de SRM 2711 tal como lo indica el procedimiento de la EPA, teniendo una variación entre 8.7 hasta 10.3 mg/L, lo cual confirmó el correcto desarrollo de la prueba de bioaccesibilidad (USEPA 2007 b).

2.5.7. Fraccionamiento de mercurio en residuos, suelos y sedimentos

El fraccionamiento de mercurio en muestras sólidas se realizó mediante una prueba de extracción secuencial siguiendo la metodología establecida por Bloom y cols. (2003), utilizando cinco diferentes soluciones extractantes de manera consecutiva: F1) agua desionizada desoxigenada, F2) ácido acético 0.1M/ácido clorhídrico 0.01M, F3) hidróxido de potasio 1M, F4) ácido nítrico 12M y F5) agua regia producida in situ, las cuales representan las fracciones de mercurio (a) soluble en agua, (b) soluble en condiciones estomacales, (c) organoquelada, (d) mercurio elemental y (e) sulfuros.

Considerando los resultados de mercurio total recuperable se seleccionaron únicamente tres puntos de muestreo de La Trinidad (TLT-1, CLT-2 y SLT-4) y cinco de San Antonio (TSA-1, CSA-1, CSA-2, SSA-2y SDSA-1). Considerando los resultados de mercurio total recuperable, soluble y bioaccesible, se eligieron únicamente aquellas secciones que presentaron picos máximos de concentración, teniendo un total de 27 muestras así como sus duplicados.

Para llevar a cabo la prueba se pesaron 4 ± 0.04 g de muestra sólida y se colocaron en tubos cónicos de 50 mL. Posteriormente se adicionaron 40 mL de la primer solución extractante a fin de mantener una relación 1:100 w/v y se mantuvieron en agitación durante 18 ± 4 h a una velocidad de 3000 rpm empleando un agitador orbital. Finalizado el tiempo de agitación los tubos fueron centrifugados a 3000 rpm/20 min y el sobrenadante se recuperó por decantación

y se filtró utilizando filtros desechables de nitrocelulosa de 0.45 μm de diámetro. A continuación 40 mL de la siguiente solución extractante se adicionó al precipitado contenido en el tubo cónico y se procedió con lo anteriormente descrito. Finalmente se adicionaron tres gotas de HNO_3 25% a las primeras 3 fracciones para su conservación hasta el análisis de mercurio por CVAAS.

En el caso de la F4 no se requiere filtrado ya que la solución ácida extractante es capaz de disolver la membrana de nitrocelulosa. Finalmente para la obtención de la F5, se adicionaron 10 mL de HCl concentrado al sedimento remanente en el tubo cónico y se agitó cuidadosamente hasta la disgregación del pellet, se adicionaron 3 mL de HNO_3 concentrado y se dejó reposar durante 24 h bajo una campana de extracción debido a la formación de gases tóxicos. La solución debe permanecer en reposo durante 18 ± 4 h, al término de las cuales se afora a un volumen de 40 mL y se recupera el sobrenadante.

2.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.6.1. Caracterización de residuos, suelos y sedimento

2.6.1.1. Conductividad eléctrica

Los resultados de CE en residuos procedentes de La Trinidad se muestran en la Figura 2.33.

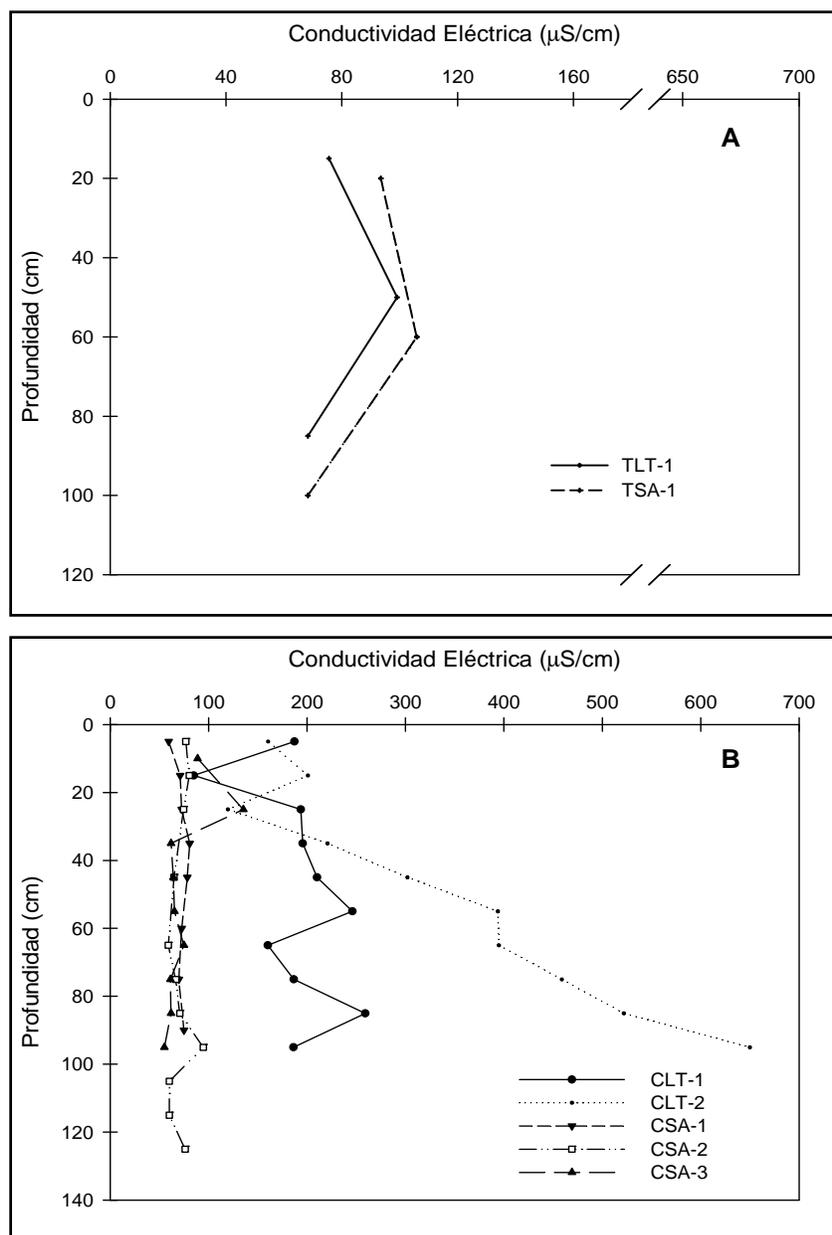


Figura 2. 33. Conductividad eléctrica en (A) calcinas y (B) terreros de La Trinidad y San Antonio, municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. C: Calcina; T: Terrero; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.

Los valores de CE respecto a los terreros y como se aprecia en la Figura 2.33 A, fueron ligeramente superiores en las muestras pertenecientes a San Antonio (TSA-1) con un rango entre 68.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 105.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que en la Trinidad los valores de CE variaron entre 68.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 99.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (TLT-1). La CE en este tipo de residuos está asociada a la geología y tipo de suelo presente en el sitio ya que los terreros, por su naturaleza representan una mezcla de ambos materiales. En ambas zonas de estudio el suelo predominante es litosol, debajo del cual se puede encontrar tepetate o caliche.

En el caso de las calcinas, aquellas procedentes de La Trinidad (CLT- y CLT-2) presentaron los valores más altos de CE en un rango entre 85 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 650 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respecto a las muestras recolectadas en San Antonio (CSA-1, CSA-2 y CSA-3), donde la CE varió entre 55.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 650.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Fig. 2.33 B). Aunado a las diferencias en los valores de CE entre La Trinidad y San Antonio, el comportamiento de éste parámetro en las calcinas respecto a la profundidad denotó importantes diferencias, siendo más evidentes en las muestras pertenecientes a los puntos de muestreo en La Trinidad, donde la tendencia de CLT-2 es un incremento hacia secciones más profundas, lo cual pudiera tratarse de procesos de lixiviación y concentración de sales.

Otra de las causas posibles en relación a las diferencias de CE entre La Trinidad y San Antonio, es que La Trinidad de acuerdo a lo observado en campo, representó una zona con mejor infraestructura para el beneficio de mercurio (Fig. 2.13, 2.14 y 2.15), es decir, que posiblemente durante el proceso de tostación las temperaturas alcanzadas en La Trinidad fueron superiores a las de San Antonio, lo que favoreció los procesos de alteración supergena de los minerales presentes en el material sometido a éste proceso. Durante ésta alteración se podrían formar sales solubles que al entrar en contacto con una solución pueden liberar iones que incrementan los valores de CE en los residuos generados (calcinas) y, posteriormente durante eventos de precipitación estas especies son lixiviadas a zonas de mayor profundidad por acción de las aguas percolantes. Es por ello también que las calcinas presentaron además mayores valores de CE respecto a los terreros.

En relación a los suelos (Fig. 2.34) las mayores conductividades fueron determinadas en La Trinidad con valores entre 212.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 2 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a diferencia de lo observado en San Antonio (26.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ –169.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

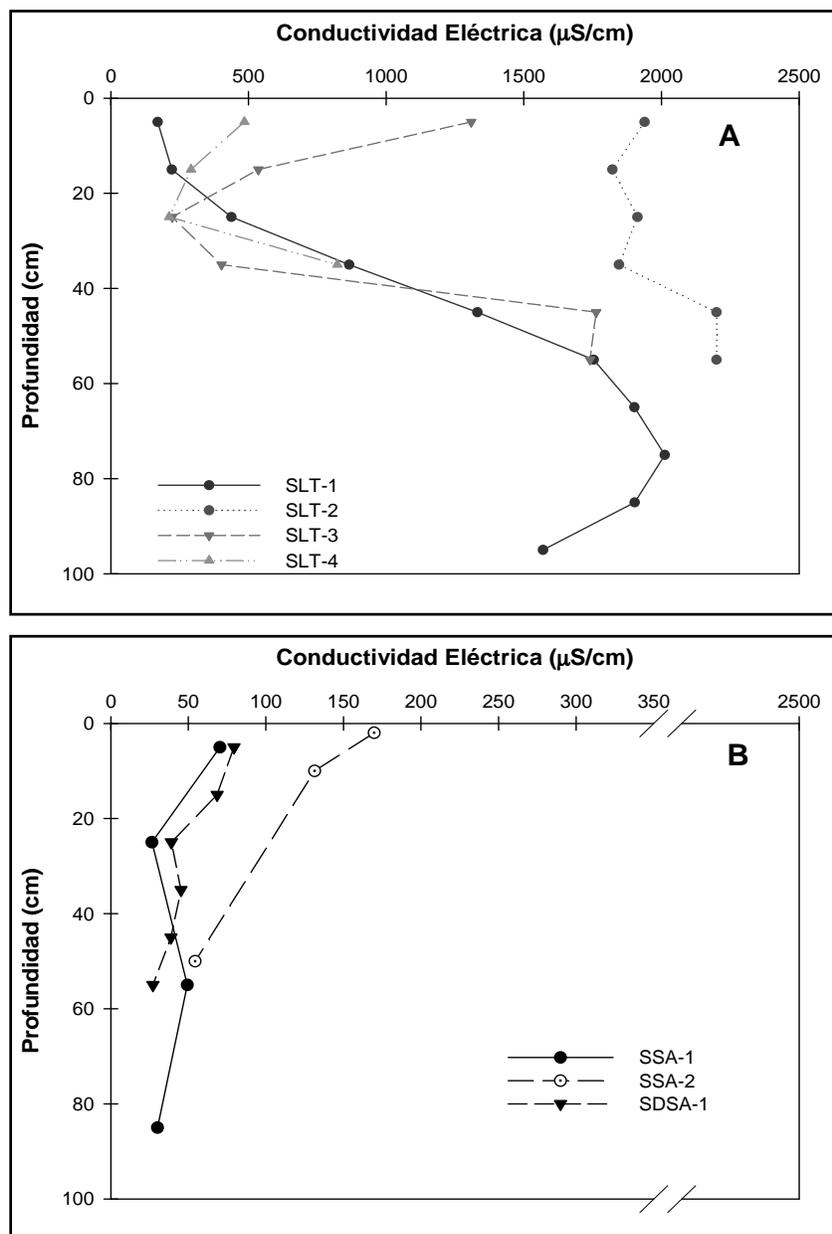


Figura 2. 34. Conductividad eléctrica en (A) suelos de La Trinidad y (B) suelos /sedimento de San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. S: Suelo; SD: Sedimento; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.

En la Trinidad (Fig. 2.34 A), el punto de muestreo SLT-1 presentó un incremento de CE hacia secciones más profundas alcanzando el máximo entre 70 y 80 cm de profundidad. Éste punto se localizó aguas abajo de la pila de calcinas, dentro del área delimitada por la barda de piedra descrita anteriormente en la sección 2.5.1, Figura 2.30, lo que puede indicar un aporte de los componentes de las calcinas aledañas a este punto en particular. Éste comportamiento, aunque de manera menos marcada, se observó en el punto SLT-2.

Por otra parte, los puntos SLT-3 y SLT-4 recolectados dentro de las instalaciones de la hacienda de beneficio y cercanos a los hornos retorta, indicaron en primer lugar una disminución de la CE en las secciones sub-superficiales y ambas teniendo un mínimo de concentración entre 20 y 30 cm de profundidad, a partir de donde nuevamente se incrementó el valor CE. En estos puntos de muestreo y al igual que en ST-2, no fue posible recolectar muestras superiores a 50 cm de profundidad debido a la presencia de material parental.

En el caso de los puntos de muestreo SSA-1 y SSA-2 de San Antonio, presentaron patrones similares de CE respecto a la profundidad, localizándose los valores superiores de CE en las secciones más superficiales.

Finalmente, en las muestras de sedimento SDSA-1 la CE indicó valores entre 27.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 79.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mostrando un patrón respecto a la profundidad similar al presentado por los suelos de esta zona. De manera general los suelos y sedimentos representan matrices con mayor complejidad, por lo que el movimiento de iones o sales dentro de éste tipo de ambiente se ve regulada por las características fisicoquímicas de éstos compartimentos ambientales.

2.6.1.2. pH

Los resultados de pH en muestras de terreros y calcinas procedentes de La Trinidad y San Antonio se presentan en la Figura 2.36. Respecto a los terreros (Fig. 2.35 A) el pH determinado resultó alcalino, no existiendo diferencias considerables entre sitios de estudio, ya que en la Trinidad se determinaron entre 8.5 a 8.8 (TLT-1), y en San Antonio entre 8.0 a 8.3 (TSA-1).

Los valores de pH en los terreros tanto de La Trinidad como de San Antonio se deben a la presencia de minerales como calcita, silicatos y otros minerales en la región, los cuales pueden favorecer las condiciones alcalinas (Morales-Ávila, 2008).

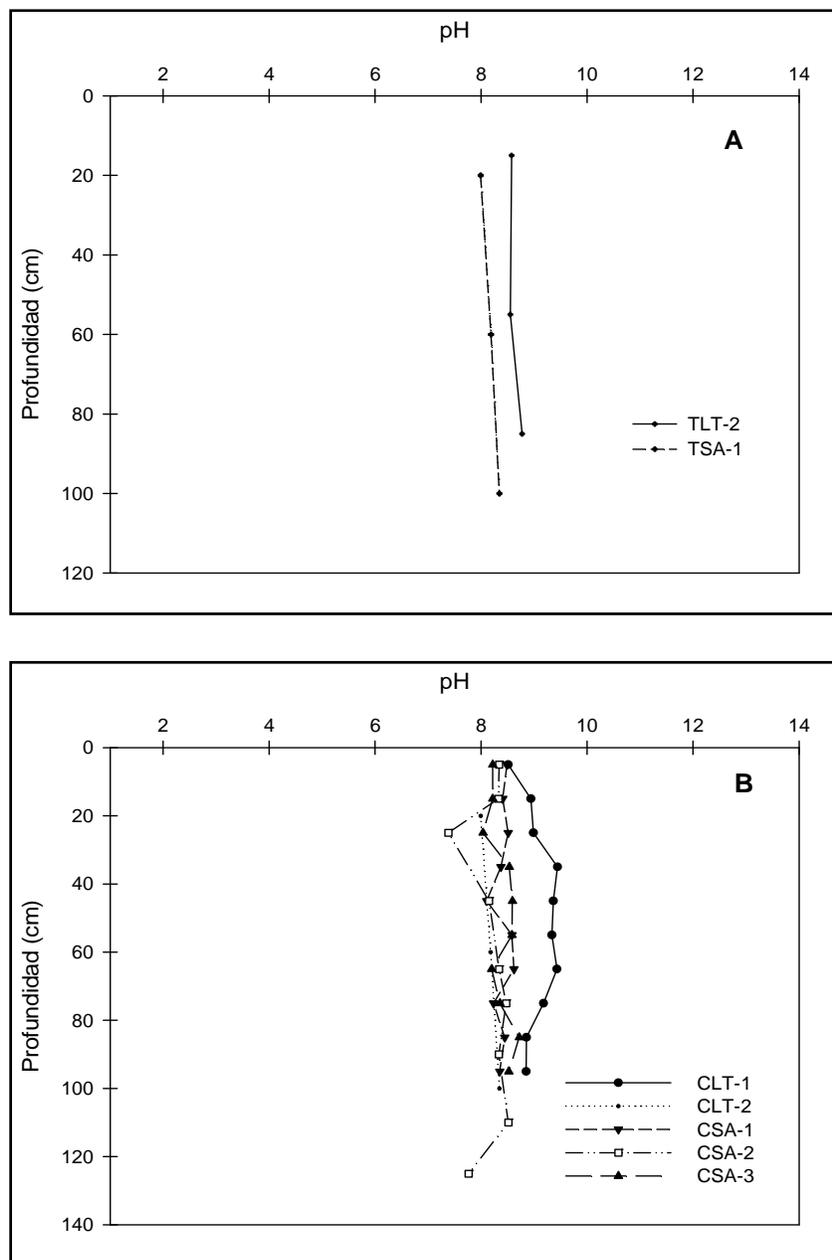
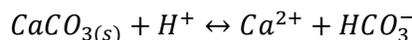


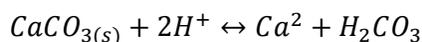
Figura 2. 35. Valores de pH en (A) terreros y (B) calcinas de La Trinidad y San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. C: Calcina; T: Terrero; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.

Los carbonatos como la calcita tienen la capacidad de regular las condiciones de pH ya que si se presentan condiciones ácidas se favorece la formación de bicarbonato o ácido carbónico de acuerdo a las ecuaciones 2.1 y 2.2.

Ecuación 2.1:

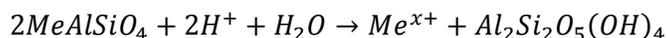


Ecuación 2.2:



En el caso de los silicatos la capacidad de regular las condiciones de pH puede ser mediante una vía de disolución completa del silicato o bien mediante la alteración de la estructura cristalina de acuerdo a Lottermoser (2007) como se presentan en las ecuaciones 2.3 y 2.4.

Ecuación 2.3:



Ecuación 2.4:



En cualquier caso, el metal indicado como Me puede ser Ca, Na, K, Mg, Mn o Fe.

Las calcinas (Fig. 2.35 B) también presentaron condiciones de pH alcalinas ligeramente superiores a los terreros. En las calcinas correspondientes a La Trinidad (CLT-1 a CLT-3) el pH se determinó entre 8.1 y 9.4, mientras que en San Antonio (CSA-1 a CSA-3) entre 7.4 y 8.7.

Las muestras que componen el punto de muestreo CLT-1 presentaron los valores de pH más elevados en este tipo de residuos, indicando posiblemente una zona de acumulación de especies como carbonatos o hidróxidos de origen primario o secundario entre 30 y 70 cm de profundidad, o bien un aporte del suelo ya que este punto representó la interfase residuo-suelo. Por otra parte, el punto de muestreo CSA-2 presentó un pico con disminución de pH en la sección comprendida entre 20 y 30 cm de profundidad, lo cual coincide con la presencia de una franja blanquecina en este punto que se asocia con un efecto de movilización y

concentración de sales por evaporación del agua llamadas eflorcencias. Finalmente en el caso de los suelos los valores de pH para la Trinidad se registraron entre 7.1 y 7.8, mientras que en San Antonio el pH de los suelos varió entre 6.5 y 8.4 y en sedimentos entre 7.0 y 7.55 (Fig. 2.36).

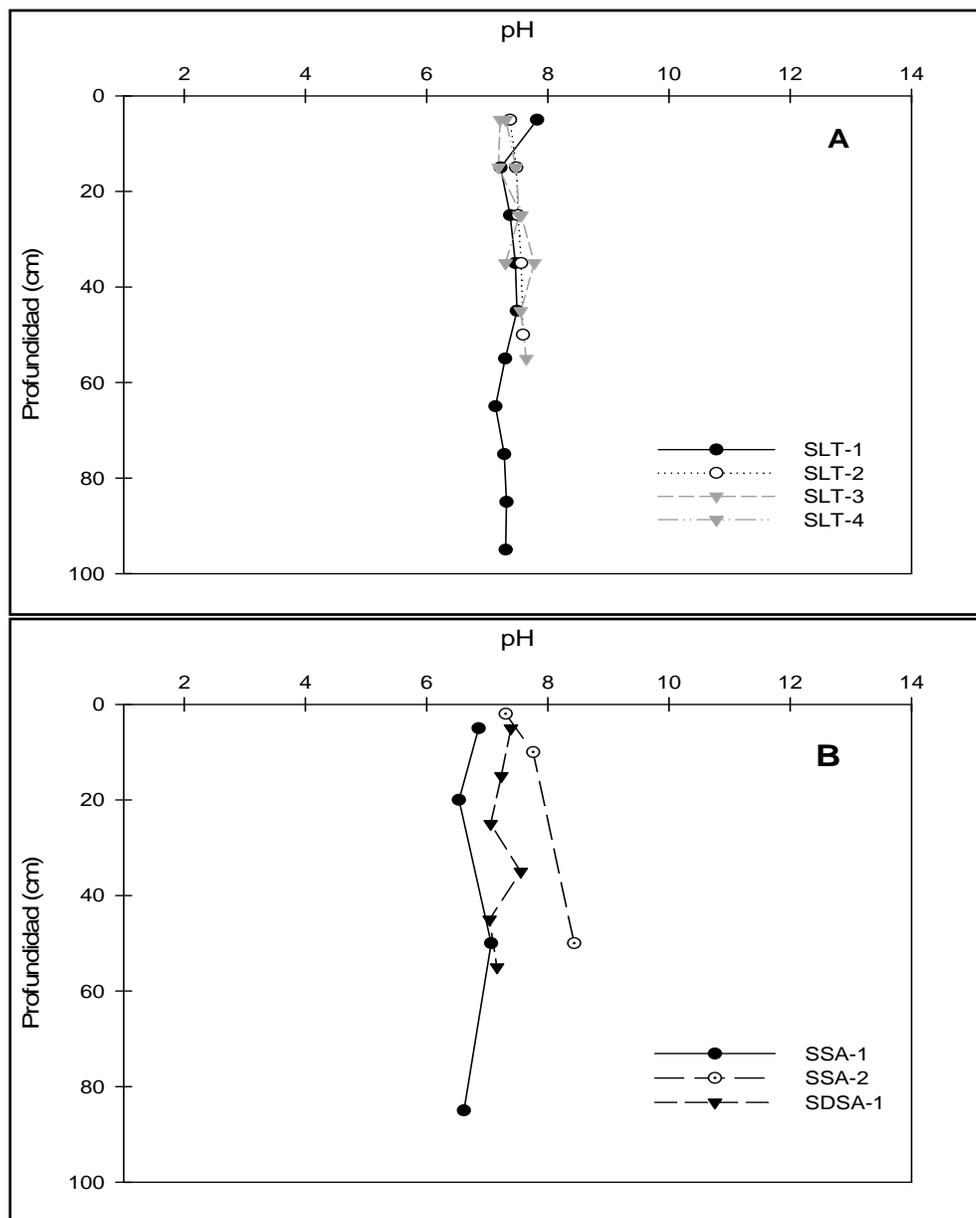


Figura 2. 36. Valores de pH en (A) suelos de La Trinidad y (B) suelos /sedimento de San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. S: Suelo; SD: Sedimento; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.

Como se puede apreciar en la Figura 2.36 A, el pH en los suelos de La Trinidad permaneció prácticamente constante en función de la profundidad, siendo la sección de 0 a 10 cm en el punto SLT-1 (2.36 A) donde se registró un ligero incremento de pH, que posiblemente se deba a un aporte de los residuos tipo calcinas adyacente a este punto de muestreo. Por otra parte, en los suelos pertenecientes a San Antonio (Fig. 2.36 B), el punto SSA-2 registró una tendencia de incremento de pH hacia secciones con mayor profundidad.

Las condiciones de pH identificadas en La Trinidad y San Antonio indican una saturación con bases y la presencia de carbonatos (Buol y cols. 2004). Además, el pH en los suelos se ve afectado por el contenido de humus, la actividad microbiana y la protonación de grupos funcionales superficiales presentes en materia orgánica (Sposito 2008).

2.6.1.3. Caracterización mineralógica

El análisis de caracterización mineralógica mediante DRX se realizó en una muestra representativa de cada tipo de matriz ambiental, es decir, terrero, calcina, suelo y sedimento, tanto de La Trinidad como de San Antonio, siendo seleccionados los puntos de muestreo TLT-1, TSA-1, CLT-1, CSA-1, SLT-4, SSA-2 Y SDSA-1.

Los difractogramas obtenidos en cada muestra analizada se presentan en las Figuras 2.37, 2.38, 2.39 y 2.40.

En todas las muestras de terreros, calcinas, suelos y sedimento analizados se identificaron calcita (CaCO_3) y cuarzo (SiO_2). Una tercera fase mineral, la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), fue identificada en todas las muestras procedentes de La Trinidad y suelos de San Antonio. Estos minerales son los responsables de las características alcalinas de los suelos y residuos recolectados.

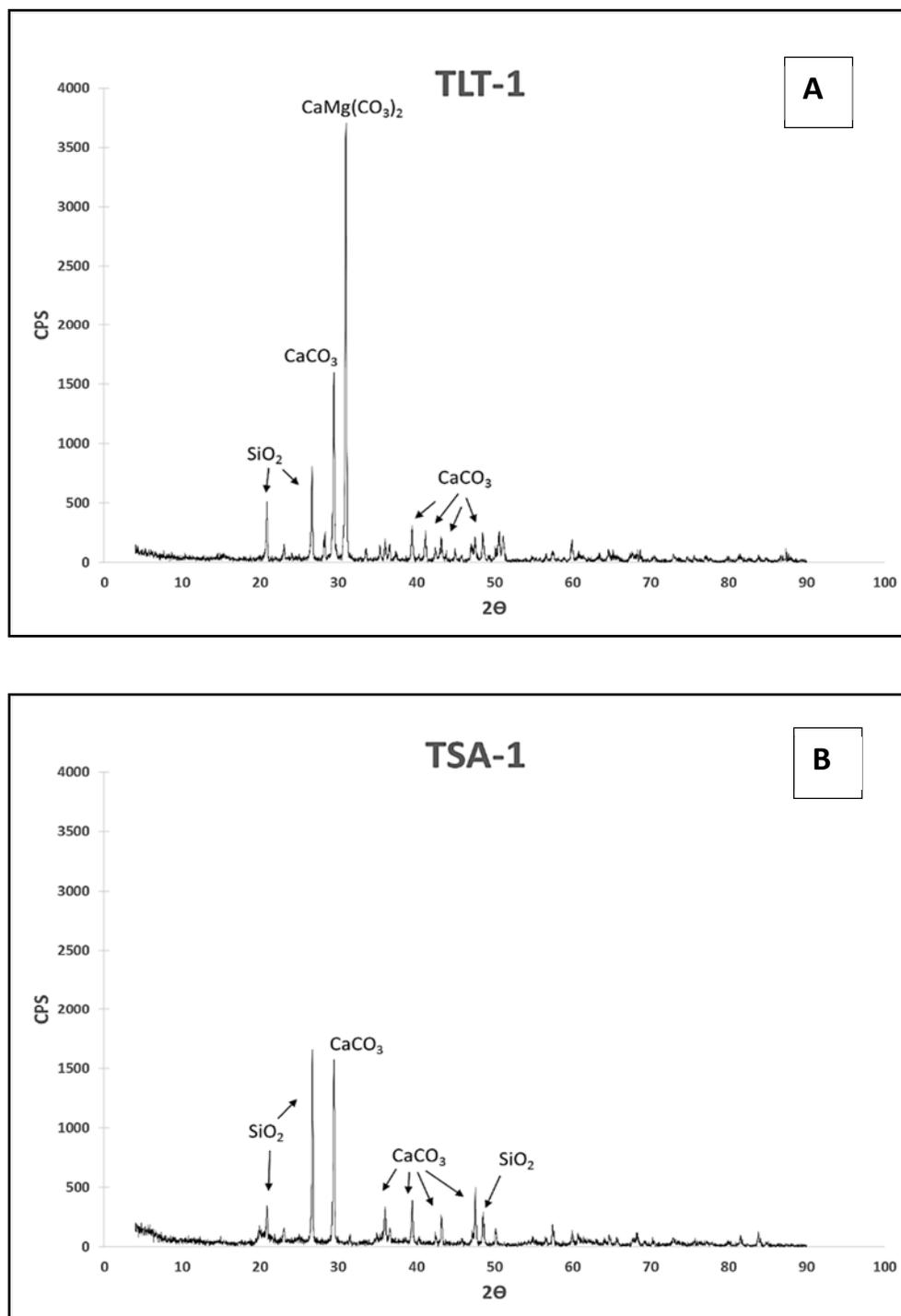


Figura 2. 37. Difractogramas de residuos tipo terreros procedentes de (A) La Trinidad y (B) San Antonio, municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.

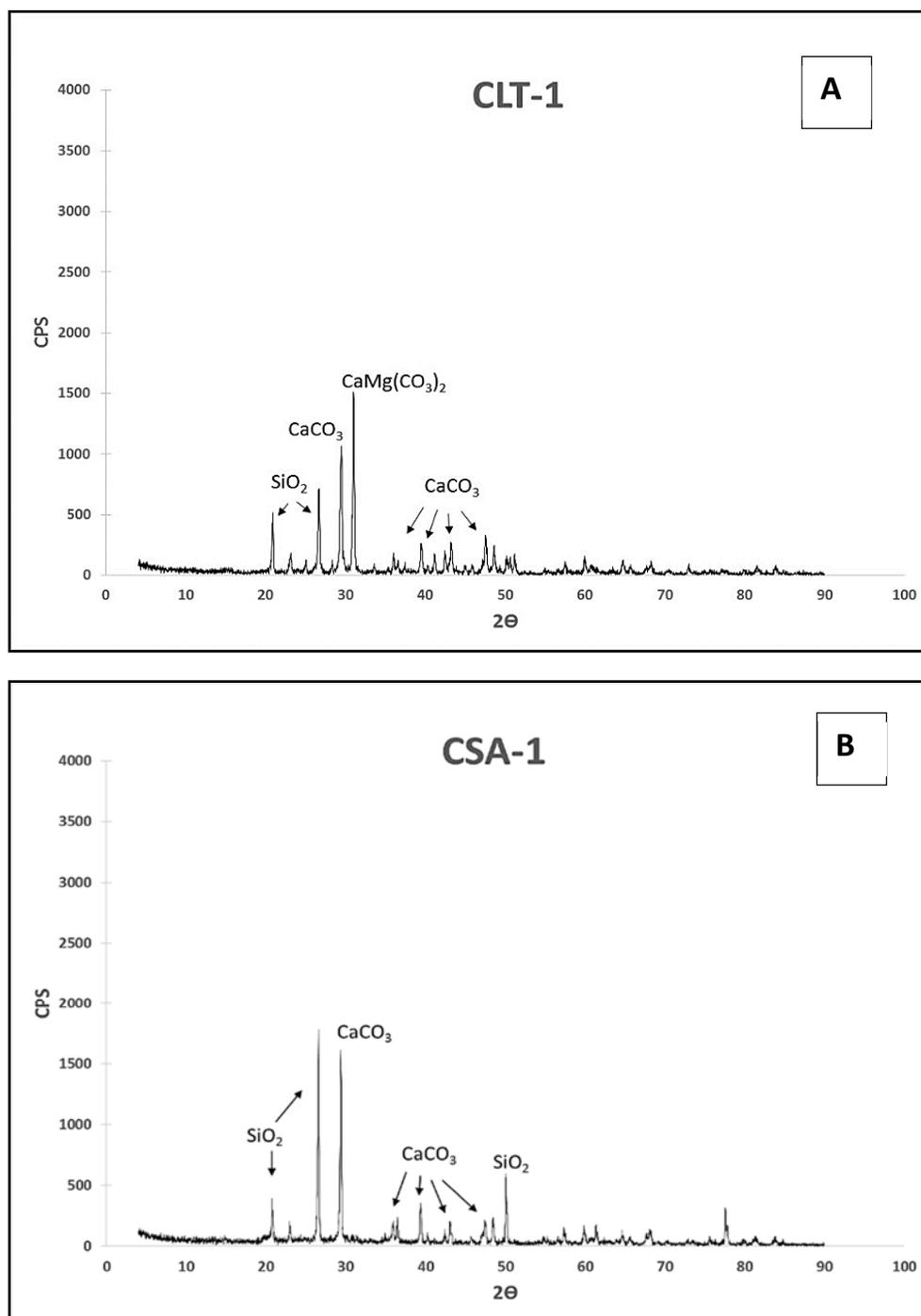


Figura 2. 38. Difractogramas de residuos tipo calcinas procedentes de (A) La Trinidad y (B) San Antonio, municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.

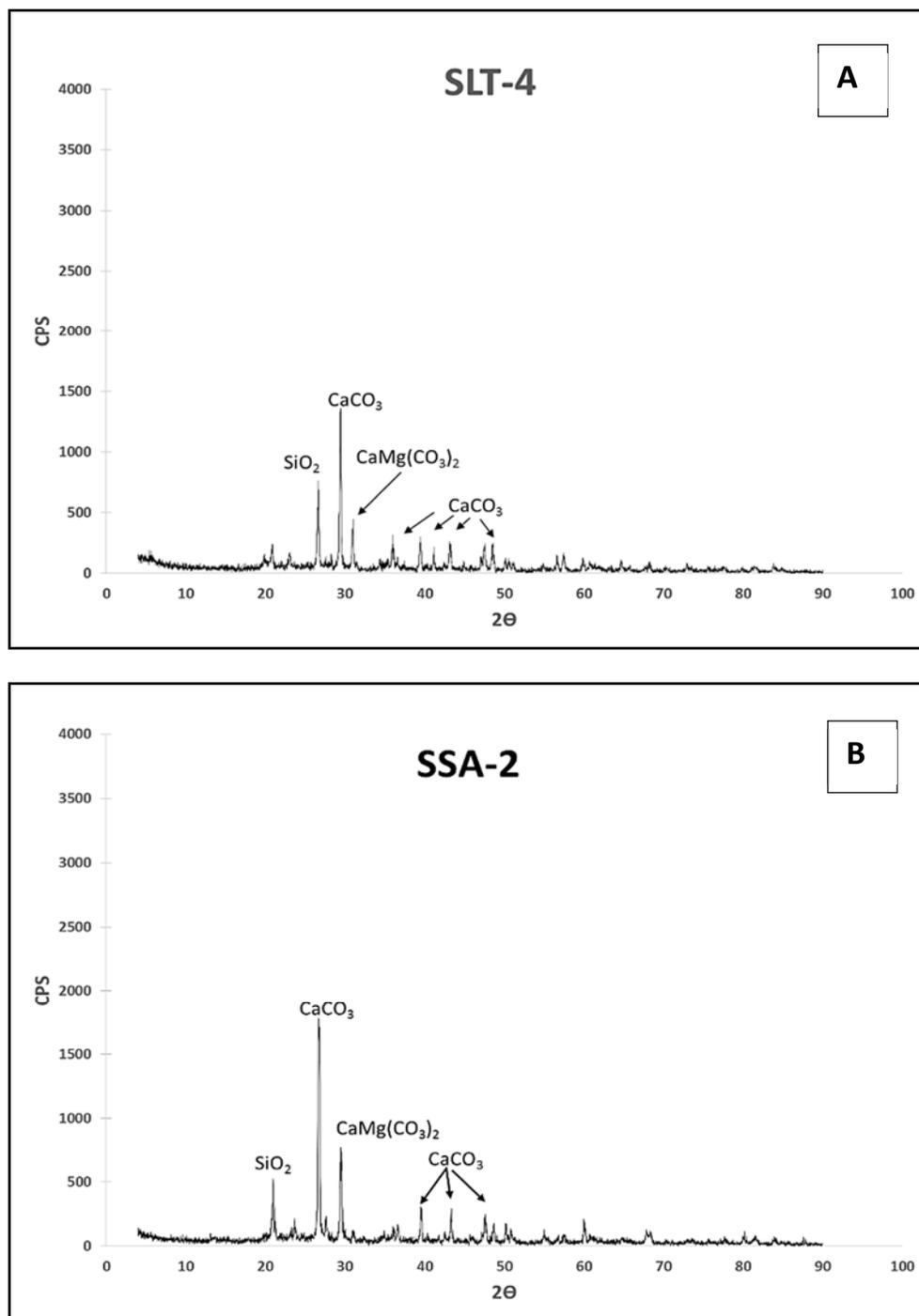


Figura 2. 39. Difractogramas de suelos procedentes de (A) La Trinidad y (B) San Antonio, municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.

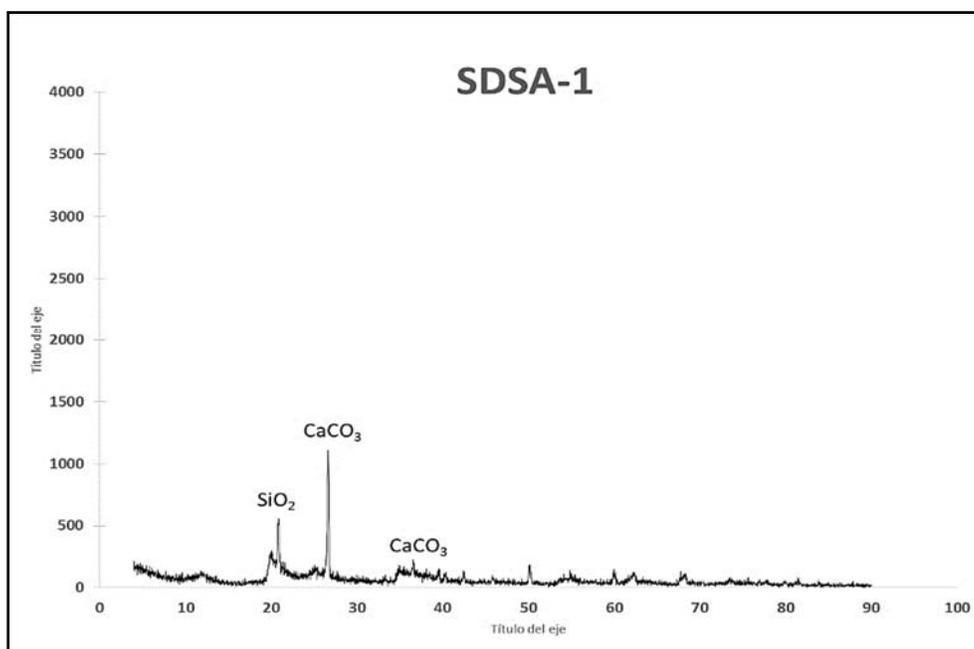


Figura 2. 40. Diffractogramas de suelos procedentes sedimento, San Antonio, municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí.

2.6.2. Análisis de mercurio total en residuos, suelos y sedimentos

Las concentraciones de mercurio total en terreros de La Trinidad se determinaron entre 39.0 y 82.1 mg/kg y en los de San Antonio entre 9.8 mg/kg y 24.1 mg/kg (Fig. 2.41 A). En el punto de muestreo identificado como TLT-1 se observó una disminución en la concentración de mercurio total hacia secciones con mayor profundidad, teniendo 82.1 mg/kg entre 0 y 40 cm de profundidad y alcanzando 39.0 mg/kg de 80 a 120 cm; mientras que en el punto de muestreo TSA-1, primeramente se presentó una disminución en la concentración de mercurio de 18.8 mg/kg (0-40 cm) a 9.8 mg/kg (40-80 cm) y posteriormente incremento hasta 24.1 mg/kg en las secciones con mayor profundidad (80-120 cm). Las concentraciones de mercurio total determinadas en este tipo de residuos, así como su comportamiento se deben a que representan una mezcla de material geológico heterogéneo proveniente de los yacimientos de mercurio explotados.

Las concentraciones de mercurio total determinadas en este estudio resultaron inferiores a las reportadas en terreros de zonas mineras como Idrija, Eslovenia (14 630.0 mg/kg-15 770.0 mg/kg) (Sladek y Gustin 2003), Guizhou, China (2 400.0 mg/kg - 46 000.0 mg/kg) (Yin y cols. 2013), California, EUA (1 580.0 mg/kg-22 310.0 mg/kg) (Jew y cols. 2011), lo cual

puede deberse a las leyes de mercurio presentes en cada sitio de producción, así como el tiempo que llevan expuestos a condiciones de intemperización.

Respecto a los residuos tipo calcinas (Fig. 2.41 B) las concentraciones obtenidas resultaron superiores a las descritas en los terreros

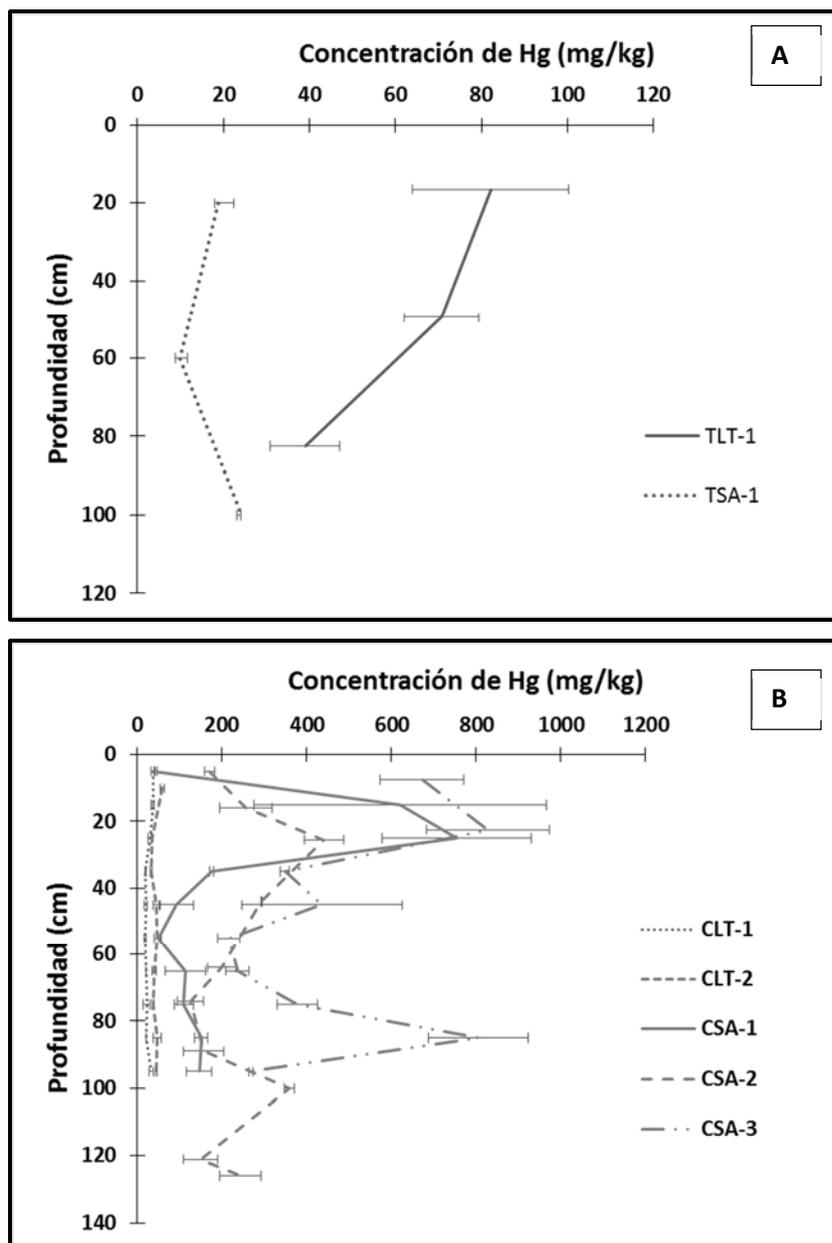


Figura 2. 41. Concentración total de mercurio (mg/kg) en (A) terreros y (B) calcinas de La Trinidad y San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. C: Calcina; T: Terrero; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.

Para las muestras de calcinas recolectas en la Trinidad (CLT-1 y CLT-2), las concentraciones de mercurio se determinaron entre 17.4 mg/kg y 58.5 mg/kg, siendo significativamente superadas por las concentraciones determinadas en las muestras de calcinas pertenecientes a San Antonio (CSA-1 a CSA-3) con valores entre 42.4 mg/kg y 828.0 mg/kg.

La diferencia de concentración entre sitios puede ser asociada al tipo de tecnología utilizada en el beneficio de mercurio en ambos sitios, ya que de acuerdo al recorrido de las zonas de estudio y como se mostró en las Figuras 2.14 y 2.17, las características de los hornos empleados en La Trinidad y San Antonio pudieron ser factores determinantes en la recuperación de mercurio a partir del mineral sometido a tostación y por lo tanto, en la generación de residuos con mayor o menor contenido de mercurio.

En la literatura se han reportado concentraciones de mercurio total en muestras de calcinas de diversos sitios mineros que van de 350.0 mg/kg hasta 770.0 mg/kg en Nueva Idrija, California (Jew y col. 2011), de 44.0 mg/kg hasta 44 000 mg/kg en Almadén, España (Bernaus y cols. 2006; Gray y cols. 2010), de 688.0 mg/kg hasta 1 480 mg/kg en Monte Amiata, Italia (Rimondi y cols. 2014), y de 40.0 mg/kg a 73 mg/kg en Wanshan, China (2013), por lo que como se puede apreciar existe un amplio rango de concentraciones de mercurio en residuos tipo calcinas presentes en sitios mineros que dependen del método de beneficio empleado. Los resultados de este estudio se asemejan a lo determinado en China y California.

Aunado a lo anterior en las muestras pertenecientes a La Trinidad no se observaron variaciones significativas de concentración respecto a la profundidad contrario a lo observado en las muestras de San Antonio.

En los tres puntos de muestreo de calcinas CSA-1, CSA-2 y CSA-3 (Fig. 2.41 B) se observó una zona de acumulación de mercurio total localizada entre 20 y 30 cm de profundidad, en la cual se determinaron los máximos picos de concentración con valores de 754.1 mg/kg, 440.2 mg/kg y 828.0 mg/kg respectivamente. A partir de esta zona se observó una abrupta disminución en las concentraciones de mercurio total hasta 175.4 mg/kg (CSA-1), 292.8

mg/kg (CSA-2) y 347.9 mg/kg (CSA-3) en la sección adyacente de 30 a 40 cm de profundidad.

En el caso del punto CSA-2 se observaron adicionalmente dos picos de incremento de concentración de mercurio total localizados en las secciones de 90-110 cm y de 125-135 cm de profundidad con valores de 278.8 mg/kg y 243.5 mg/kg. De igual forma en el punto CSA-3 se identificaron dos picos de incremento de concentración, el primero de ellos en la sección de 40-50 cm con 435.6 mg/kg y, el segundo en la sección 80-90 cm con 805.2 mg/kg, siendo éste último considerado el pico con segunda mayor concentración en este tipo de residuos.

La heterogeneidad de tamaño de partícula y de composición química (contenido de sales, materia orgánica, etc.) de los residuos representa un factor importante en la distribución del mercurio en función a la profundidad entre ambos sitios de estudio. La primera diferencia sobresaliente entre los residuos tipo calcinas es la coloración, siendo blanquecinas en La Trinidad y rojizas en San Antonio, lo que indica una composición química diferente. Por otra parte, en las calcinas de San Antonio fue posible identificar estructuras esféricas anteriormente descritas (CSA-1) y sobre las cuales se pudo depositar el mercurio dentro de los poros que conforman dichas estructuras, la presencia de una franja blanquecina denominada eflorescencia (CSA-2) que indica la acumulación de sales, así como la presencia de restos de carbón utilizado como combustible (CSA-3), que como material orgánico puede adsorber mercurio.

En los puntos de muestreo correspondientes a suelos (Fig. 2.42), las concentraciones de mercurio total variaron entre 20.0 mg/kg y 1 012.1 mg/kg en la región minera de La Trinidad y entre 8.8 mg/kg y 1 243.2 mg/kg en San Antonio.

De acuerdo con la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (DOF 2007) y la USEPA (2013), la concentración máxima permisible en suelos de uso agrícola, residencial y/o comercial es de 23 mg/kg y para suelos de uso industrial es de 310 mg/kg, por lo que el 96% del total de los suelos analizados de la Trinidad superan los 23 mg/kg y el 44% del total superan los 310 mg/kg. En el caso de los suelos de San Antonio, el 28% de las muestras de suelo superan los dos valores de concentraciones totales de referencia establecidos por la norma.

La afectación del suelo en zonas mineras de mercurio ha sido previamente documentada en Almadén (50.0 mg/kg a 8 889.0 mg/kg) (Bernaus et al., 2006; Millán et al., 2007; Conde Bueno et al., 2009; Higuera et al., 2010), Idrija (0.4 mg/kg a 2 759.0 mg/kg) (Kocman et al., 2012; Gosar et al., 2006) y Huancavelica (1.7 mg/kg a 698.0 mg/kg) (Robins et al., 2012). El grado de impacto en suelos adyacentes a zonas mineras de mercurio es resultado de diversos factores como el periodo de operación de la mina, el método de beneficio empleado y la cantidad de mineral procesado. A diferencia de Almadén, Idrija, Monte Amiata y Perú, consideradas las mayores zonas mineras de mercurio en el mundo, La Trinidad y San Antonio en San Luis Potosí, fueron productoras por un periodo de tiempo más corto, así como una menor producción de mercurio.

En México también han sido determinadas concentraciones entre 0.5 mg/kg to 314 mg/kg en suelos afectados por la minería del mercurio en San Joaquín, Querétaro (Martínez-Trinidad y cols. 2013).

Las elevadas concentraciones de mercurio presentes en los suelos de La Trinidad y San Antonio son el reflejo del impacto generado principalmente por los procesos metalúrgicos del mercurio como la tostación (SLT-2 a SLT-4; SSA1 y SSA-2), y la dispersión de partículas de residuos enriquecidas con el contaminante (SLT-1). Durante la tostación, se emiten a la atmósfera vapores de mercurio que pueden adsorberse a partículas suspendidas y posteriormente depositarse en los suelos a través de deposición seca o húmeda (Gaona-Martínez 2004; Martínez-Pérez 2015). También es posible que hayan ocurrido derrames accidentales de mercurio elemental sobre los suelos.

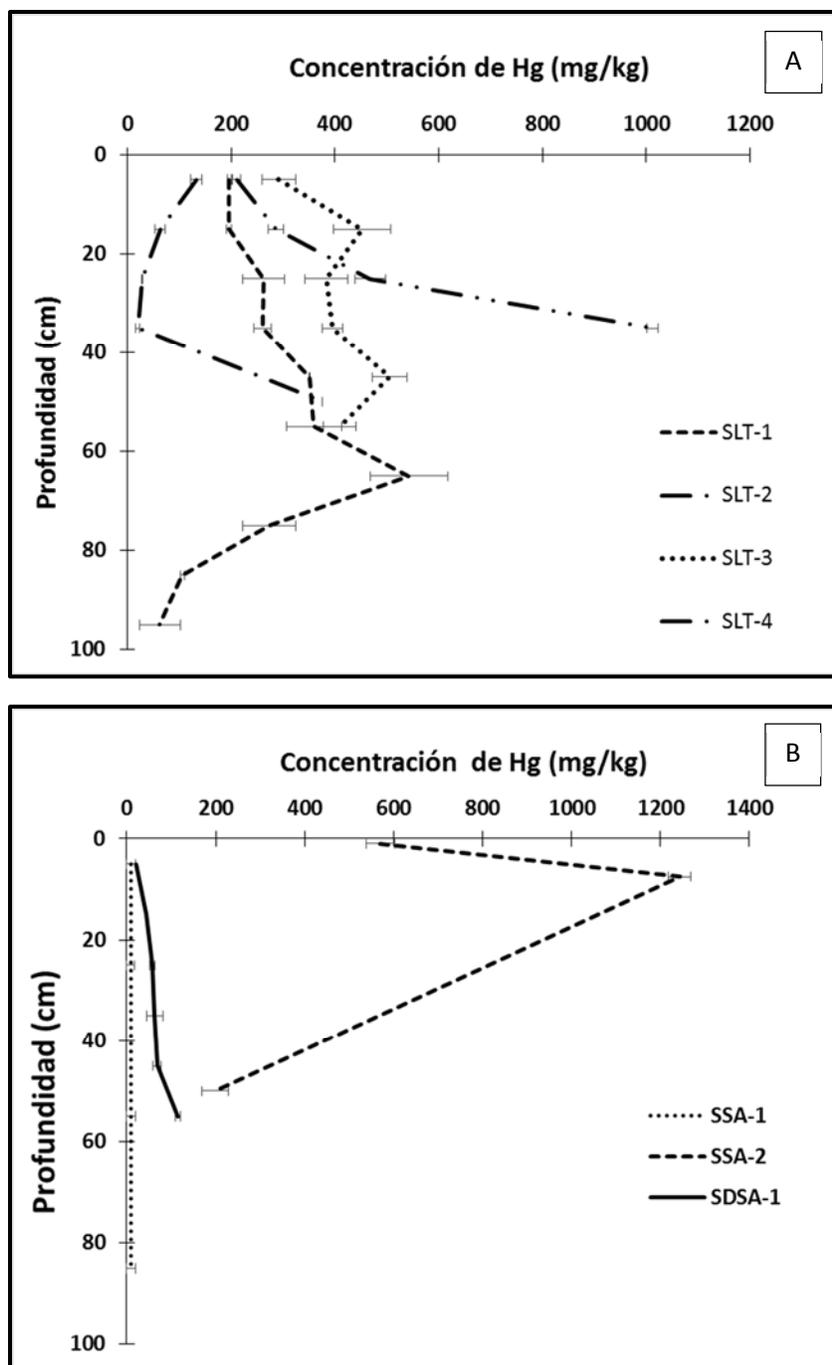


Figura 2. 42. Concentración total de mercurio (mg/kg) en (A) suelos de La Trinidad (B) y (B) suelos /sedimento de San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. S: Suelo; SD: Sedimento; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.

Con respecto a la profundidad, el punto SLT-1 y SLT-3 a lo largo el perfil presentaron picos de incremento de concentración, de 196.4 mg/kg (0-10 cm) y alcanzando valores de 543.1 mg/kg (60-70 cm) para el primer caso, y de 292.3 mg/kg (0-10 cm) hasta 517.8 mg/kg (20-30 cm) y 506.5 mg/kg (40-50 cm) para el segundo caso. Por otra parte SLT-2 tuvo una tendencia a disminuir la concentración de mercurio de 133.1 mg/kg en la superficie hasta 20.0 mg/kg en la sección comprendida entre 30 y 40 cm de profundidad, a partir de la cual nuevamente se registró un incremento a un máximo de 376.4 mg/kg. Finalmente en SLT-4 de manera progresiva se incrementaron los valores de mercurio con 211.0 mg/kg entre 0 y 10 cm de profundidad hasta alcanzar 1 012.2 mg/kg entre 30 y 40 cm de profundidad.

En relación a la distribución del mercurio en suelos pertenecientes a San Antonio (Fig. 2.42 B), las concentraciones de mercurio en SSA-1 no presentaron variaciones a lo largo del perfil, manteniéndose 9.9 mg/kg en la superficie y 9.8 mg/kg en la sección más profunda (80-90 cm), no así para SSA-2 donde se observó un importante incremento en la concentración de mercurio de 569.9 mg/kg en la sección correspondiente de 0 a 20 cm, y alcanzado un máximo de concentración de 1 243.2 mg/kg dentro de los siguientes 2 a 15 cm, y posteriormente una disminución a 198.49 mg/kg en secciones más profundas (45 to 55cm). La acumulación de mercurio en los primeros 15 cm de profundidad se debe a la presencia de una placa de cemento descrita anteriormente, la cual representa una barrera para la migración del mercurio hacia zonas más profundas, sin embargo las altas concentraciones determinadas por debajo de ésta barrera física, podrían indicar que fue colocada posterior a un primer periodo de beneficio.

Se ha reportado que la desgasificación de los suelos ya sea por fotorreducción de Hg^{2+} o la generación de vapores de Hg^0 es un mecanismo por el cual se reducen los niveles de mercurio superficiales. En el municipio de Guadalcázar, donde la evaporación supera los niveles de precipitación (Fig. 2.6), así como las temperaturas máximas alcanzadas principalmente durante los meses de abril, mayo y junio (Fig. 2.5), el proceso de desgasificación puede verse favorecido, generando entonces los patrones observados en la Figura 2.42. Las precipitaciones también favorecen la disminución de mercurio en suelos a través del desplazamiento de vapores de mercurio por el agua infiltrada en los poros de la solución del

suelo. Otra de las posibles causas sería el cese de las actividades minero-metalúrgicas, reduciéndose así el aporte de mercurio a la superficie de los suelos.

Por otra parte, las altas concentraciones de mercurio en secciones profundas también se pueden deber a la migración en solución de especies solubles de mercurio que durante eventos de lluvia pueden ser lixiviadas a secciones con mayor profundidad. No obstante, también se ha reportado que la migración de mercurio puede ocurrir además a través del transporte de partículas coloidales (Navarro 2008).

Finalmente respecto al área de muestreo de sedimento en la Laguna de Gerardo en San Antonio (SDSA-1) (Fig. 2.42 B), los niveles de mercurio se determinaron en un rango entre 19.7 mg/kg y 115.4 mg/kg, presentando un incremento gradual en función a la profundidad. El mercurio presente en los sedimentos se puede asociar al aporte histórico procedente de las residuos tipo calcinas localizados aguas arriba de la Laguna de Gerardo.

2.6.3. Análisis de mercurio soluble en residuos, suelos y sedimento

En las muestras de terreros de ambos sitios de estudio, no fue posible detectar concentraciones de mercurio soluble en el extracto acuoso de las muestras analizadas ($< LD$ 0.6 $\mu\text{g/L}$). Esto se puede deber a que posiblemente el principal mineral de mercurio en estas zonas mineras sea el HgS, especie insoluble en agua, la cual ha sido identificada en estudios realizados por Kim y cols. (2004) en California, así como por Yin y cols. (2013) en China.

En el caso de las calcinas de los puntos de muestreo CLT-2 (La Trinidad), CSA-2 y CSA-3 (San Antonio) los resultados se muestran en la Figura 2.43. Los valores de mercurio soluble en La Trinidad se determinaron entre 0.012 mg/kg y 0.026 mg/kg (0.001 mg/L extracto), lo que representó entre el 0.026 % y 0.067 % de la concentración total de mercurio reportada en la sección 2.6.2. En San Antonio las concentraciones de mercurio soluble variaron entre 0.011 mg/kg (0.001 mg/L extracto) y 0.042 mg/kg (0.002 mg/L extracto), correspondiendo del 0.001 % al 0.011 % de la concentración total de mercurio.

Las calcinas son producto de un proceso de tostación, lo cual genera cambios estructurales en los minerales lo que se traduce en cambios de las propiedades químicas como la solubilidad.

En muestras de calcinas recolectadas en zonas mineras de mercurio como California y Texas en Estados Unidos, cuyos yacimientos pertenecen al mismo tipo que los de Guadalcázar, se ha reportado la presencia de especies como HgO , $\text{Hg}_3\text{OCl}_3(\text{OH})$, HgSe , HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_2\text{N}(\text{Cl},\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, Hg_2ClO , $\text{Hg}_4(\text{SO}_4)\text{N}_2$, que en el caso de las especies cloradas presenten una mayor solubilidad en agua en comparación con el Hg^0 y HgS (Kim y cols. 2004; Bernaus y cols. 2006; Stetson y cols. 2009; Gray y cols. 2010; Jew y cols. 2011; Yin y cols. 2013).

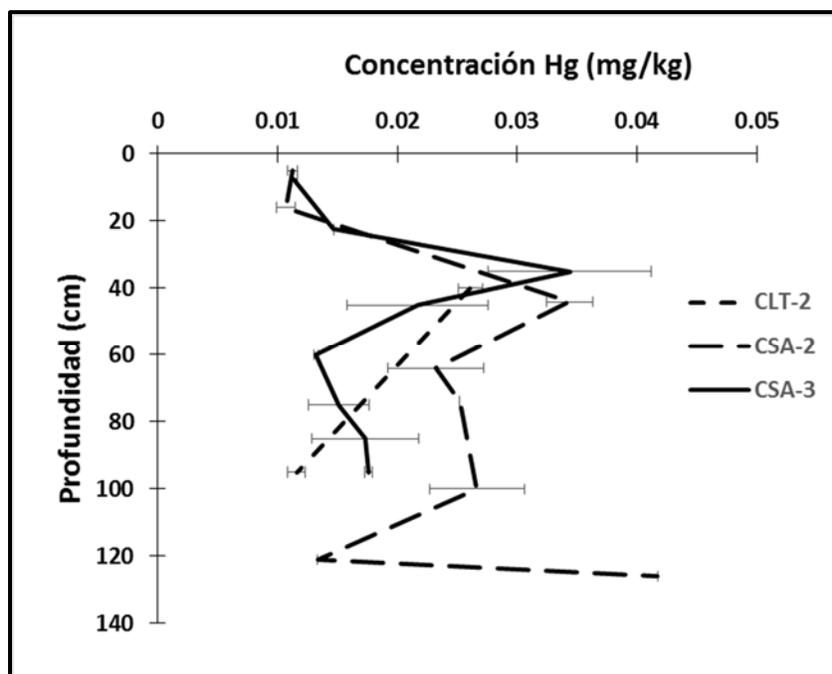


Figura 2. 43. Concentración de mercurio soluble (mg/kg) en calcinas de La Trinidad y San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. C: Calcina; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.

Respecto a la distribución de mercurio soluble en relación a la profundidad, en el punto de muestreo CLT-2 se observó una disminución de la concentración hacia la sección con mayor profundidad, mientras que referente al comportamiento descrito por las calcinas en San Antonio, se observó tanto en CSA-2 como en CSA-3 la presencia de una zona de acumulación de mercurio ubicada entre 30 y 50 cm de profundidad con valores de 0.034 mg/kg cada uno y posteriormente un descenso en las concentraciones. En el caso de CSA-2 se observó un segundo pico máximo de concentración con 0.042 mg/kg a una profundidad entre 121 y 131 cm.

Los picos máximos de concentración en las calcinas CSA-2 y CSA-3 concuerdan con aquellas secciones que presentaron particularidades durante el muestreo. En la Figura 2.28 perteneciente al punto CSA-2, se evidenció el desarrollo de una franja de eflorescencias entre 20 y 30 cm de profundidad y que se asocia a una acumulación de sales por efecto de la evaporación, por lo que posiblemente algunas de esas sales sean de mercurio, además en esta sección se determinaron las mayores concentraciones de mercurio total. Se ha descrito que las altas temperaturas de tostación a las que el mineral de mercurio es sometido y la subsecuente recuperación de los vapores por condensación, representan procesos por los cuales se favorece la formación de especies cloradas de mercurio como HgCl_2 y $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, donde las fuentes de cloro proviene de los productos de alteración de los minerales como las arcillas, mientras que el azufre se libera a partir del propio cinabrio, así como de pirita, yesos y materia orgánica presente (González y cols. 1998; Kim y cols., 2004; Biester y cols. 2000; Gray y cols. 2013).

Por otra parte el segundo pico de mercurio soluble en CSA-2 (121-131 cm) y el correspondiente a CSA-3 (30-40 cm), coinciden con una sección rica en carbón vegetal, el cual funge como adsorbente del elemento (Huang y cols. 2008; Rojas y cols. 2012; Colpas y cols. 2016). Lo anterior indica que una vez que el mercurio migra hacia secciones con mayor profundidad y dependiendo de la especiación, puede ser retenido por las partículas de carbón presente. Sin embargo, las concentraciones de mercurio por debajo a estas zonas de acumulación, puede deberse a la migración de partículas de carbón u otros minerales

enriquecidas con mercurio, o bien de especies de mercurio disueltas que no fueron retenidas por superficies adsorbentes.

Respecto a los resultados obtenidos en suelos, las concentraciones de mercurio soluble en La Trinidad (Fig. 2.44 A) se registraron entre 0.011 mg/kg (0.001 mg/L extracto PECT) y 0.065 mg/kg (0.003 mg/L extracto), que en términos de porcentaje respecto al mercurio total representaron únicamente entre 0.003 % y 0.039 %. En San Antonio, las concentraciones de mercurio soluble se determinaron entre 0.040 mg/kg (0.002 mg/L extracto) y 0.053 mg/kg (0.003 mg/L extracto), representando una solubilidad del 0.003 % al 0.020 % de la concentración de mercurio total.

Finalmente las muestras de sedimento de acuerdo a lo observado en la Figura 2.44 B, registraron valores de mercurio soluble entre 0.013 mg/kg (0.001 mg/L extracto) y 0.024 mg/kg (0.001 mg/L extracto). De manera general, los resultados obtenidos en suelos fueron inferiores a los obtenidos en los residuos como era de esperar, ya que los suelos representan un medio de composición compleja que favorece procesos de transformación y retención que generalmente atenúan la movilidad de los metales emitidos por las actividades minero-metalúrgicas, entre ellos el mercurio.

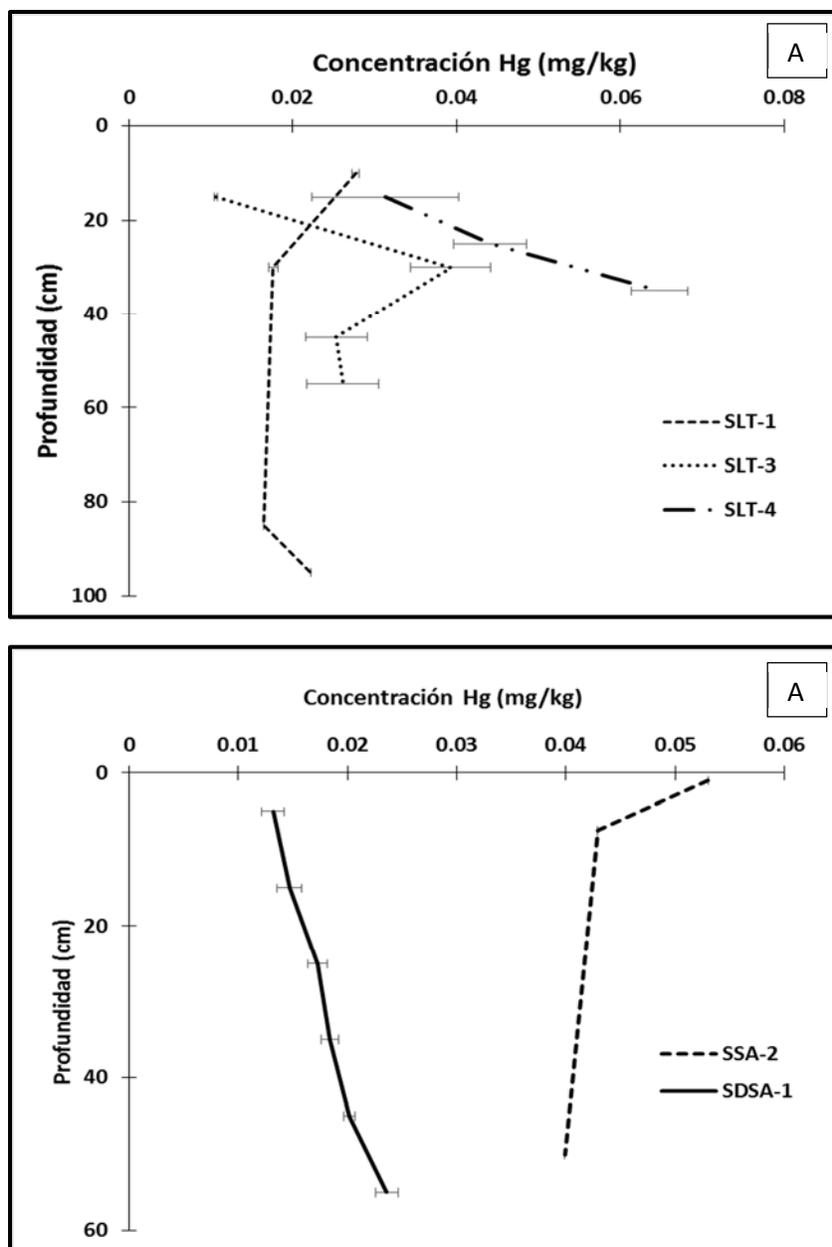


Figura 2. 44. Concentración de mercurio soluble (mg/kg) en (A) suelos de La Trinidad y (B) suelos /sedimento de San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. S: Suelo; SD: Sedimento; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.

En relación a la distribución de mercurio soluble respecto a la profundidad, se observaron dos situaciones diferentes. La primera de ellas en las muestras que conforman el punto SLT-1, donde las mayores niveles de mercurio soluble se localizaron en la zona superficial, es decir entre 0 y 20 cm de profundidad. De igual forma en este punto se determinaron los mayores porcentajes de mercurio soluble respecto a la concentración tota de mercurio en los

suelos de La Trinidad (0.007 % - 0.036 %). Esto podría deberse a que el aporte principal de mercurio proviene de la pila de calcinas contigua a este punto de muestreo.

En el caso de las muestras de suelo pertenecientes a los puntos SLT-3 y SLT-4, evidenciaron un incremento de mercurio a una profundidad entre 20 y 40 cm. En términos de concentración pudiera considerarse a simple vista que éstos suelos superan al mercurio soluble en el SLT-1, sin embargo, en términos de porcentaje solo corresponden entre un 0.003 % y 0.013 % del mercurio total ya que el aporte principal de mercurio en estos suelos, puede ser asociado en primer instancia a la deposición del contaminante emitido durante el proceso de tostación ya sea en forma de cenizas o partículas enriquecidas con especies solubles de mercurio o bien, la deposición de mercurio gaseoso o particulado y la posterior formación de especies solubles de mercurio.

Las muestras de suelo SSA-1 al igual que lo observado en SLT-1, presentaron mayores niveles de mercurio soluble en la sección superficial de 0 a 10 cm, es decir en el suelo sobre la placa de cemento presente.

En las muestras de sedimento SSAD1, las concentraciones de mercurio soluble se determinaron entre 0.012 mg/kg y 0.026 mg/kg (Fig. 2.44 B), representando entre el 0.026 % y 0.067 % de la concentración de mercurio total determinada. De igual forma y al igual que los suelos, los sedimentos representan un receptor de la contaminación generada por los procesos minero-metalúrgicos del mercurio, en este caso de los residuos tipo calcinas localizados aguas arriba de la laguna de Gerardo. Las bajas concentraciones solubles de mercurio registradas en todas las profundidades analizadas confirmarían que la distribución de mercurio total respecto a la profundidad puede deberse a la depositación histórica diferenciada de sedimentos con mayores concentraciones de mercurio durante las etapas de operación de las minas y la posterior depositación de sedimentos con menores concentraciones después de que las minas detuvieron sus operaciones.

2.6.4. Análisis de mercurio bioaccesible en residuos, suelos y sedimentos

Previamente al análisis de mercurio bioaccesible en muestras de residuos, suelos y sedimento, las muestras fueron tamizadas a un tamaño de partícula < 250 µm sobre la cual

se determinaron nuevamente concentraciones de mercurio total, a fin de tener una relación entre la concentración de mercurio bioaccesible y el mercurio total en este tamaño de partícula. En la Figura 2.45 se presentan las concentraciones máximas determinadas en muestras de residuos con tamaño de partícula < 2 mm empleada en el análisis de mercurio soluble, así como en el tamaño de partícula $< 250 \mu\text{m}$ empleada en el análisis de mercurio bioaccesible.

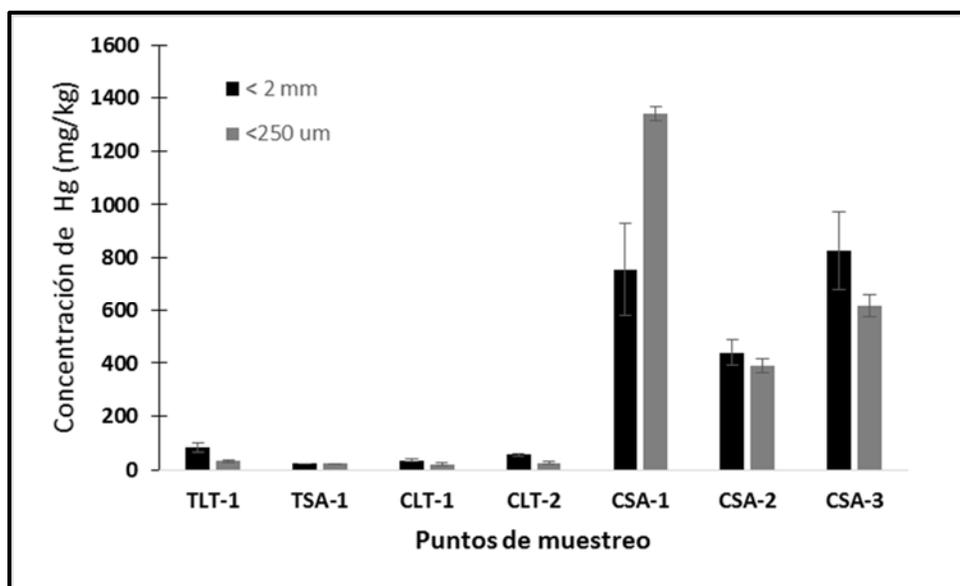
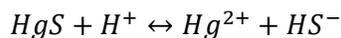


Figura 2. 45. Concentración total máxima de mercurio (mg/kg) en muestras de terreros y calcinas de La Trinidad y San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí, con tamaño de partícula < 2 mm (negro) y $< 250 \mu\text{m}$ (gris). T: Terrero; C: Calcina; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.

Como se aprecia en la Figura 2.45, el mercurio en muestras de terreros y calcinas se encontró asociado principalmente a un tamaño de partícula < 2 mm, a excepción de CSA-1, donde se identificaron estructuras esféricas de material compactado, se presentaron mayores contenidos de mercurio en el tamaño de partícula $< 250 \mu\text{m}$. El tamaño de partícula tiene un efecto importante en la distribución del mercurio en el medio, ya que un menor tamaño de partícula representa una mayor área superficial para los mecanismos de adsorción del mercurio, además de que se facilita su transporte entre los diferentes compartimentos ambientales.

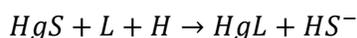
La concentración de mercurio bioaccesible en residuos tipo terreros en La Trinidad se determinó entre 0.3 mg/kg (3.0 µg/L extracto) y 0.6 mg/kg (6.0 µg/L extracto) representando entre el 1.3 % y 3.3 % del mercurio total presente en la fracción con tamaño de partícula < 250 µm, mientras que en los terreros recolectados en San Antonio las concentraciones variaron entre 0.6 mg/kg (6.0 µg/L extracto) y 2.2 mg/kg (22.0 µg/L extracto), las cuales al igual que en La Trinidad, representaron porcentajes bajos respecto a la concentración de mercurio total (3.2 % - 9.6 %) pero significativamente mayores a los porcentajes de mercurio soluble. De acuerdo a lo observado en la Figura 2.46 A, en el punto de muestreo SLT-1 no se observaron variaciones de concentración respecto a la profundidad y en el caso de las muestras del punto TSA-1 se observó un ligero incremento en la concentración de mercurio bioaccesible en secciones con mayor profundidad. Las bajas concentraciones de mercurio bioaccesible en muestras de terreros así como el comportamiento se asocian a la especiación del mercurio en este tipo de residuos, la cual de acuerdo a la información de los yacimientos predomina el cinabrio, especie ligeramente soluble en condiciones ácidas con un producto de solubilidad de $10^{-36.8}$ generando Hg^{2+} y HS^- de acuerdo a la ecuación 2.5 (Ravichandram y cols. 2001; Holley y cols. 2007; Morales-Ávila 2008).

Ecuación 2.5:



Por otra parte, el mercurio forma complejos con los grupos funcionales orgánicos que contienen azufre o nitrógeno, por lo que con la glicina presente en el medio, el mercurio forma complejos con constantes de estabilidad de 10.3 (HgL) y 19.2 (HgL₂) (Ravichandram y cols. 1998, Ravichandram 2004). La MOD puede generar la disolución de cinabrio por la formación de complejos en la superficie del cinabrio y la posterior liberación de dichos complejos (Ecuación 2.6) (Ravichandram 1998).

Ecuación 2.6:



Las calcinas presentaron diferencias significativas ya que en las pertenecientes a La Trinidad las concentraciones de mercurio bioaccesible se determinaron entre 0.2 mg/kg (2.0 µg/L

extracto) y 2.90 mg/kg (29.0 µg/L extracto), representando entre 2.4 % y 11.6 % del mercurio total, y en las recolectadas en San Antonio entre 0.8 mg/kg (8.0 µg/L extracto) y 86.3 mg/kg (863.0 µg/L extracto), es decir entre 0.8% y 47.7% del mercurio total. Estos resultados fueron superiores a los determinados en las muestras de terreros, lo cual nuevamente se asocia a los cambios estructurales y de especiación que sufren los minerales durante el proceso de tostación, y que bajo condiciones ácidas, se favorece la disolución de las fases minerales presentes. La diferencia en la concentración de mercurio bioaccesible entre calcinas de ambos sitios evidentemente está asociada al contenido de mercurio total, ya que como se observó en la Figura 2.47 las calcinas de La Trinidad presentaron los menores contenidos de mercurio, que puede deberse a la tecnología menos eficiente empleada en la obtención de mercurio y la consecuente generación de residuos con mayores contenidos de mercurio.

En un estudio realizado en calcinas procedentes de Almadén, España, se obtuvieron porcentajes de mercurio bioaccesible entre 1.6 % y 18.2 %, mientras que en calcinas procedentes de Texas, Estados Unidos, los porcentajes de mercurio bioaccesible variaron entre 1.2 % y 27.3% (Gray y cols. 2010), por lo que los resultados obtenidos en La Trinidad además de encontrarse dentro de los rangos de mercurio bioaccesible reportados, concuerdan con la ocurrencia de menores bioaccesibilidades de mercurio en terreros que en calcinas. La máxima bioaccesibilidad de mercurio en residuos tipo calcina de San Antonio (47.7 %) fue superior a las determinadas en residuos del mismo tipo procedentes de España y Estados Unidos.

En cuanto a la distribución de mercurio bioaccesible relacionada con la profundidad (Fig. 2.46 B), las calcinas en La Trinidad no mostraron variaciones significativas, lo cual se puede deber a que el contenido de mercurio total en el tamaño de partícula analizada (< 250 µm) varió entre 0.5 y 22.4 mg/kg.

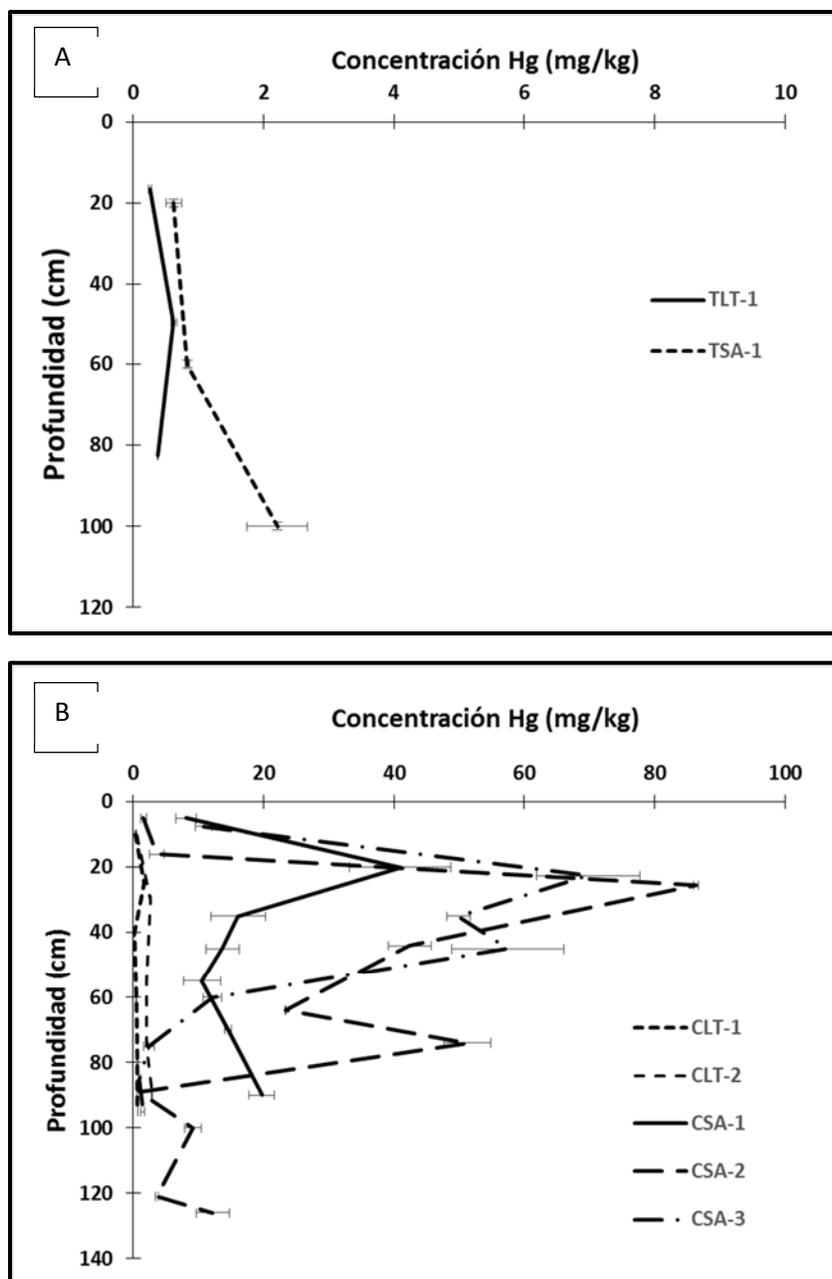


Figura 2. 46. Concentración de mercurio bioaccesible (mg/kg) en (A) Terreros y (B) Calcinas de La Trinidad y San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. T: Terrero; C: Calcina; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.

Por otra parte resalta la presencia de una zona de acumulación de mercurio bioaccesible en las muestras procedentes de San Antonio, localizada entre 20 y 40 cm de profundidad, y que coincide con lo observado en el análisis de mercurio total y soluble.

Las secciones en las cuales se presentaron los picos de mayor concentración de mercurio bioaccesible en las muestras de calcinas de San Antonio, se asocian al igual que en el análisis de solubilidad, a las características observadas en campo como la presencia de una franja de acumulación de sales (CSA-2, 20-30 cm) y restos de carbón vegetal (CSA-1 y CSA-3, 20-40 cm).

Como se indicó anteriormente, las condiciones ácidas de la solución extractante utilizada en la prueba de bioaccesibilidad favorece la disolución de compuestos de mercurio, pero además favorecería la extracción del mercurio retenido en la superficie del carbón encontrado en los residuos tipo calcinas, pues este tipo de adsorbente contiene grupos funcionales ionizables como R-OH y R-COOH, que al igual que las cargas superficiales en los minerales, varían dependiendo de las condiciones de pH, por lo que en condiciones ácidas, las cargas superficiales se tornan positivas, disminuyendo así la capacidad de adsorción de especies catiónicas como el Hg^{2+} , por lo que se favorece su liberación al medio acuoso.

Aunado a lo anterior la composición electrolítica del medio, en este caso el contenido de Cl^- aportado por el HCl de la solución extractante, favorece la formación de compuestos solubles de mercurio. Considerando las condiciones de pH de la solución así como la concentración de Cl^- añadido en forma de HCl, y la máxima concentración de mercurio bioaccesible presente en ambos residuos, la especie de mercurio soluble predominante en el extracto de acuerdo a un diagrama de predominancia de especies es HgCl_4^{2-} (Fig. 2.47).

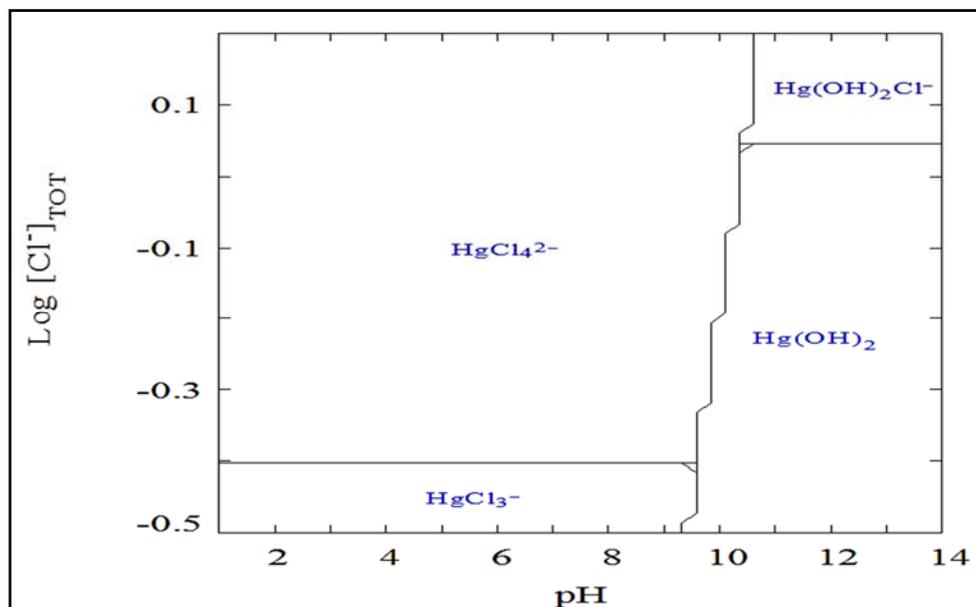


Figura 2. 47. Diagrama de predominancia de especies de mercurio en la solución extractante de bioaccesibilidad. $[\text{Hg}] 2 \mu\text{M}$, $\text{Log} [\text{Cl}^-] -0.24$

En el caso de los suelos, las mayores concentraciones de mercurio se asociaron a un tamaño de partícula $< 250 \mu\text{m}$ como se puede apreciar en la Figura 2.48.

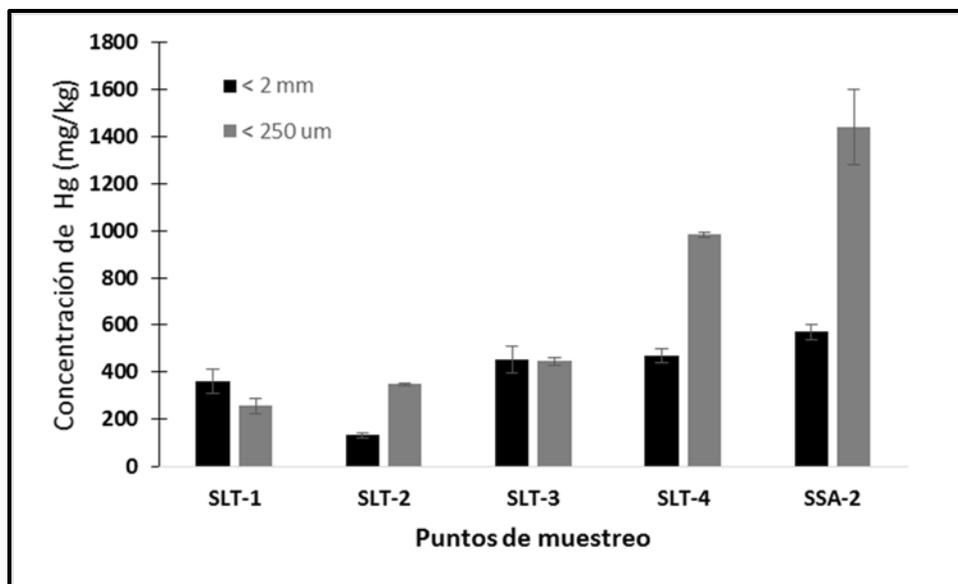


Figura 2. 48. Concentración total máxima de mercurio (mg/kg) en muestras de suelos de La Trinidad y San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí, con tamaño de partícula $< 2 \text{ mm}$ (negro) y $< 250 \mu\text{m}$ (gris). S: Suelo; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.

En el caso de los suelos de La Trinidad las concentraciones bioaccesibles se registraron entre 0.17 mg/kg (1.7 µg/L en extracto) y 3.14 mg/kg (31.4 µg/L en extracto) correspondiendo entre un 0.1% y 1.4% de la concentración de mercurio total. En San Antonio las concentraciones se determinaron entre 1.2 mg/kg (120.0 µg/L en extracto) y 106.6 mg/kg (1061.0 µg/L en extracto), que en términos de porcentaje correspondieron entre un 0.68% y un 35.54 % del mercurio total en el tamaño de partícula < 250 µm (Fig. 2.49).

Los suelos en La Trinidad presentaron un incremento en las concentraciones de mercurio hacia secciones con mayor profundidad, que puede deberse a una migración de partículas finas enriquecidas con mercurio, o bien posiblemente se estén llevando a cabo procesos de desgasificación de mercurio debido a las condiciones climáticas del sitio. Respecto a San Antonio (SSA-2), la muestra de suelo en la sección superficial (1-2 cm) presentó una concentración de 1.2 mg/kg de mercurio bioaccesible, la cual se incrementó drásticamente a 106.6 mg/kg entre 2 y 15 cm de profundidad a consecuencia de la presencia de la barrera física como es la placa de cemento localizada a 15 cm de profundidad, lo que favorece la acumulación de mercurio bioaccesible en esta zona. Las concentraciones de mercurio bioaccesible determinadas por debajo de ésta barrera (45-55 cm) pudieron ser un aporte de las actividades previas a la construcción de dicha estructura.

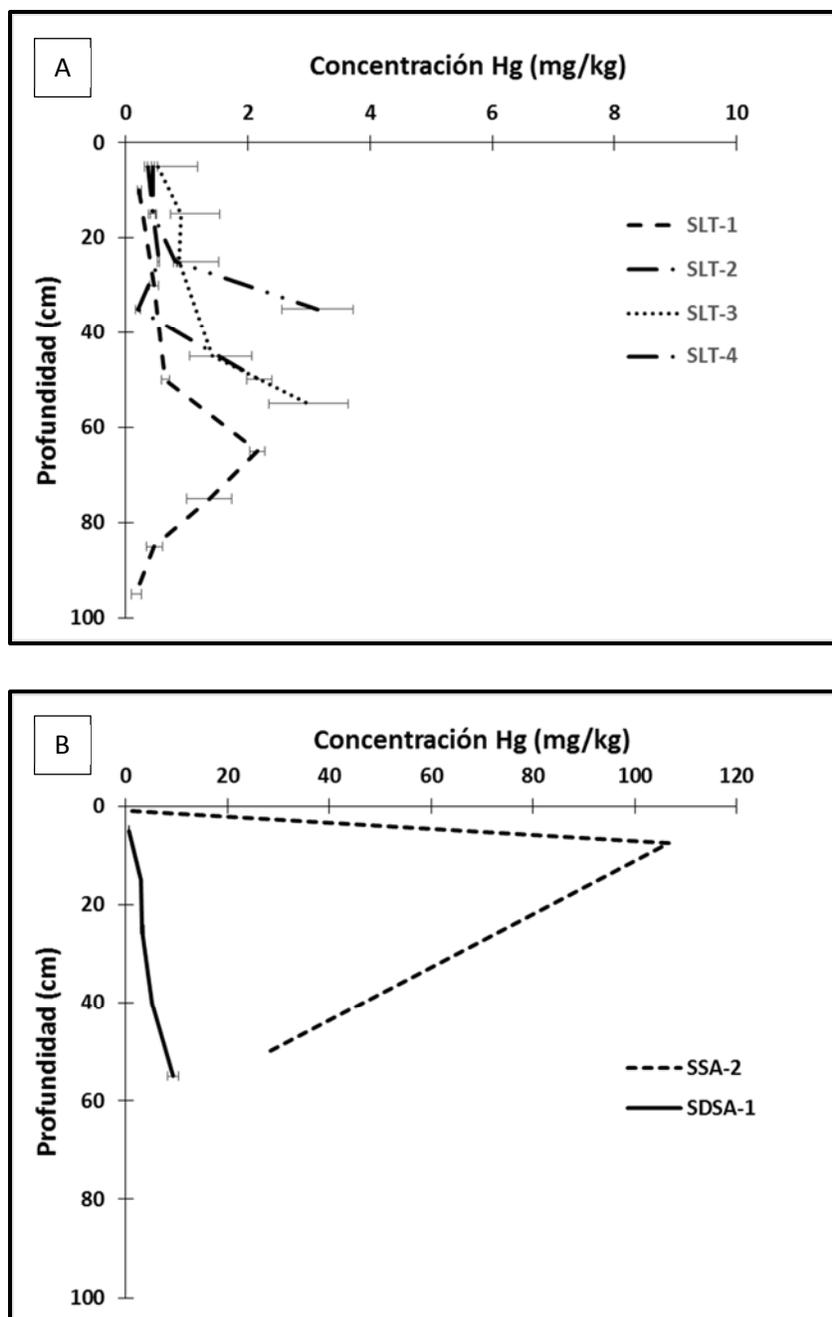


Figura 2. 49. Concentración de mercurio bioaccesible (mg/kg) en (A) suelos de La Trinidad y (B) suelos /sedimento de San Antonio en el municipio de Guadalcázar, San Luis Potosí. S: Suelo; SD: Sedimento; LT: La Trinidad; SA: San Antonio.

Finalmente, en la muestra de sedimento (Fig. 2.49 B), la concentración de mercurio bioaccesible se determinó entre 0.6 mg/kg (6.0 µg/L) y 9.3 mg/kg (93.0 µg/L), es decir entre

un 6.8 % y 25.2 % del mercurio total determinado en un tamaño de partícula < 250 µm. Respecto a la distribución de mercurio a lo largo de perfil se observó un aumento en la concentración hacia secciones más profundas, asociándose tanto a la migración de especies de mercurio así como al arrastre y migración de partículas enriquecidas con éste elemento. Al igual que en el caso de los residuos, la especie de mercurio presente en el extracto bajo las condiciones experimentales es el HgCl_4^{2-} .

2.6.5. Fraccionamiento de mercurio en residuos y suelos

La movilidad y la biodisponibilidad del mercurio dependen principalmente de la especiación química del elemento, por lo que además de evaluar el contenido total de mercurio es necesario establecer la especie en la cual se encuentra presente en las muestras de residuos, suelos y sedimentos recolectadas y así, evaluar el efecto de cambios de especiación de mercurio en los resultados observados de su concentraciones solubles y bioaccesibles en La Trinidad y San Antonio. Dentro de los métodos que han sido aplicados para estimar la especiación del mercurio en matrices sólidas se encuentra la extracción secuencial selectiva (ESS), de la cual se han desarrollado protocolos de extracción específicos para este elemento como el establecido por Bloom y cols (2003), la cual fue utilizada en este estudio para inferir la especiación de mercurio en muestras de terreros, calcinas y suelos. En la Tabla 2.4 se presentan los puntos de muestreo y las secciones correspondientes a cada uno, sobre las cuales se realizó la prueba de extracción secuencial selectiva.

Tabla 2. 4 Muestras de residuos y suelos seleccionadas para prueba de ESS.

TERREROS				
TLT-1	0-33 cm	33-66 cm	66-99 cm	
TSA-1	0-40 cm	40-80 cm	80-120 cm	
CALCINAS				
CLT-2	0-20 cm	20-40 cm	70-80 cm	80-100 cm
CSA-1	0-10 cm	10-20 cm	50-60 cm	90-100 cm
CSA-2	0-10 cm	22-29 cm	59-69 cm	69-79 cm
SUELOS				
SLT-4	0-10 cm	20-30 cm	30-40 cm	
SSA-2	0-2 cm	2-15 cm	45-55 cm	

Los resultados obtenidos en los residuos tipo terreros (Fig. 2.50), indicaron que los mayores porcentajes de mercurio recuperado se presentaron en la fracción F5 que de acuerdo con Bloom y cols (2003), corresponde a la extracción de cinabrio (α -HgS) y metacinabrio (β -HgS), en cuya fracción los valores se determinaron entre 48.8 % y 65.4% para TLT-1 y entre 73.3 % y 83.0 % para TSA-1, seguida de la fracción F4 a la que se asocian especies como mercurio elemental (Hg^0) con porcentajes entre 16.8 % y 44.9 % en TLT-1 y entre 12.2 % y 17.8 % en TSA-1. La presencia de estas especies en los terreros está relacionada con el tipo de yacimiento de mercurio presente en Guadalcázar, del tipo silico-carbonatado donde el principal mineral de mercurio es el HgS (Morales-Ávila 2008; SGM 2008), no descartando la presencia de Hg^0 asociadas en menor proporción a estos yacimientos (Rytuba 2003; Hazen y cols. 2012).

Aunado a lo anterior, también se logró apreciar en ambos sitios de estudio la presencia de mercurio en las fracciones F3 con porcentajes entre 3.0% y 12.0% para TLT-1 y en menor porcentaje para TSA-1 con valores entre 2.7 % y 6.6 %. Como se puede apreciar en la Figura 2.50, esta fracción se asocia al cloruro mercurioso (Hg_2Cl_2) que al igual que Hg^0 puede asociarse a los yacimientos de mercurio tipo silico-carbonatados. La presencia de este mineral también ha sido determinada en yacimientos ubicados en Guerrero, Querétaro y Sonora (Hazen y cols. 2012).

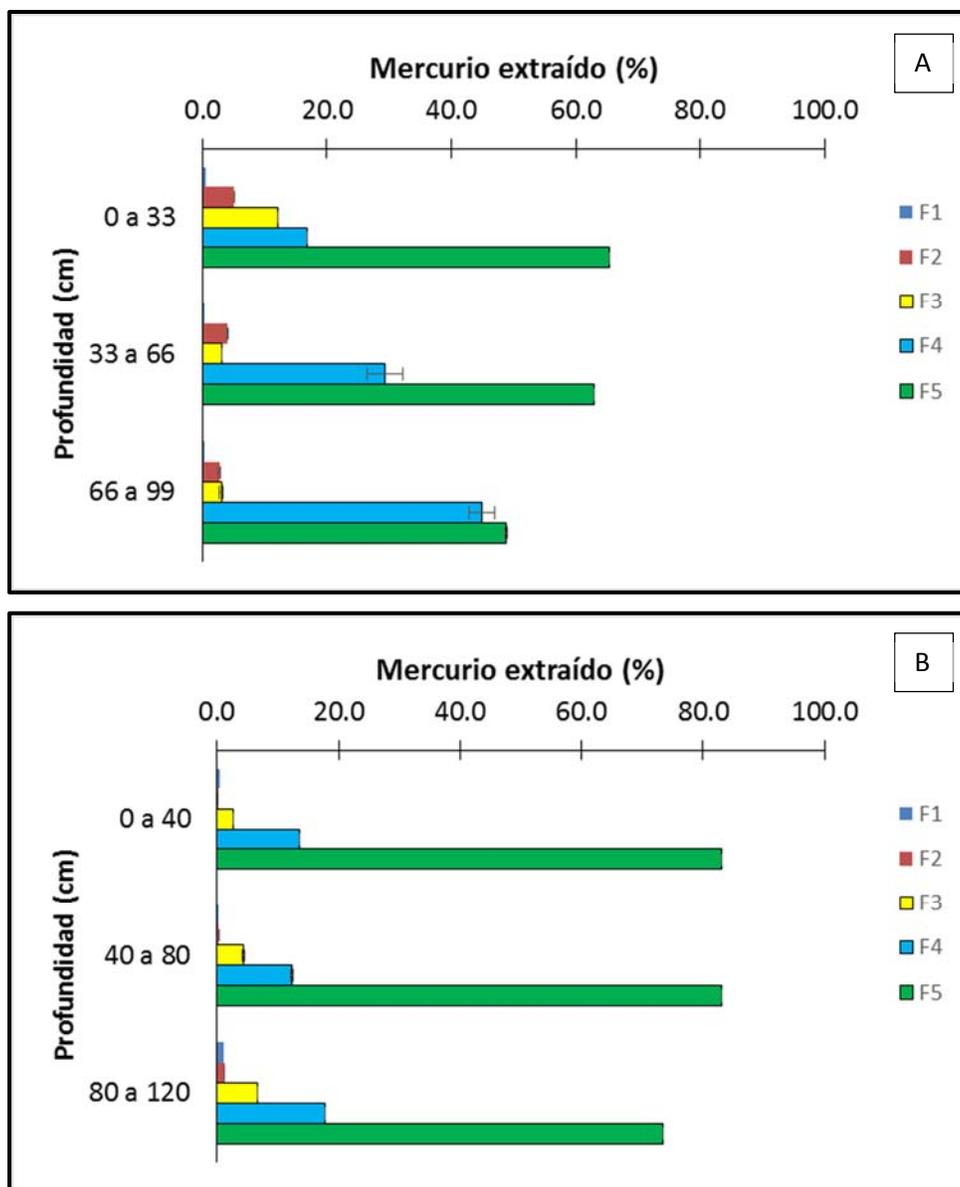


Figura 2. 50. Distribución de mercurio (%) en las fracciones de ESS en muestras de (A) terreros de La Trinidad TLT-1 y, (B) terreros de San Antonio TSA-1. F1: soluble en agua; F2: soluble en condiciones estomacales; F3: organoquelado; F4: elemental; F5: sulfuros.

Los datos obtenidos en la ESS explican lo obtenido en las pruebas de movilidad y bioaccesibilidad ya que la presencia de HgS como la especie predominante en estos residuos, confirmaría que las bajas concentraciones de mercurio soluble y bioaccesible son controladas por la especie química. Sin embargo, fue posible observar en terreros, aunque en bajos

porcentajes, la existencia de mercurio en las fracciones soluble en agua (F1) y soluble bajo condiciones estomacales (F2).

En la fracción F1 que asemejaría la prueba con agua meteórica para mercurio soluble, los porcentajes se determinaron entre 0.04 % y 0.16 % para TLT-1 y entre 0.5 % y 1.0 % para TSA-1 relacionados con HgCl_2 de acuerdo al estudio realizado por Bloom y cols. (2003). Los porcentajes de mercurio presentes en F1 fueron superados por el contenido de mercurio en la fracción que simuló las condiciones estomacales F2 (mismo comportamiento observado en la prueba de bioaccesibilidad respecto al soluble), donde los porcentajes variaron entre 0.32 % y 0.77 % para TLT-1 y entre 0.14 % y 1.27 % para TSA-1. En la fracción F2 se asocian óxidos y/o sulfatos de mercurio los cuales al igual que el cloruro mercúrico se consideran minerales secundarios presentes en yacimientos tipo silico-carbonatados (Rodríguez-Galeotti 2006).

Otro aspecto importante a mencionar es que los terreros debido a que están conformados por roca y suelo, contienen material orgánico capaz de retener el mercurio, y por lo tanto desempeñar un papel importante en la disponibilidad y distribución del mercurio en este tipo de residuos, lo anterior considerando la presencia de mercurio organoquelado en la fracción F3 con porcentajes entre 3.0 % y 12.0 % en TLT-1 y, entre 2.7 % y 6.6 % para TSA-1. Aunque cabe considerar que en la fracción F3 también se podrían asociar especies inorgánica de mercurio como es el Hg_2Cl_2 (Bloom y cols. 2003).

En el caso de las calcinas la predominancia de mercurio se identificó en la fracción F5 correspondiente a sulfuros con porcentajes entre 63.4 % y 81.0 % para La Trinidad (Fig. 2.51 A), y entre 19.9 % y 92.6 % para las calcinas de San Antonio (Fig. 2.51 B). A diferencia de los terreros los sulfuros en esta fracción pueden ser de origen secundario formados durante una conversión de cinabrio a meta-cinabrio durante el proceso de tostación, la cual se lleva a cabo a una temperatura de 354 °C.

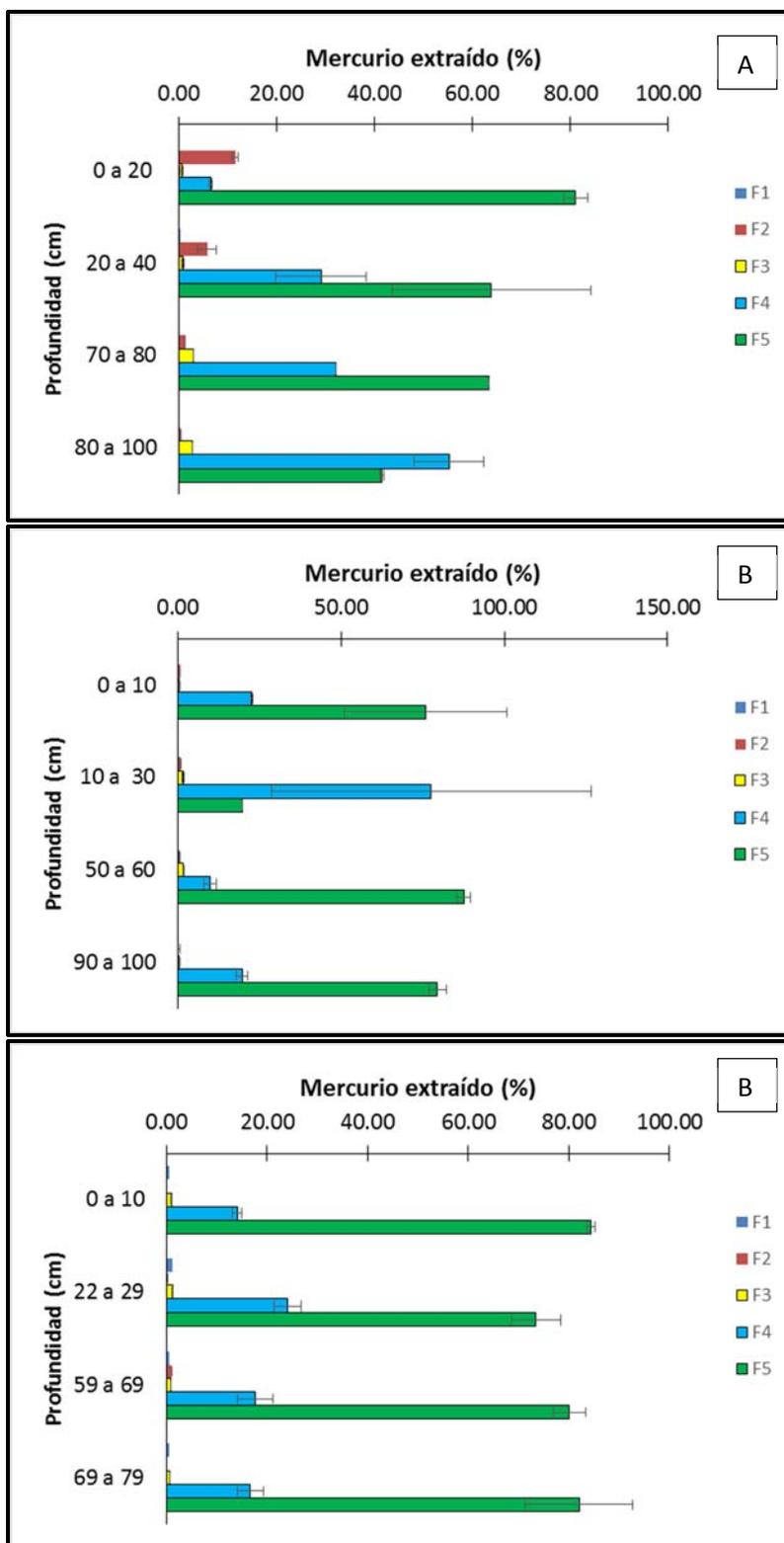


Figura 2. 51. Distribución de mercurio (%) por ESS en muestras de (A) calcinas de La Trinidad CLT-2 y, (B y C) calcinas de San Antonio CSA-1 y CSA-2. F1: soluble en agua; F2: soluble en condiciones estomacales; F3: organoquelado; F4: elemental; F5: sulfuros.

La segunda fracción predominante fue F4 con porcentajes de extracción entre 6.6 % y 55.3 % de mercurio para las calcinas recolectadas en La Trinidad CLT-2, y entre 10.0 % y 77.6 % en las calcinas de San Antonio, donde el máximo porcentaje de mercurio extraído en esta fracción se localizó en la CSA-1 (Fig. 2.51 B) justo en la sección donde se identificaron las estructuras esféricas que pueden en este caso estar alojando mercurio elemental. En este caso el Hg^0 asociado a esta fase proviene de una posible condensación de vapores posterior al proceso de tostación sobre el material dentro de los hornos retorta. Aunado a lo anterior se ha reportado que la alteración supergena de arcillas favorece la liberación de cloruro el cual se asocia con el mercurio dando origen a la formación de Hg_2Cl_2 , especie que al igual que el mercurio elemental, se asocia a la fracción F4 (Bloom y cols. 2003).

Además de la formación de los cloruros es posible se originen óxidos de mercurio a temperaturas entre 300 y 350°C, así como sulfatos debido a la oxidación del sulfuro (Miller y cols., 2015). Compuestos como HgO y $Hg_3(SO_4)O_2$ han sido identificados en muestras de calcinas y los cuales no se descarta su presencia en las muestras procedentes de La Trinidad y San Antonio ya que se obtuvo un porcentaje de extracción de mercurio de 0.4 % a 11.6 % para CLT-2 y de 0.1 % a 1.0 % para CSA-1 y CSA-2 en la fracción F2 la cual es característica de óxidos y sulfatos (Kim y cols. 2004; Bernaus y cols. 2006; Jew y cols. 2011). Estas especies en presencia de ácido débiles presentan una mayor solubilidad en comparación con el cinabrio, las cuales estarían aportando mercurio en la prueba de bioaccesibilidad (Stetson y cols., 2009).

La fracción F1 correspondiente a especies de mercurio soluble en agua en las calcinas de la Trinidad (CLT-1) presentó valores entre 0.1 % y 0.4 % de mercurio extraído, y en las pertenecientes a San Antonio (CSA-1 y CSA-2) entre un 0.4 % y 1.1 %, lo cual explica las bajas concentraciones de mercurio soluble. En esta fracción la principal especie asociada es el $HgCl_2$, sin embargo los óxidos y sulfatos de acuerdo con Bloom y cols. (2003) también se asocian a la fracción F1.

La información obtenida en la extracción secuencial selectiva en muestras de calcinas quedó confirmada mediante el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido ya que se lograron identificar partículas de cinabrio (Fig. 2.52).

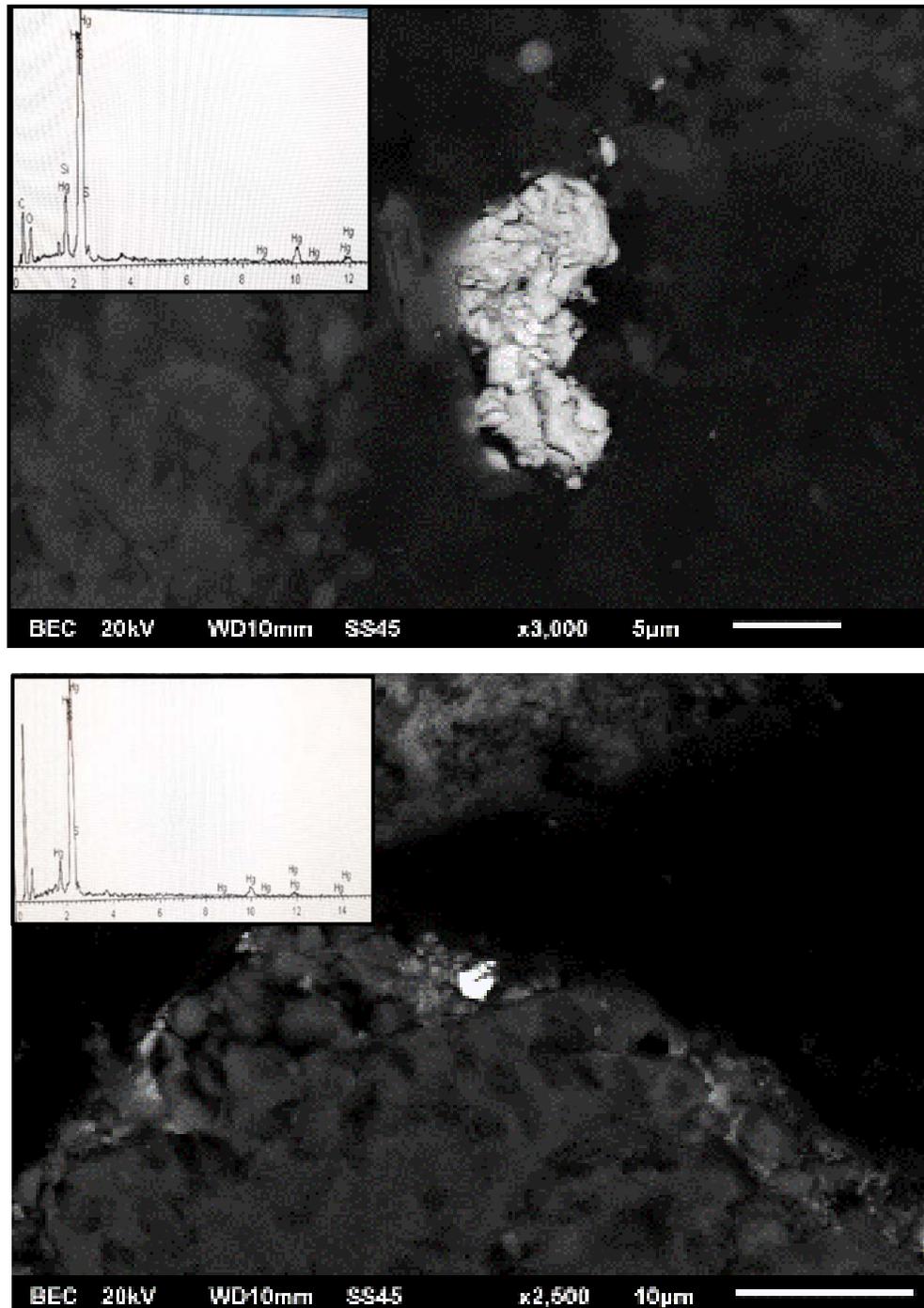


Figura 2. 52. Fotomicrografías y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases de Hg identificadas en calcinas de Guadalcázar, San Luis Potosí.

Finalmente en el caso de los suelos (Fig. 2.53) al igual que lo observado en los residuos, la fracción mayoritaria respecto a mercurio extraído es la F5 de sulfuros con un porcentaje entre 79.3 % y 89.6 % para SLT-4 y entre 76.9 % y 90.8 % para SSA-2.

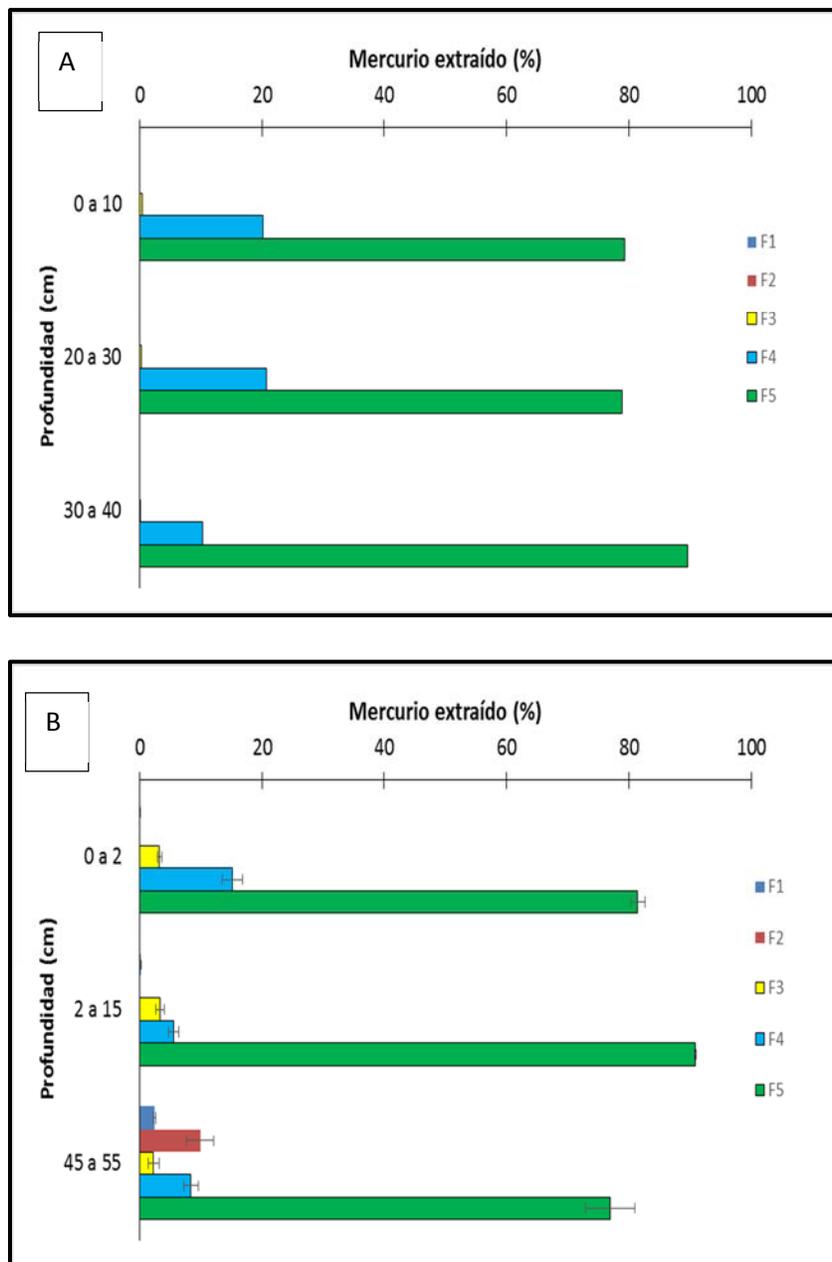


Figura 2. 53. Distribución de mercurio (%) por ESS en muestras de (A) suelos de La Trinidad SLT-4 y, (B) suelos de San Antonio SSA-2. Especies de mercurio asociadas a cada fracción. F1: soluble en agua; F2: soluble en condiciones estomacales; F3: organoquelado; F4: elemental; F5: sulfuros.

Estos porcentajes de extracción fueron superiores a los porcentajes determinados en las muestras de terreros y calcinas, ya que estuvieron expuestos a un constante porte de mercurio durante las actividades de beneficio. Considerando que las muestras de suelos en ambos sitios fueron recolectadas cercanas a los hornos retorta, los sulfuros asociados en esta fracción se asocian a aquellas partículas de mineral dispersadas durante la operación de la mina y que pudiera ser principalmente metacinnabrio.

Por otra parte la fracción F4 presentó valores entre 10.3 % y 20.7 % en los suelos de La Trinidad y entre 8.4 % y 15.2 % para los suelos de San Antonio, quedando evidente que el mercurio elemental fue depositado en los suelos cercanos a los hornos retorta por depositación de partículas o bien, debido a derrames del mercurio elemental sobre ellos.

En el caso de las fracciones F1, F2 y F3 evidenciadas en los suelos de San Antonio (Fig. 2.53 B), pudieran ser asociadas a aquellas pequeñas variaciones en el comportamiento del mercurio en suelos entre ambos sitios de estudio.

Finalmente en los sedimentos (Fig. 2.54) se pudo observar que los porcentajes de mercurio extraído variaron entre 79.8 % y 84.2 % en la fracción F5, seguido de la fracción F4 con valores entre 9 % y 17.8 % del mercurio presente en las muestras, y en menor porcentaje las fracciones F1, F2 y F3 con porcentajes entre 0.4 % y 3.3%, 0.2 % a 3.1 % y de 0.3 % a 1.7 % respectivamente. Las especies de mercurio presentes son el reflejo del arrastre de partículas ricas en mercurio aguas debajo de la localización de las antiguas haciendas de beneficio, siendo que en los residuos y suelos los sulfuros son la fracción predominante por lo que de igual forma presentaron el mayor aporte en residuos. Aunado a lo anterior, las condiciones reductoras de la Laguna de Gerardo bajo un periodo de inundación, favorecería la formación de sulfuros de mercurio mediante la reducción de sulfatos que pudieran estar presentes como constituyentes minerales del sitio o bien de las partículas de sulfato arrastradas hídrica o eólicamente (Barnett y cols. 1997).

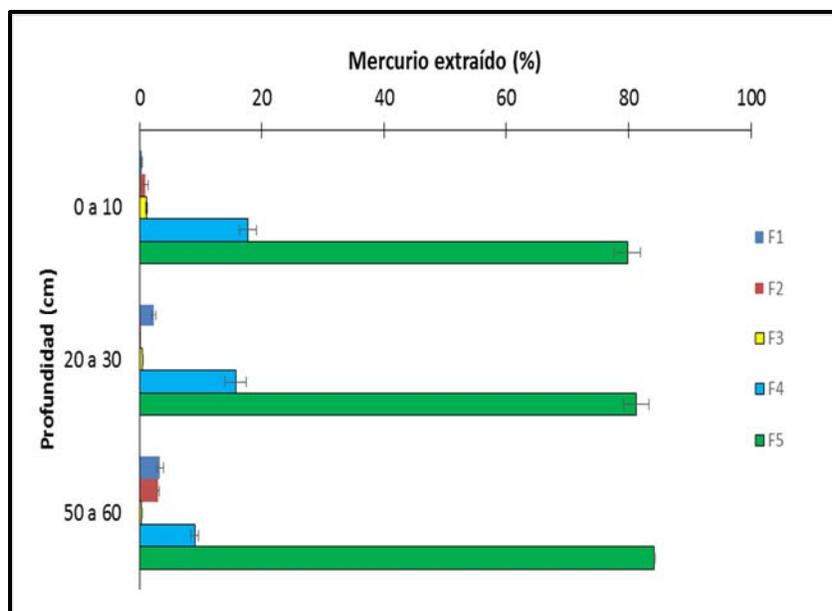


Figura 2. 54. Distribución de mercurio (%) por ESS en muestras de sedimento de San Antonio. Especies de mercurio asociadas a cada fracción. F1: soluble en agua; F2: soluble en condiciones estomacales; F3: organoquelado; F4: elemental; F5: sulfuros.

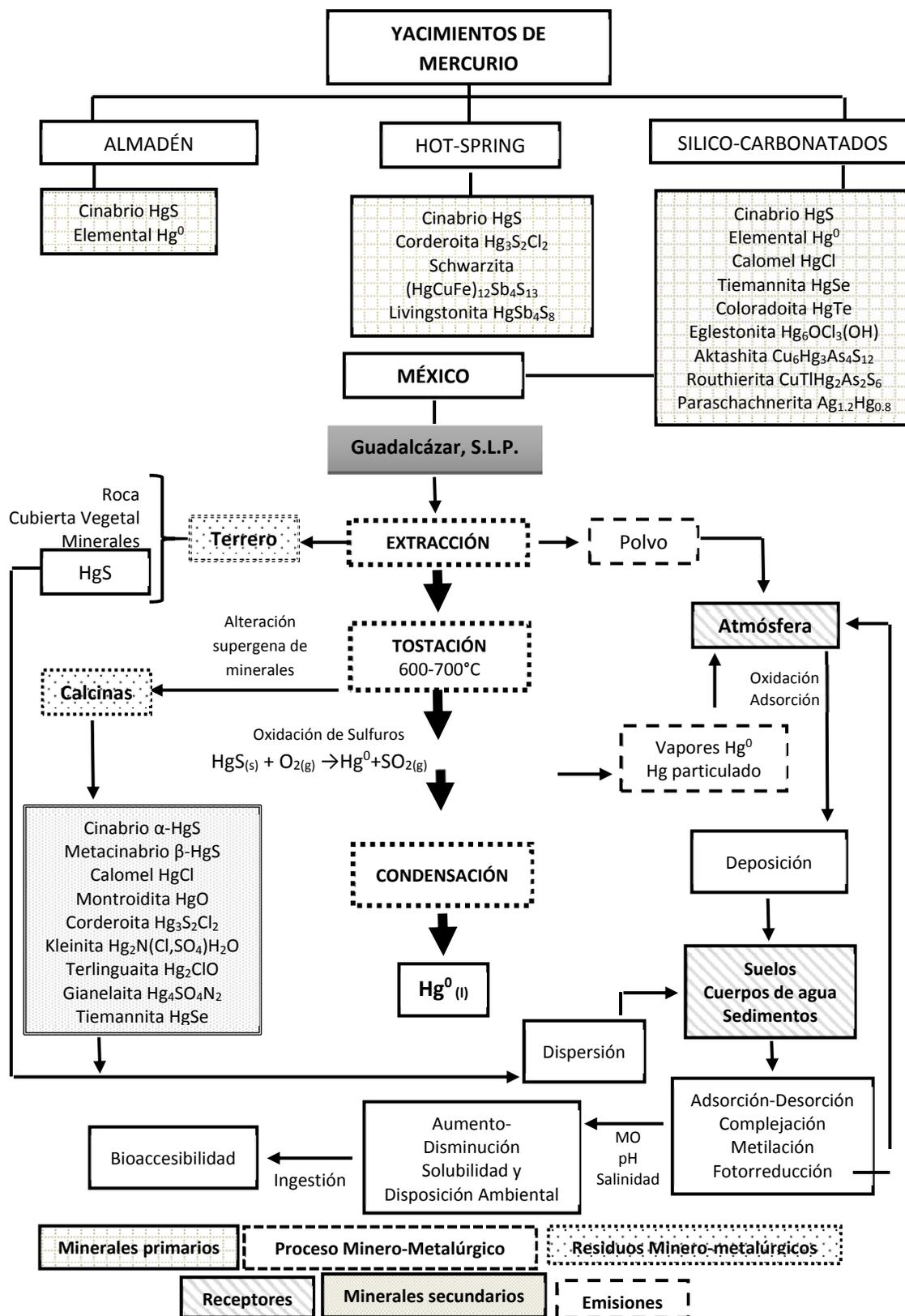
A manera de integración de la información presentada en este capítulo se plantea el Esquema 2.1 en el que se describe la Geoquímica Ambiental del Mercurio en Sitios de Producción Primaria, en el cual de primer instancia se hace referencia a los tres tipos de yacimientos de mercurio conocidos mundialmente (Rytuba 2003; Higuera y cols. 2010), así como los minerales primarios de mercurio identificados en cada uno de los yacimientos.

En México específicamente en el municipio de Guadalcázar en San Luis Potosí, se han identificado yacimientos de mercurio del tipo Sílico-carbonatados, los cuales durante los siglos XIX y XX fueron explotados, siendo el cinabrio el principal mineral de mena. El proceso minero-metalúrgico del mercurio comprendió tres principales etapas: a) Extracción, b) Tostación y, c) Condensación. Durante la etapa de extracción se generaron grandes cantidades de residuos denominados Terreros, los cuales están conformados por material geológico, cubierta vegetal, minerales de ganga y mercurio, tal como se comprobó en los resultados del análisis de mercurio total en muestras de terreros de Guadalcázar.

Posteriormente durante la tostación del mineral a temperaturas entre 600 °C y 700 °C, se favoreció la oxidación de los sulfuros de mercurio para dar lugar a la generación de vapores de Hg⁰ y SO₂. Finalmente los vapores de Hg⁰ eran condensados para la recuperación de mercurio elemental, sin embargo algunos vapores de mercurio así como partículas enriquecidas con mercurio eran liberados a la atmósfera, siendo posteriormente fueron depositados en suelos y cuerpos de agua aledaños a las instalaciones de beneficio, o bien dispersados a través de las escorrentías posteriores a eventos de lluvia. Una vez concluido el proceso de beneficio el material remanente llamado calcinas se depositaba en montículos cerca de las instalaciones de las haciendas. Sin embargo debido a la alteración supergena de los minerales por el proceso de tostación se pudo dar lugar a la formación de minerales secundarios de mercurio en este tipo de residuos ya que han sido identificadas diversas fases minerales en calcinas (Kim y cols. 2004; Bernaus y cols. 2006; Stetson y cols. 2009; Gray y cols. 2010; Jew y cols. 2011; Yin y cols. 2013).

Los minerales de mercurio presentes en las calcinas llegan a impactar los suelos sobre los cuales son depositados, además de que pueden ser dispersados hacia otros compartimentos ambientales (cuerpos de agua, atmósfera), ya sea por arrastre eólico e hídrico, o bien por procesos de fotorreducción. Respecto al arrastre hídrico puede darse por un transporte mecánico de partículas finas o bien por la solubilización de especies químicas de mercurio solubles en agua, sin embargo debido a los resultados obtenidos en el análisis de solubilidad y fraccionamiento, la disponibilidad ambiental de mercurio por este mecanismo se considera bajo. Aunado a la especiación química de mercurio los procesos de adsorción-desorción, complejación y metilación se consideran de vital importancia en la movilidad del mercurio en el ambiente, los cuales se ven regulados por el contenido de materia orgánica, el pH y la salinidad.

Finalmente una de las preocupaciones llega a ser la ingestión de mercurio por la población, que puede darse de forma accidental por la inhalación de partículas de polvo enriquecidas con mercurio, ya que la bioaccesibilidad del mercurio bajo condiciones gástricas de acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio resultó ser superior en calcinas respecto a los terreros, suelos y sedimentos.



Esquema 2 1. Geoquímica ambiental del mercurio en escenarios de producción primaria

2.7. CONCLUSIONES

La producción primaria de mercurio en Guadalcázar causó un severo impacto negativo al ambiente debido a la generación de residuos con elevadas concentraciones de mercurio, siendo las calcinas las que presentaron mayor contenido de mercurio (17.4 mg/kg – 828.0 mg/kg) respecto a los terreros (9.8 mg/kg - 82.1 mg/kg) , lo que les confirma como en fuentes potenciales de emisión de mercurio actuales en los sitios de estudio.

Los suelos aledaños a hornos-retorta y/o residuos tipo calcinas se encuentran altamente contaminados con mercurio, ya que más del 50% del total de las muestras de suelo analizadas en un escenario de producción primaria cercanas a hornos y calcinas, superaron el límite máximo permisible de mercurio establecido por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (23 mg/kg) con concentraciones de hasta 1 012.1 mg/kg en suelos.

El aporte de mercurio al ambiente a partir de calcinas y terreros asociado a la disolución de especies de mercurio durante un evento de lluvia se considera despreciable debido a las bajas concentraciones de mercurio soluble en agua meteórica determinadas (0.01mg/kg a 0.04 mg/kg).

Se evidenció que el proceso de tostación del mineral de mercurio genera cambios de composición y estructura, al obtener una mayor solubilidad de mercurio en agua meteórica y una mayor bioaccesibilidad en residuos tipo calcinas en comparación a los residuos tipo terreros.

Los residuos tipo calcinas en un escenario de producción primaria representan un peligro potencial para la población en caso de una ingestión accidental de partículas enriquecidas con mercurio, debido a que presentan las mayores concentraciones de mercurio bioaccesible respecto a residuos tipo terreros, suelo y sedimentos.

La principal especie de mercurio presente en las muestras de residuos, suelos y sedimentos en un escenario de producción primaria es el cinabrio, especie a la cual se le atribuyen los los bajos niveles de mercurio soluble.

2.8. REFERENCIAS

ASTM (1999). Standard test method for shake extraction of solid waste with water, Designation D 3987-85. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA.

Barnett M., Harris L., Turner R., Stevenson R., Henson T.J., Melton R., Hoffman, D.P. (1997). Formation of Mercuric Sulfide in Soil. *Environmental Science and Technology*. 31(11): 3037-3043.

Bernaus A., Gaona X., Esbrí J.M., Higuera P.L., Falkenberg G., Valiente M. (2006). Microprobe Techniques for Speciation Analysis and Geochemical Characterization of Mine Environments: The Mercury District of Almadén in Spain. *Environ. Sci. Technol.* 40: 4090-4095.

Biestler H., Gosar M., Covellis S. (2000). Mercury Speciation in Sediments Affected by Dumped Mining Residues in the Drainage Area of the Idrija Mercury Mine, Slovenia. *Environ. Sci. Technol.* 34: 3330-3336.

Bloom N.S., Preus E., Katon J., Hiltner M. (2003). Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*, 479, 233–248.

Buol S.W., Hole F.D., McCracken R.J. (2004). Génesis y Calsificación de Suelos. Editotial Trillas. 417 p.

Chen Y.W., Tong J., D'Ulivo A., Belzilea B. (2002). Determination of mercury by continuous flow cold vapor atomic fluorescence spectrometry using micromolar concentration of sodium tetrahydroborate as reductant solution. *Analyst*. 127: 1541–1546.

CRM (1992). Monografía Geológico Minera del Estado de San Luis Potosí. Consejo de Recursos Minerales. 234 p.

Colpas F., Tarón A.A., Fon W. (2016). Mercury Adsorption using Activated Carbon Modified by Hydrogen Peroxide and Heating. *Inf. Tecnol.* 27(5):

Conde-Bueno, P., Bellido, E., Martín-Rubí, J.A., Jiménez Ballesta, R. (2009). Concentration and spatial variability of mercury and other heavy metals in surface soil samples of periurban waste mine tailing along a transect in the Almadén mining district (Spain). *Environ Geol.* DOI 10.1007/s00254-007-1182-z.

CEFIM (2015). Guadalcázar, Monografías de los Municipios de México. Coordinación Estatal para el Fortalecimiento Institucional de los Municipios. 36 pp.

DOF (2007). Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México. *Diario Oficial de la Federación*. 642 (2), 35-96.

DOF (2011). Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México. *Diario Oficial de la Federación*. 695 (23), 26-56.

Gray, O., Plumlee, G., Morman, S., Huiguerras P.L., Crock, J., Lowers, H., Witten, M. (2010). In Vitro Studies Evaluating Leaching of Mercury from Mine Waste Calcine Using Simulated Human Body Fluids. *Environ. Sci.* 44: 4782–4788.

Gray, J.E., Pribil, M.J., Higuerras, P.L. (2013). Mercury isotope fractionation during ore retorting in the Almadén mining district, Spain. *Chemical Geology.* 357: 150–157.

Higuerras P., Esbrí J.M., Oyarzun R., Lorenzo S., Llanos, Martínez-Coronado A., López-Berdonces M.A., García Noguero E.M. (2010). Mercurio en Almadén: desde su origen hasta su incorporación al medio ambiente. En *Nuevos retos en la prospección e investigación de los recursos minerales*. Libro Homenaje al Prof. Jesús García Iglesias; J. Loredó (Ed.); Departamento de Explotación y Prospección de Minas, Universidad de Oviedo.

Holley E.A., McQuillan A.J., Craw D., Kim J.P., Sander S.G. (2007). Mercury mobilization by oxidative dissolution of cinnabar (α -HgS) and metacinnabar (β -HgS). *Chemical Geology* 240: 313–325.

Huang Y., Jin B., Zhong Z., Zhong W., Xiao R. (2008). Characteristic and mercury adsorption of activated carbon produced by CO₂ of chicken waste. *J Environ Sci (China)*. 20(3):291-6.

INEGI (2009). *Prontuario de Información Geográfica Municipal de los Estados Unidos Mexicanos*. Guadalcázar, S.L.P. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. 9 pp.

Jew, A., Kim, C.S., Rytuba, J.J., Gustin, M.S., Brown, G.E. (2011). A New Technique for Quantification of Elemental Hg in Mine Wastes and Its Implications for Mercury Evasion Into the Atmosphere. *Environ Sci Technol.* 45(2): 412–417.

Kim, C.K., James J. Rytuba, J.J., Brown, G.E. (2004). Geological and anthropogenic factors influencing mercury speciation in mine wastes: an EXAFS spectroscopy study. *Applied Geochemistry.* 19: 379–393.

Kocman, D., Horvat, M., Pirrone, N., Cinnirella, S. (2012). Contribution of contaminated sites to the global mercury budget. *Environmental Research.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2012.12.011>.

Lang, M.F. (1977). El monopolio estatal del mercurio en el México Colonial (1555-1710). *Fondo de Cultura Económica.* 382 pp.

Lottermoser B. (2007). *Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts*. Ed. 2A Edition. School of Earth and Environmental Sciences. Springer Berlin Heidelberg New York. 297 p.

Mayorga-Ávila R. (2012). “valuación de la contaminación por arsénico y metales pesados en el distrito minero Fresnillo (Zacatecas, México)”. Tesis que para obtener el grado de Maestría en Ciencias Ambientales. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. 173 p.

Martínez-Trinidad, S., Hernández-Silva, G., Ramírez-Islas, M.E., Martínez-Reyes, J., Solorio-Munguía, G., Solís-Valdez, S., García-Martínez, R. (2013). Total mercury in terrestrial systems (air-soil-plant-water) at the mining region of San Joaquín, Queretaro, Mexico. *Geofísica Internacional.* 52(1): 43-58.

Millán, R., Carpena, R.O., Schmid, T., Sierra, M.J., Moreno, E., Peñalosa, J., Gamarra, R. (2007). Rehabilitación de suelos contaminados con mercurio: estrategias aplicables en el área de Almadén. *Ecosistemas.* 16 (2): 56-66.

Miller, C.L., Watson, D.B., Lester, B.P., Howe, J.Y., Phillips, D.H., He, F., Liang, L., Pierce, E.M. (2015). Formation of Soluble Mercury Oxide Coatings: Transformation of Elemental Mercury in Soils. *Environ. Sci. Technol.* 49: 12105–12111.

Morales-Ávila V.R.J. (2008). Estudio de inclusiones fluidas de los yacimientos de mercurio en el área de Guadalcázar, S.L.P. Tesis que para obtener el grado de Ingeniero Geólogo. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. 122 p.

Navarro, A. (2008). Review of characteristics of mercury speciation and mobility from areas of mercury mining in semi-arid environments. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(4), 287-306.

Pohl, P., Jiménez-Zapata, I., Voges, E., Bings, N.H., Broekaert, A.C. (2008). Comparison of the cold vapor generation using NaBH₄ and SnCl₂ as reducing agents and atomic emission spectrometry for the determination of Hg with a microstrip microwave induced argon plasma exiting from the water. *Microchim Acta.* 161: 175–184.

Ravichandram M., Aiken G., Reddy M., Ryan J. (1998). Enhanced Dissolution of Cinnabar (Mercuric Sulfide) by Dissolved Organic Matter Isolated from the Florida Everglades. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3305-3311.

Ravichandran, M. (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere.* 55: 319–331.

Rimondi V., Bardelli F., Benvenuti M., Costagliola P., Gray J.E., Lattanzi P. (2014). Mercury speciation in the Mt. Amiata mining district (Italy): Interplay between urban activities and mercury contamination. *Chemical Geology.* 380: 110–118.

Robins, N.A., Hagan, N.A. (2012). Mercury Production and Use in Colonial Andean Silver Production: Emissions and Health Implications. *Environmental Health. Perspectives.* 120(5): 627-631.

Rodríguez. G. E. (2006) La Minería de Mercurio en México; Sociedad Mexicana de Mineralogía A.C., Boletín de Mineralogía. 29-36p.

Rojas H.A., Guerrero D.C., Vásquez O.Y., Valencia J.S. (2012). Application of the Bohart and Adams Model in the Removal of Mercury from Mine Drainage by Adsorption with Activated Carbon. *Inf. Tecnol.* 23(3): 21-32.

Rytuba, J.J. (2003). Mercury from mineral deposits and potential environmental impact *Environmental Geology.* 43:326–338.

SEGAM (2009). Plan de Manejo del Área Natural Protegida “Real de Guadalcázar”, S.L.P. Secretaría de Ecología y Gestión Ambiental. 248 pp.

Sladek C., Gustin M.S. (2003). Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste. *Applied Geochemistry* 18:567–576.

Sposito G. (2008). *The Chemistry of Soils.* 2nd. Edition. Oxford University Press. 329 p.

Stetson, S., Gray, J., Wanty, R., Macalady, D. (2009). Ore, Mine-Waste Calcine, and Leachates of Mine-Waste Calcine from Areas Mined for Mercury. *Environ. Sci. Technol.* 43: 7331–7336.

USEPA (2007 a). METHOD 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. United States Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>. Accessed 13 January 2014.

USEPA (2007b). Estimation of Relative Bioavailability of Lead in Soil and Soil-like Materials Using in Vivo and in Vitro Methods. OSWER 9285.7-77. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response.

USEPA (2013). Regional Screening Level (RSL) Summary Table (TR=1E-6, HQ=1). United States Environmental Protection Agency.

Yin R., Feng X., Wang J., Li P., Liu J., Zhang Y., Chen J., Zheng L., Hu T. (2013). Mercury speciation and mercury isotope fractionation during ore roasting process and their implication to source identification of downstream sediment in the Wanshan mercury mine area, SW China. *Chemical Geology*. 336:72-79.

PÁGINAS WEB

CONABIO

http://www.conabio.gob.mx/informacion/metadatos/gis/rfisisio4mgw.xml?_xsl=/db/metadatos/xsl/fgdc_html.xsl&_indent=no (Fecha de consulta: 18 de marzo de 2017)

http://www.conabio.gob.mx/informacion/metadatos/gis/clima1mgw.xml?_xsl=/db/metadatos/xsl/fgdc_html.xsl&_indent=no (Fecha de consulta: 18 de marzo de 2017)

http://www.conabio.gob.mx/informacion/metadatos/gis/subcu1mgw.xml?_httpcache=yes&_xsl=/db/metadatos/xsl/fgdc_html.xsl&_indent=no (Fecha de consulta: 18 de marzo de 2017)

<http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/layouts/cue250kgw.png> (Fecha de consulta: 18 de marzo de 2017)

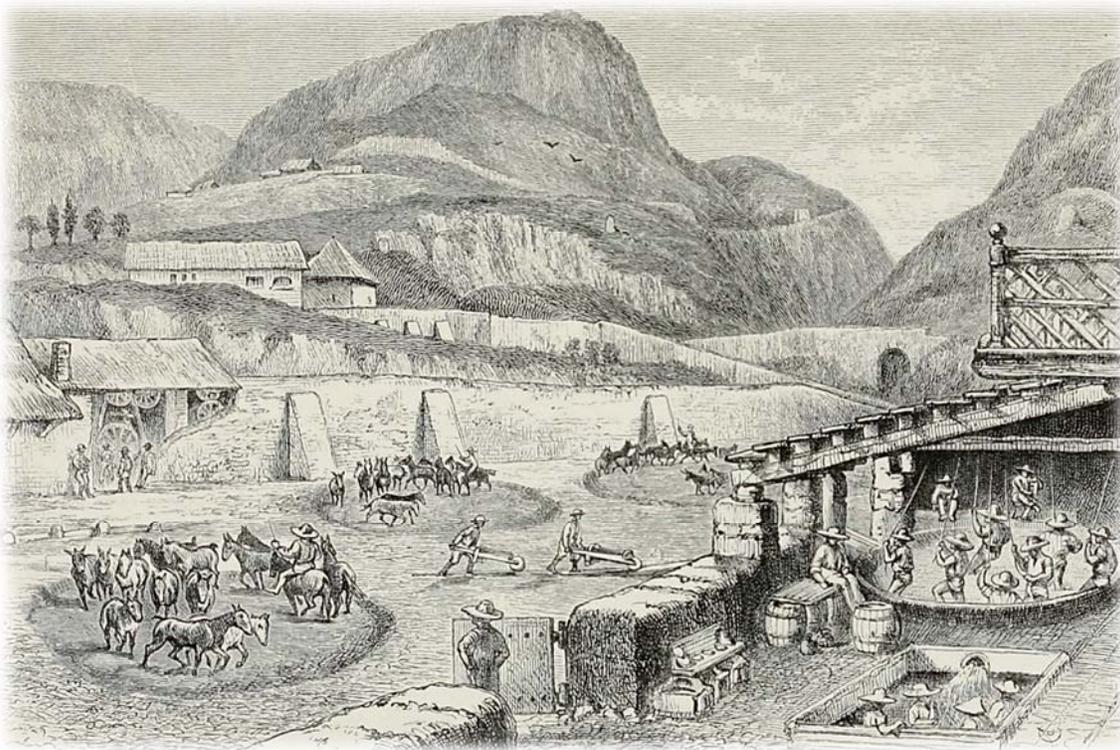
<http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/layouts/geolcgbw> (Fecha de consulta: 18 de marzo de 2017)

SMN-CNA

<http://smn.cna.gob.mx/es/observando-el-tiempo/estaciones-meteorologicas-automaticas-ema-s> (Fecha de consulta: 25 de marzo de 2017)

http://smn1.conagua.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=172:san-luis-potosi&catid=14:normales-por-estacion (Fecha de consulta: 25 de marzo de 2017)

CAPÍTULO III. CASO DE ESTUDIO CEDRAL



RESUMEN

El beneficio de plata por amalgamación con mercurio llegó a ser el principal método de recuperación del elemento durante los siglos XVIII y XIX dejando como herencia en los sitios donde se ubicaron las Haciendas de Beneficio, residuos con presencia de mercurio así como suelos impactados. En el municipio de Cedral localizado al Norte de la capital del Estado de San Luis Potosí, se establecieron Haciendas de Beneficio de plata por amalgamación, teniendo el último registro de ellas para el año de 1905. Posteriormente a finales del siglo XX la lixiviación de jales de amalgamación para la recuperación de plata y en consecuencia mercurio, condujo al establecimiento de dos plantas de reprocesamiento en la cabecera municipal de Cedral en las áreas conocidas como El Caballo y Jesús María, lo cual a su vez, generó grandes cantidades de residuos de amalgamación reprocesados.

Para llevar a cabo la evaluación de la contaminación por mercurio en Cedral a consecuencia de las actividades metalúrgicas desarrolladas, se obtuvieron ocho perfiles de hasta 1 m de profundidad de depósitos de residuos y nueve de suelo, de los cuales se recolectaron muestras a diferentes profundidades para la determinación de concentraciones totales, solubles y bioaccesibles de Hg. Además se realizó estudio de fraccionamiento de mercurio mediante extracción secuencial selectiva en residuos analizando cinco fases: a) soluble en agua, b) soluble bajo condiciones estomacales, c) calomelanos, d) elemental y e) asociada a sulfuros.

Las concentraciones totales de mercurio en residuos metalúrgicos variaron entre 8 y 548 mg/kg, mientras que en suelos las concentraciones se presentaron en un rango entre 1 y 466 mg/kg, encontrando que el 80 % de las muestras de suelo analizadas superaron el límite máximo permisible de Hg para suelo de uso residencial establecido en la Normatividad Mexicana (23 mg/kg), demostrando el severo impacto de la amalgamación y el reprocesamiento de jales de amalgamación en el suelo. En relación a las concentraciones solubles de mercurio, en las muestras de residuos se determinaron entre ND y 0.32 mg/kg y, entre 0.004 y 0.012 mg/kg para suelos, representando entre el 0.007 % y 0.54 % y <0.03 % del total de Hg contenido en residuos y suelos, respectivamente, indicando un bajo potencial de transporte de especies solubles de Hg durante eventos de lluvia. Por otra parte las concentraciones de Hg bioaccesible obtenidas en el estudio (0.4 a 60 mg/kg en residuos; 0.1

a 17.2 mg/kg en suelos) sugieren que la ingesta de partículas de residuos y/o suelos enriquecidos con mercurio favorecería una disolución de especies de mercurio bajo condiciones estomacales y por tanto, su absorción en el tracto gastrointestinal.

La extracción secuencial selectiva mostró que entre 70.6 % y 97.3 % se obtuvo en la fracción asociada a sulfuros (F5), información que fue concordante con un análisis de microscopía electrónica de barrido donde se identificó el sulfuro de mercurio. La segunda fracción en abundancia fue mercurio elemental (F4) con valores entre 9.0 % y 14.1 %.

“...que se podía sacar la plata de los metales sin fundición, ni afinaciones y sin otras grandes costas...”

Bartolomé de Medina

3.1. MEDIO FÍSICO

3.1.1. Localización y vías de comunicación

El municipio de Cedral está ubicado al Norte de la Capital de San Luis Potosí (Fig. 3.1.), comprende una superficie de 1, 185.06 km² equivalente al 1.96% de la superficie total del estado. Colinda con los municipios de Catorce, Matehuala, Vanegas y Villa de la Paz, así como con el municipio Dr. Arroyo en el Estado de Nuevo León (SGM 2005).

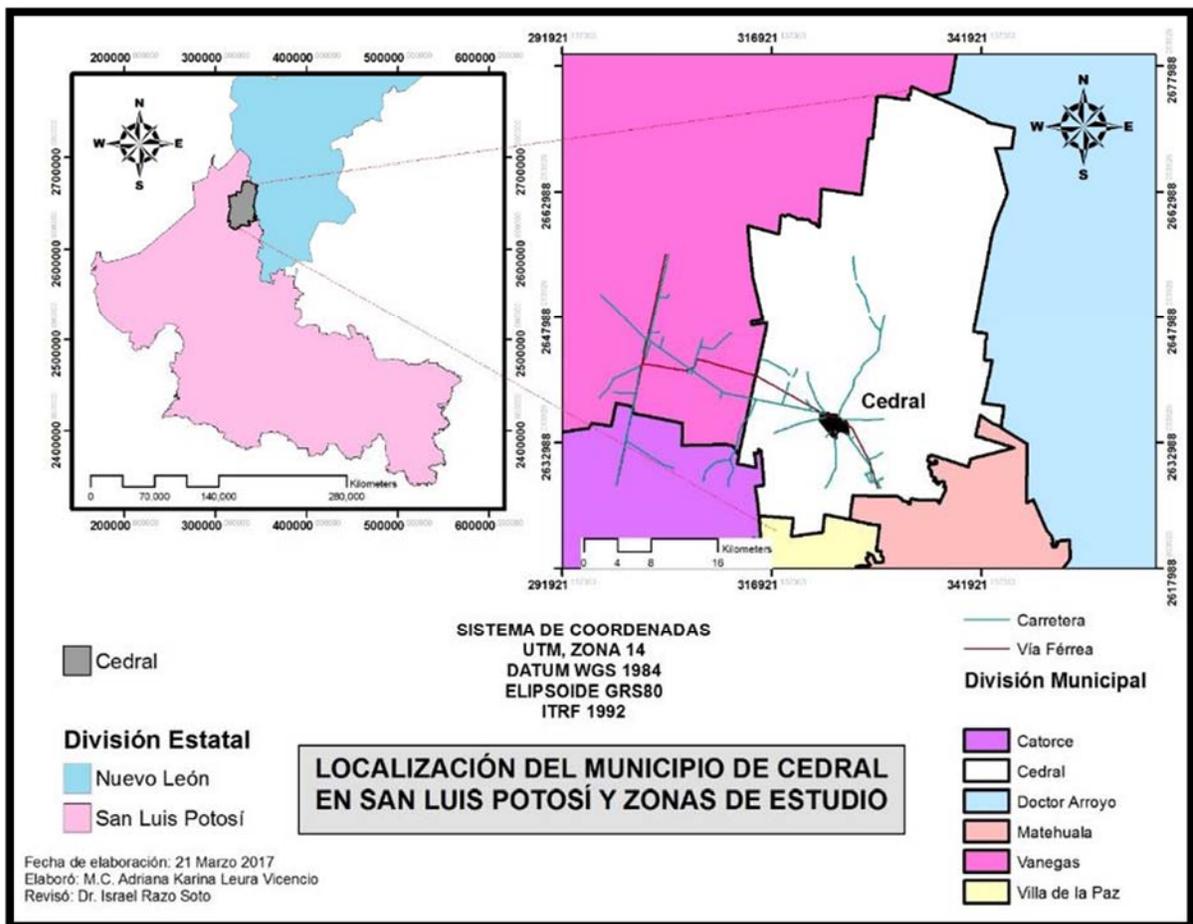


Figura 3. 1. Mapa de localización del municipio de Cedral, San Luis Potosí y zonas de estudio. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos Geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.

Las principales vías de comunicación se originan de la carretera federal No. 57, de la cual se derivan carreteras locales y terracerías que comunican a las comunidades de este municipio. Además cuenta con la red ferroviaria México-Nuevo Laredo que atraviesa el estado de sur a norte por su parte central (SGM 2005).

3.1.2. Fisiografía

Se ubica en la porción oriental de la provincia fisiográfica de la Mesa Central al Norte de la subprovincia de Sierras y Llanuras Occidentales. Esta subprovincia se forma con un conjunto de sierras menores de estratos plegados, en las que predominan calizas orientadas norte-sur y generalmente enlazadas por brazos cerriles, que siguen la misma dirección. Esta dirección produce una especie de red de sierras, entre las cuales hay espacios planos hay llanuras, cubiertas de aluvión, producto de los diferentes tipos de intemperismo que forman estructuras muy variables y complejas, observándose formas topográficas que van de relativamente suaves a moderadamente abruptas, predominando los factores físicos de erosión sobre los químicos (SGM 2005).

Los principales elementos orográficos dentro del municipio lo constituyen la Sierra Nevada, teniendo en su porción Noreste la mayor altura del municipio, con 2,250 m.s.n.m., y la mínima elevación se encuentra en el poblado de Cedral, con 1,700 m.s.n.m (SGM 2005).

3.1.3. Hidrografía

El municipio Cedral en su totalidad se ubica en la Región Hidrológica RH-37 denominada El Salado, con la mayor parte de su territorio dentro de la Subcuenca hidrológica Arista-Matehuala (Fig. 3.2).

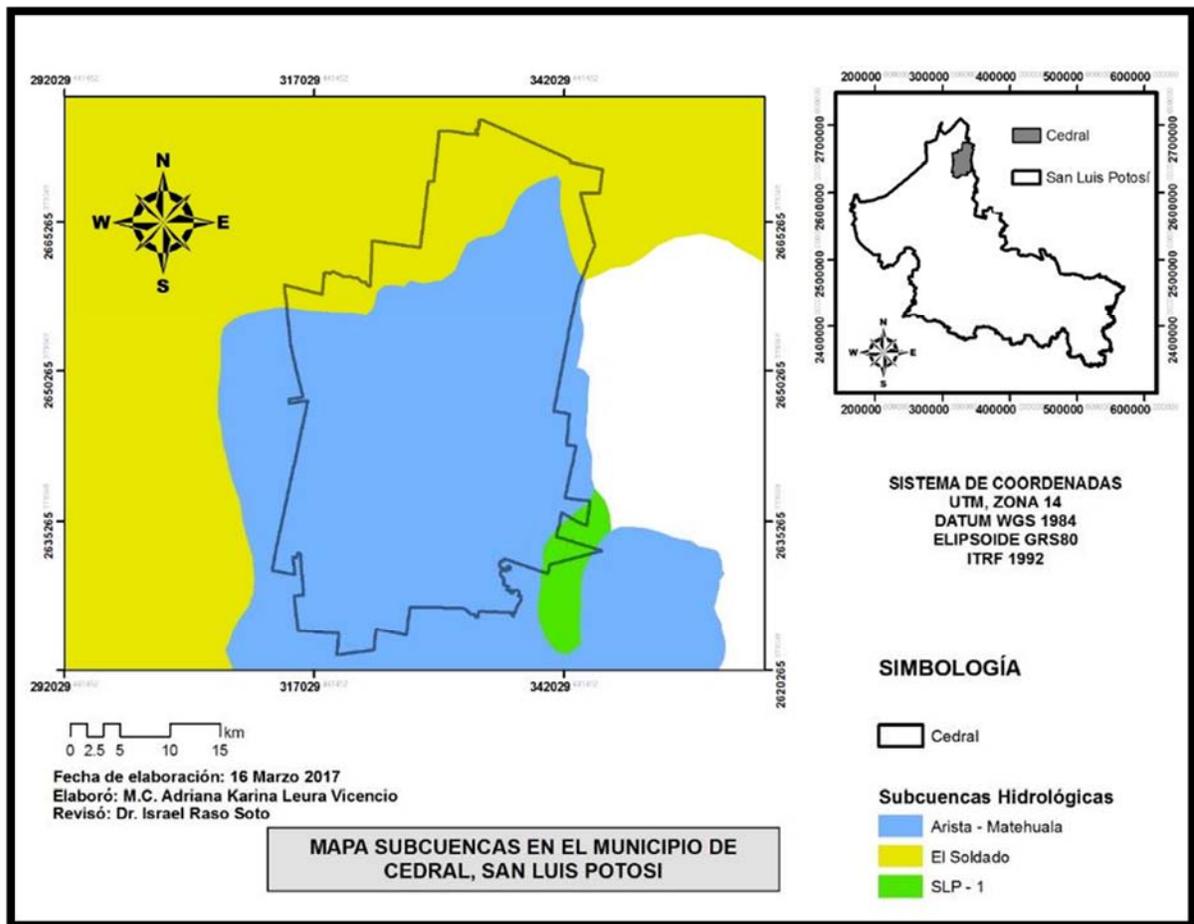


Figura 3. 2. Mapa de Sub-cuencas hidrológicas en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos Geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.

En general, el patrón de drenaje es dendrítico con un desarrollo de patrones enrejados, y debido a las condiciones de aridez en esta zona el rango de escurrimiento es menor de 10 mm, razón por la cual no existe infraestructura hidráulica ni almacenamientos importantes con excepción de algunos aljibes, bordos utilizados con fines domésticos y de abrevadero, que se secan en épocas de estiaje (SGM 2005).

Las condiciones geo-hidrológicas de los acuíferos en el municipio Cedral se definen como sobreexplotadas. En lo que se refiere a la calidad del agua subterránea en este municipio varía de tolerable a salada ya que la recarga que reciben estos acuíferos proviene principalmente por precipitación fluvial y escurrimiento directo de los arroyos que llegan al valle (SGM 2005).

3.1.4. Clima

El clima predominante en el municipio de Cedral es Seco Templado (Fig. 3.3) con lluvias en verano, con temperaturas medias anuales entre 12° y 18° C. La lluvia aunque es escasa se distribuye a lo largo del año con aumentos de precipitación en verano (SGM 2005).

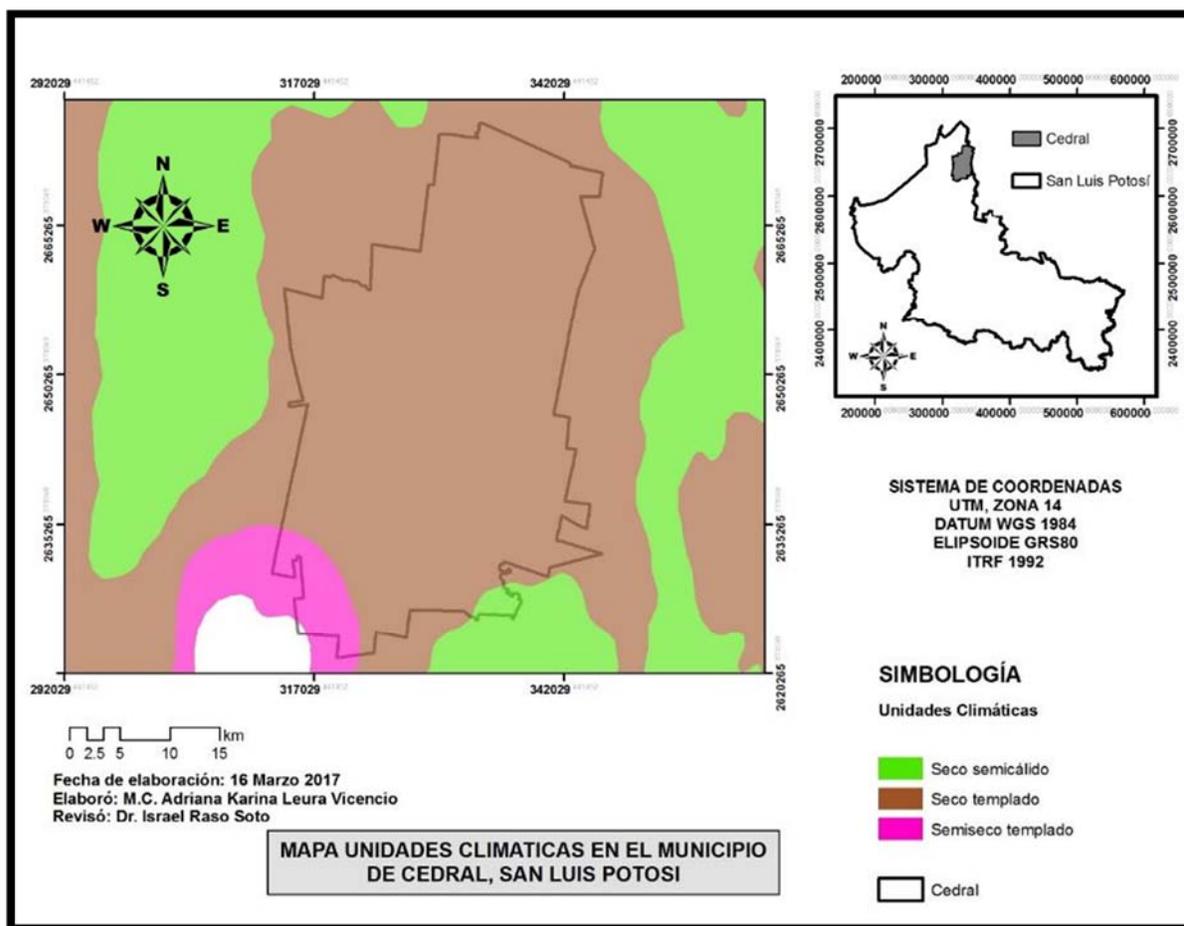


Figura 3. 3. Mapa de Unidades Climáticas en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos Geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.

De acuerdo a los datos obtenidos de la estación meteorológica Cedral (Clave 24007) de la Comisión Nacional del Agua y el Servicio Meteorológico Nacional, en el municipio de Cedral en el periodo comprendido entre 1951 y 2010, la temperatura máxima anual fue de 26.5 °C mientras que la temperatura mínima anual fue de 7.8 °C, con una media de 17.1 °C

(SMN 2015), siendo los meses de Mayo y Junio los que presentaron las temperaturas más elevadas de acuerdo a la Figura 3.4 elaborada con los datos climatológicos de dicha estación.

Respecto a las precipitaciones (Fig. 3.5) se tiene un promedio anual de 405 mm con mayores precipitaciones en los meses de Agosto y Septiembre, sin embargo éste proceso se ve superado por el grado de evaporación en el municipio que de acuerdo a los datos de la estación meteorológica, asciende a 2 090 mm coincidiendo con los meses con máximos de temperatura.

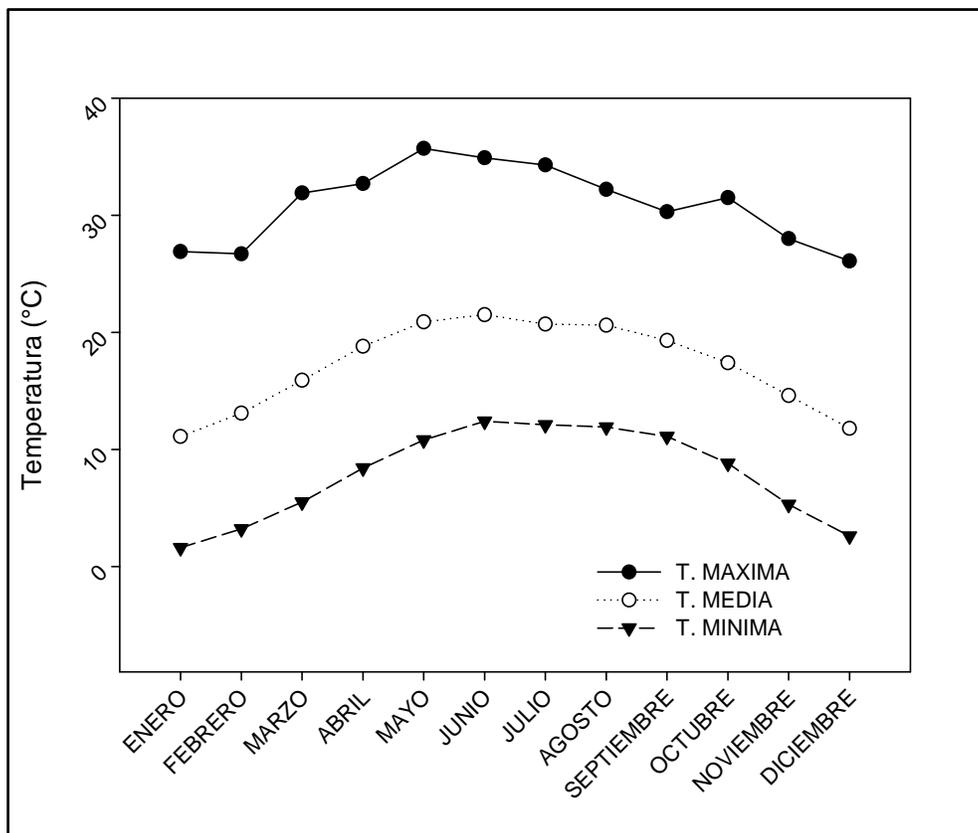


Figura 3. 4. Temperaturas máximas, mínimas y medias mensuales promedio en el periodo de 1951 a 2010 en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.

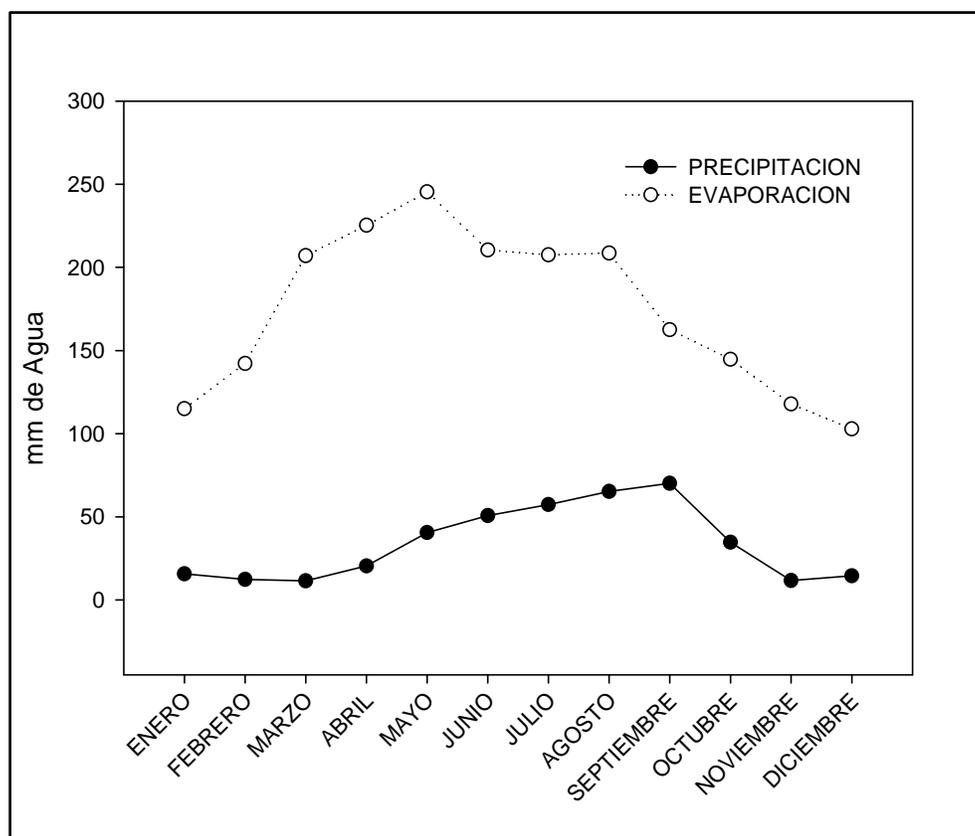


Figura 3. 5. Precipitación y evaporación mensual promedio en el periodo de 1951 a 2010 en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.

3.1.5. Edafología

El principal tipo de suelo en el municipio de Cedral es el Xerosol gypsic (Xg) el cual presenta acumulación secundaria de sulfato de calcio en forma de cristales de yeso de tamaños fino (menores de 1 mm) y mediano (1-2 mm). El segundo tipo de suelo presente en Cedral es el Litosol (I) y son considerados suelos someros (Fig. 3.6).

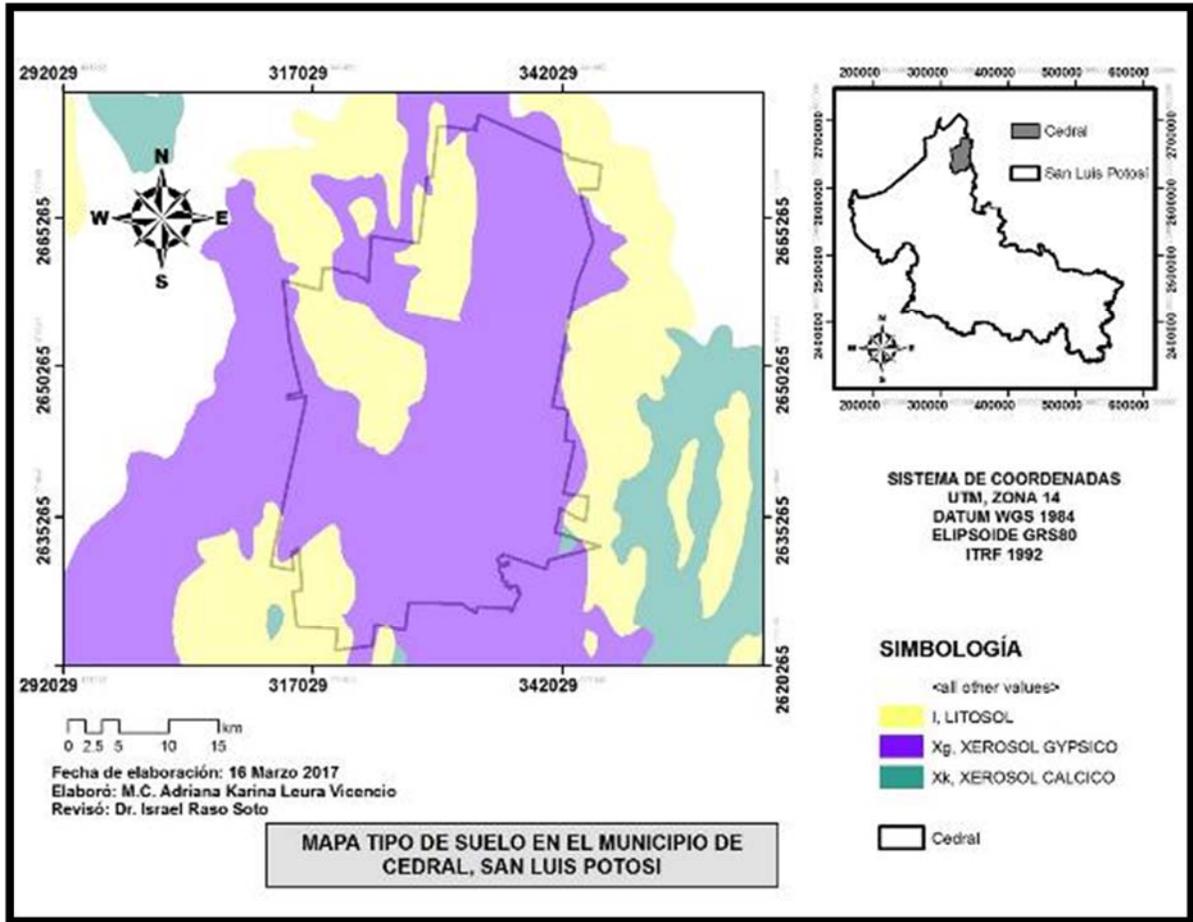


Figura 3. 6. Mapa de tipo de suelo en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. Metadatos descargados del Catálogo de Metadatos Geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad.

3.1.6. Flora y Fauna

El municipio se encuentra cubierto por vegetación de matorral desértico macrófilo, espinoso, nopalera, izotal, cardonal y pastizal, mientras que la fauna presente en el municipio de Cedral se caracteriza por liebres y víbora de cascabel (CEFIM 2012).

3.1.7. Geología local

Las unidades litoestratigráficas observadas en el municipio Cedral, varían en edad del Jurásico al Reciente. En el área predominan los sedimentos carbonatados así como

carbonatos intercalados con capas arcillosas originados lejos de la costa, como son: La Caliza Zuloaga, Formación La Caja, Taraises y Caliza Cupido, del Cretácico Inferior. También se observan unidades del Cretácico Superior como: Cuesta del Cura, Indidura y Caracol. En el Terciario solamente se depositaron sedimentos de tipo continental, compuesto por conglomerado y arenisca (SGM 2005).

El Cuaternario está representado por un manto delgado de aluvión, compuesto de limo, arena, arcilla y grava, así como, por un conglomerado no consolidado, del cual se encuentran sólo remanentes a pie de monte. En el contexto geotectónico, la mayor parte de la región queda comprendida en la unidad tectonoestratigráfica denominada Sierra Madre (SGM 2005).

3.1.8. Yacimientos minerales

No existe actividad minera dentro del municipio aunque a principios del siglo XX varias minas fueron explotadas y se extrajeron de ellas minerales de plata, plomo y zinc, principalmente; las obras mineras de mayor desarrollo, por su volumen de terreros son: La Sorpresa, La Nevada, La Revolución y Providencia, entre otras, que se trabajaron hasta fines de la década de 1910 (SGM 2005).

3.1.9. Actividad económica

La actividad agropecuaria es una de las principales actividades económicas desarrolladas en Cedral, siendo el maíz, frijol, cebolla y alfalfa los principales cultivos, los cuales se destinan principalmente para el autoconsumo (CEFIM 2012). En el caso de la ganadería existe un predominio de porcinos seguido de aves y en tercer lugar los bovinos (CEFIM 2012).

3.2. HISTORIA METALURGICA

A finales del S. XVIII dentro de la actual área urbana de Cedral se instalaron ocho plantas metalúrgicas para la recuperación de plata a partir del mineral extraído en la zona minera de Real de Catorce, ubicada a 25 km al Sureste de Cedral, mediante la amalgamación con mercurio en un proceso denominado Beneficio de Patio. De acuerdo con mapas históricos de Cedral (Aguirre 1878), las antiguas instalaciones metalúrgicas llamadas Haciendas de Beneficio se localizaron principalmente al Sur-Este del margen de la zona urbana (Fig. 3.7).

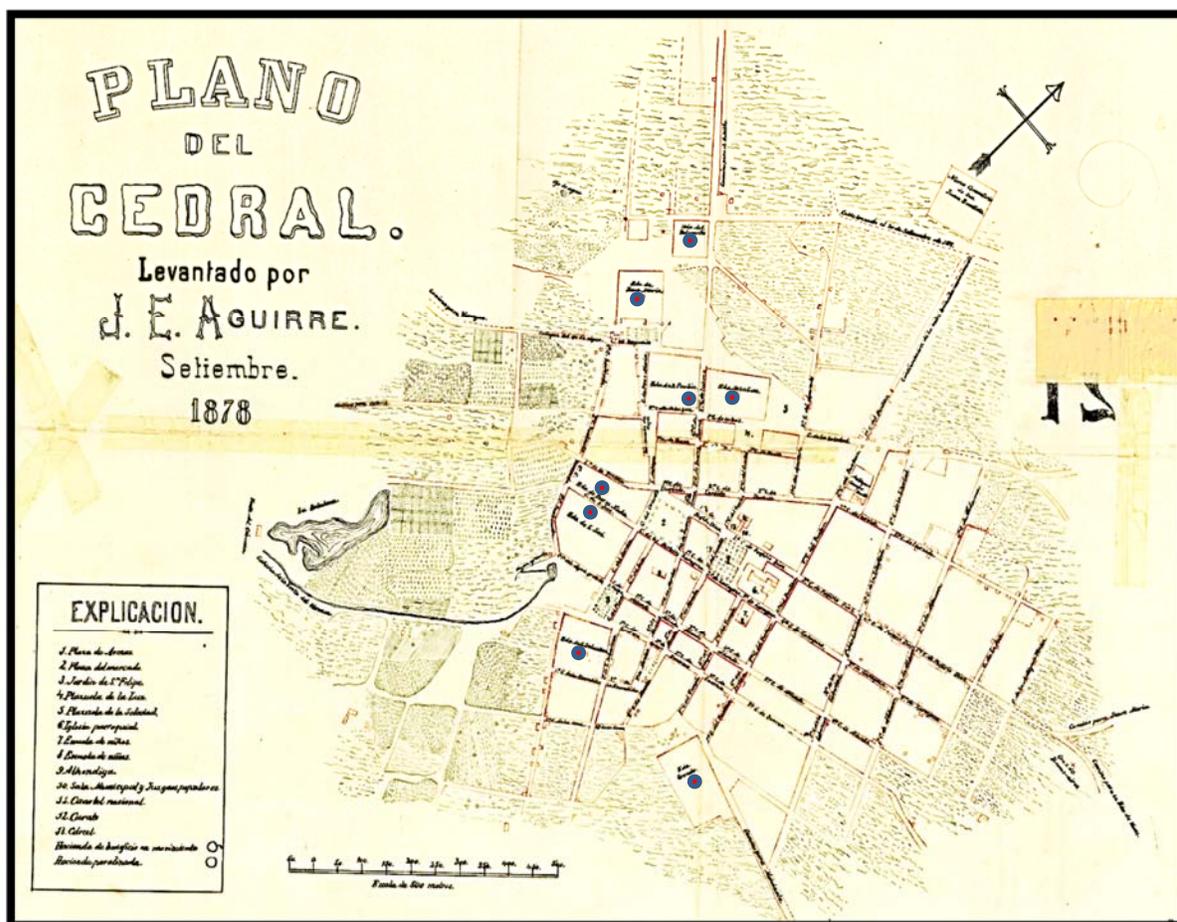


Figura 3. 7. Ubicación de Haciendas de Beneficio en Cedral en el año de 1878. (Plano tomado de Aguirre 1878). Haciendas identificadas con círculos azules.

En las Haciendas de Beneficio el mineral era triturado con molinos de piedra y posteriormente esparcido sobre los patios donde se adicionaban sal común (NaCl) y magistral (sulfuros de hierro y cobre). A continuación se añadía mercurio elemental, se mezclaba y se dejaba reposar de tres a cinco meses dependiendo de las condiciones ambientales de temperatura y humedad. Finalmente la amalgama era separada del resto del material mediante el lavado con agua y llevada a calentamiento en hornos retorta para la recuperación de la plata y mercurio elemental a partir de la condensación de los vapores de mercurio generados (Bargalló 1969; Castillo-Martos 2001).

La cantidad total de mercurio empleado en el proceso de amalgamación se desconoce, sin embargo se estima que entre 1777 y 1827 aproximadamente 5 000 t de Hg fueron consumidas

en la región minera de Real de Catorce dentro de la cual se incluye el municipio de Cedral (Ávalos-Lozano y cols. 2007).

Posteriormente en 1905, con la implementación de nuevas técnicas en la recuperación de la plata, únicamente una Hacienda de Beneficio se mantenía en operación en el municipio de Cedral de acuerdo a un mapa elaborado por Hornelas (1905) el cual se muestra en la Figura 3.8. Posteriormente el proceso de patio para la producción de plata dejó de ser empleado completamente convirtiéndose las Haciendas de Beneficio en áreas de uso habitacional y/o recreativo.

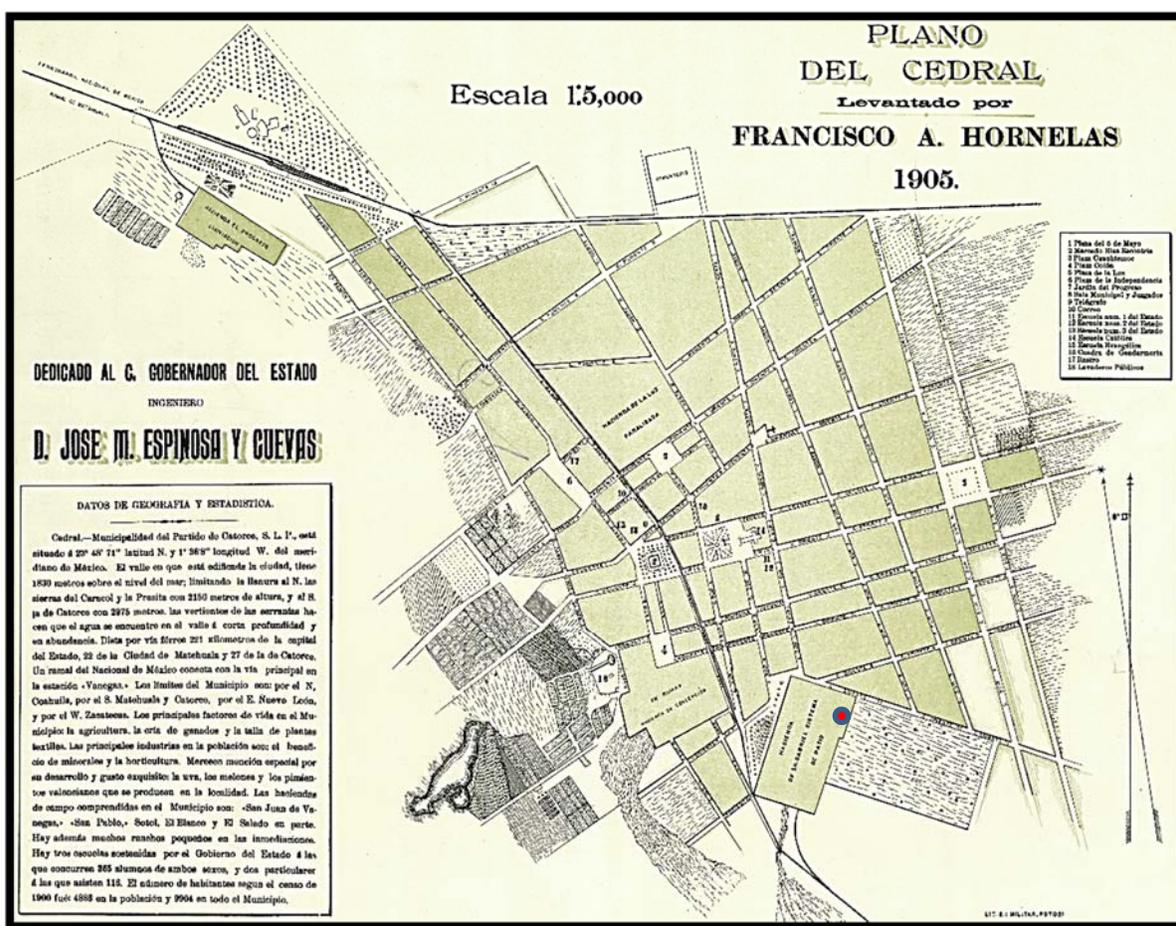


Figura 3. 8. Ubicación de Haciendas de Beneficio en Cedral en el año de 1905. (Plano tomado de Hornelas 1905). Hacienda identificada con círculo rojo.

Aproximadamente en 1970 los jales de amalgamación ubicados en Cedral fueron sometidos a un proceso de lixiviación con tiosulfato de clacio (CaS_2O_3) a fin de recuperar los metales

aún presentes en ellos. Ésta actividad se llevó a cabo en dos plantas de lixiviación ubicadas en los sitios hoy denominados como en El Caballo y Jesús María dentro de la zona urbana de Cedral, las cuales actualmente se encuentran en estado de abandono.

3.3. SITIOS DE ESTUDIO

En el municipio de Cedral se consideraron como sitios potenciales de estudio, las áreas donde se ubicaron las haciendas de beneficio por amalgamación de acuerdo a los mapas históricos, así como las plantas de lixiviación de jales de amalgamación en El Caballo y Jesús María, ubicadas de igual forma en la cabecera municipal, (Fig. 3.9).

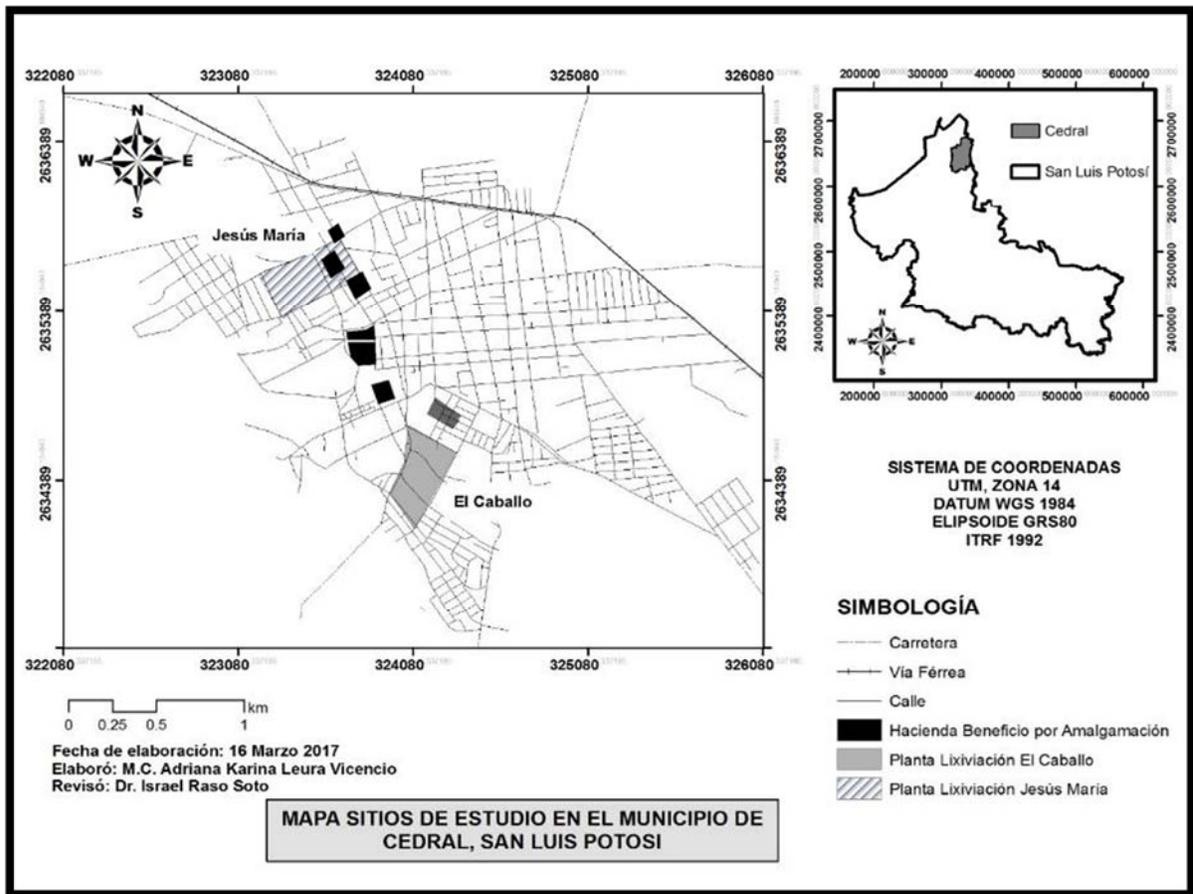


Figura 3. 9. Mapa de ubicación de antiguas Haciendas de Beneficio y Plantas de Lixiviación en el municipio de Cedral, San Luis Potosí (Aguirre 1878; Hornelas 1905).

3.3.1. Haciendas de beneficio por amalgamación

Actualmente en el municipio de Cedral existe el desarrollo de viviendas, comercios y espacios de recreación sobre los terrenos que anteriormente fueron ocupados por las Haciendas de Beneficio (Fig. 3.10 y 3.11).



Figura 3. 10. Asentamientos de vivienda donde anteriormente se ubicaron las Haciendas de Beneficio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.



Figura 3. 11. Asentamientos de comercio y recreativos donde anteriormente se ubicaron las Haciendas de Beneficio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.

3.3.2. Planta de lixiviación en El Caballo

En la planta de lixiviación de jales de amalgamación localizada en la zona Sur de la cabecera municipal de Cedral (Fig. 3.9), en el área conocida como El Caballo, se observaron

montículos que pueden ser considerados jales de amalgamación sin reprocesar, es decir, sin haber sido sometidos a un proceso de lixiviación con CaS_2O_3 . Por otra parte se lograron identificar las ruinas de las piletas donde se realizaron las operaciones de lixiviación así como los hornos empleados en la recuperación de los minerales (Fig. 3.12 y 3.13).



Figura 3. 12. Piletas de Lixiviación de jales de amalgamación en El Caballo, Cedral, San Luis Potosí

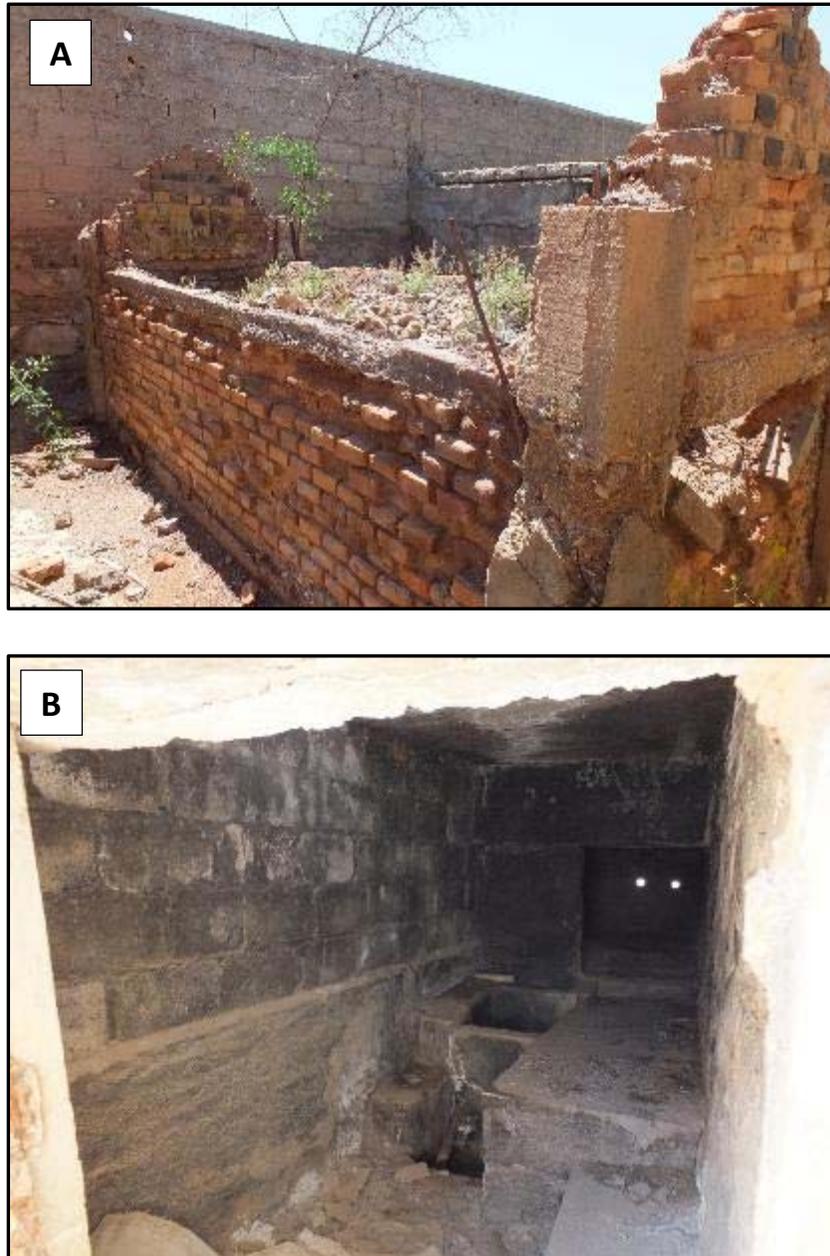


Figura 3. 13. (A) Hornos y (B) Interior de retorta empleados en la recuperación de plata y mercurio a partir de jales de amalgamación reprocesados.

Como se pudo apreciar en la figura 3.13, el sistema de hornos y retortas se basa en el mismo fundamento de operación que los hornos-retorta empleados en los sitios de producción primaria de mercurio, debido a que el mercurio elemental se recuperaba por condensación de los vapores generados durante el calentamiento.

Durante el trabajo de campo, se observó la presencia de óxidos depositados sobre las paredes internas de las piletas como franjas con tonalidades naranja así como eflorescencias generadas por la concentración de sales a causa de la evaporación de agua (Fig. 3.14).



Figura 3. 14. Detalles de (A) óxidos y (B) eflorescencias en las piletas de lixiviación de jales de amalgamación en El Caballo, Cedral, San Luis Potosí.

De forma aledaña a las instalaciones de las plantas de lixiviación actualmente se encuentran abandonadas importantes cantidades de jales de amalgamación reprocesados, que se caracterizan por un tamaño de partícula fina y sobre los cuales se ha desarrollado vegetación de matorral y mezquite tal como se muestra en la Figura 3.15.

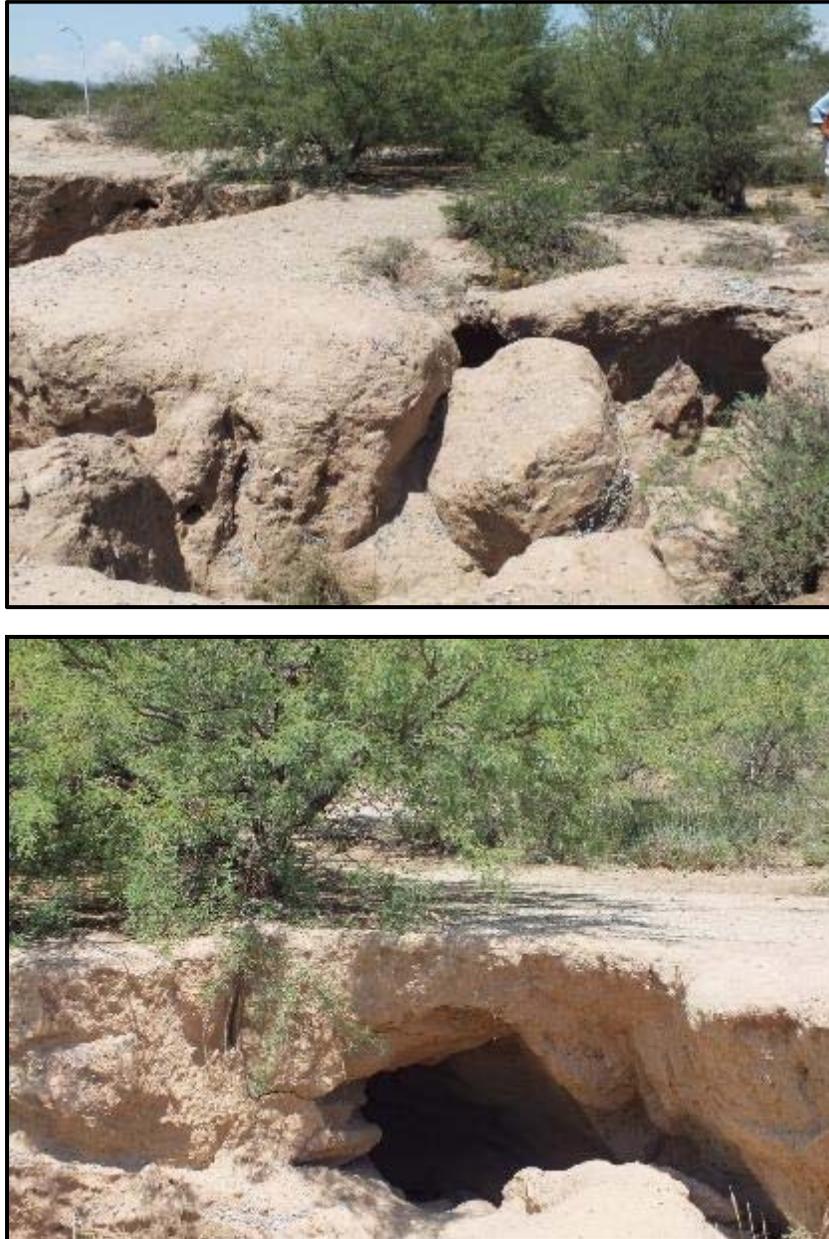


Figura 3. 15. Montículos de jales de amalgamación reprocesados en El Caballo, Cedral, San Luis Potosí.

En este tipo de residuos se observó la formación de cárcavas que resultan del arrastre de materia por efecto de las lluvias. Por otra parte resulta importante mencionar que éste tipo de residuos han quedado rodeados de viviendas, escuelas y zonas recreativas debido al desarrollo urbano, además de que han sido empleados como material de relleno en los cimientos de algunas construcciones (Fig. 3.16).



Figura 3. 16. (A) Evidencia de material de residuo removido mediante maquinaria; (B) jales de amalgamación reprocessados han sido empleados en la construcción (notar flecha roja).

3.3.3. Planta de lixiviación en Jesús María

La zona de Jesús María está localizada en el Norte de la cabecera municipal de Cedral y al igual que en el caso de la planta de lixiviación localizada en El Caballo, fue posible observar las antiguas piletas de lixiviación rectangulares, además de la presencia de contenedores cilíndricos donde posiblemente se depositaba el material procedente de las piletas ya que también presentan evidencias de oxidación en puntos de escorrentía (Fig. 3.17).



Figura 3. 17. (A) Contenedores cilíndricos y, (B) Piletas de lixiviación de jales de amalgamación en Jesús María, Cedral, San Luis Potosí.

Los jales de amalgamación reprocesados cercanos a las antiguas instalaciones de la planta de lixiviación superan en cantidad a lo observado en El Caballo. Presentan características de textura similares así como de desarrollo de vegetación (Fig. 3.18).



Figura 3. 18. Montículos de jales de amalgamación reprocesados en Jesús María, Cedral, San Luis Potosí.

3.4 OBJETIVO

Determinar los niveles de mercurio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí, así como evaluar el potencial de movilidad del mercurio durante un evento de lluvia y su bioaccesibilidad como indicador indirecto de su biodisponibilidad bajo condiciones gastrointestinales, que en conjunto con un análisis de distribución del mercurio entre los diferentes componentes de suelos y residuos minero metalúrgicos, lleven a la comprensión del comportamiento geoquímico del mercurio en sitios de amalgamación histórica.

3.5. METODOLOGÍA

3.5.1. Muestreo

Se realizó un muestreo dirigido en las zonas donde de acuerdo a mapas históricos se localizaron las Haciendas de Beneficio por amalgamación así como en las instalaciones de antiguas plantas de lixiviación de jales de amalgamación y los residuos generados.

Se estudió un total de 17 áreas de muestreo de las cuales nueve fueron en suelo y ocho en residuos (cinco en El Caballo y tres en Jesús María). Respecto a los suelos, seis correspondieron a suelos de haciendas que representaron una afectación directa de las actividades de amalgamación (SDH-1 a SDH-6) y, tres áreas de suelo externos a las Haciendas para evaluar el impacto indirecto de las actividades metalúrgicas desarrolladas en Cedral (SEH-1 a SEH-3). Por otra parte, en lo referente a los residuos localizados en El Caballo, tres áreas de muestreo fueron jales de amalgamación sin reprocesar (REC-1, REC-2 y REC-3), un área dentro de las piletas de lixiviación (REC-4) y finalmente un área correspondiente a jales de amalgamación reprocesados (REC-5). En el caso de los residuos en Jesús María se seleccionó de igual forma un área dentro de una pileta de lixiviación (RJM-1), uno en la base superior de un montículo de jales reprocesados (RJM-2) y otro en la base inferior del montículo de jales reprocesados (RJM-3). En la Figura 3.19 se muestra la ubicación de cada punto de muestreo.

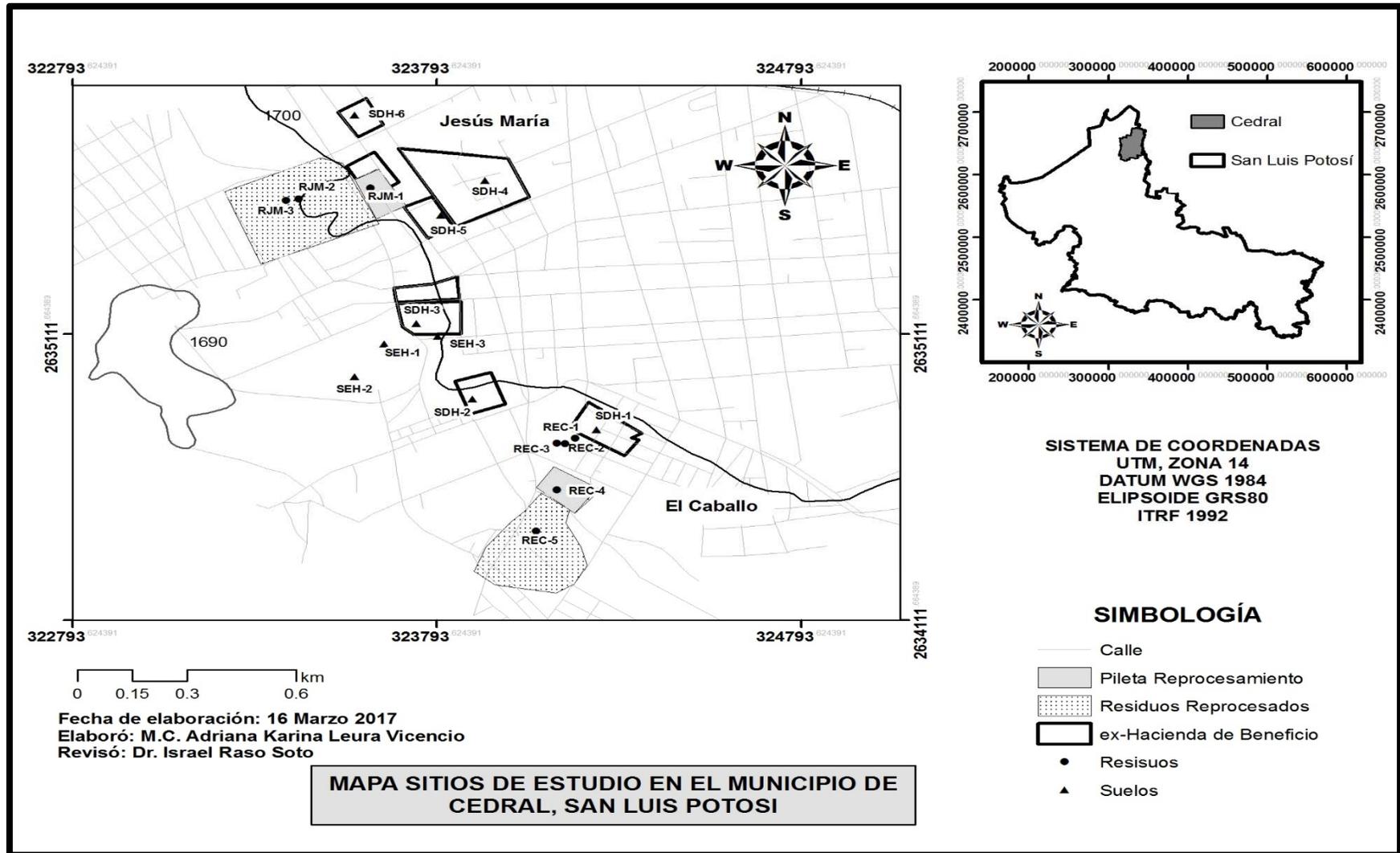


Figura 3. 19. Mapa de localización de puntos de muestreo en la zona de estudio Cedral, San Luis Potosí

En cada zona de muestreo se obtuvieron núcleos de hasta 1 m de profundidad empleando una barra de acero acanalada Pürckhauer. Cada núcleo fue dividido en secciones de 10 cm o más dependiendo de la textura o color del material, generándose un total de 60 muestras de residuos y 48 muestras de suelo. Las muestras correspondieron a un compósito de tres secciones con la misma profundidad de tres diferentes núcleos extraídos dentro de un área de 1 m². De manera paralela en los sitios REC-1, REC-4, REC-5 y SH-2, se recolectó un cuarto núcleo, el cual no fue seccionado a fin de llevar a cabo la caracterización química y mineralógica de residuos y suelos. Estas muestras fueron identificadas como REC-1B, REC-4B, REC-5B y SH-2B.

3.5.2. Pre-tratamiento de muestras

El pre-tratamiento de las muestras se desarrolló de acuerdo a lo especificado en el apartado 2.5.2 del Capítulo II.

3.5.3. Caracterización de residuos y suelos

3.5.3.1. Conductividad eléctrica y pH

La medición de la Conductividad Eléctrica y el pH se llevaron a cabo conforme el procedimiento descrito en el apartado 2.5.3.1 del Capítulo II.

3.5.3.2. Identificación de fases minerales

La identificación de las principales fases minerales se llevó a cabo mediante un análisis de Difracción de Rayos X, de acuerdo al proceso descrito en la sección 2.5.3.2 del Capítulo II y únicamente los puntos de muestreo presentados en la tabla 3.1.

Tabla 3. 1. Puntos de muestreo seleccionados para el análisis de DRX

Muestra	Característica	Muestra	Característica
REC-1	Residuo de amalgamación sin reprocesar en El Caballo	RJM-2	Residuo de amalgamación reprocesado en Jesús María (base superior)
REC-4	Residuo dentro de pileta de lixiviación en El Caballo	SH-2	Suelo de Hacienda
REC-5	Residuo de amalgamación reprocesado en El Caballo	SAH-2	Suelos externo a Hacienda

3.5.3.3. Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica se realizó únicamente en residuos de amalgamación sin reprocesar y en residuo pertenecientes a la piletta de reprocesamiento mediante Microscopía Electrónica de Barrido empleando un microscopio Phillips XL30 equipado con un espectrómetro de rayos X por energía dispersa EDAX DX460 del Instituto de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, empleando el modo de electrones retrodispersos (BSE por sus siglas en inglés) con un voltaje de 20 kV.

3.5.3.4. Contenido de materia orgánica en residuos y suelos

El análisis del contenido de materia orgánica en residuos y suelos se realizó mediante el método de Walkley y Black, el cual se basa en la oxidación del carbono orgánico mediante una dicromato de potasio y ácido sulfúrico de acuerdo a lo establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000 (DOF 2002).

Se pesó 0.5 g de muestra sólida y se colocó en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Se adicionaron 10 mL de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 1N girando el matraz cuidadosamente para que la solución entre en contacto con toda la muestra. Posteriormente se adicionaron 20 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y agitó suavemente durante un minuto y se dejó reposar 30 minutos sobre una base de madera evitando el acero o cemento.

Concluido el tiempo de reposo se adicionaron 200 mL de agua destilada y 5 mL de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4). Finalmente se adicionaron 10 gotas de indicador difenilamina y se tituló la muestra con una solución de sulfato ferroso ($FeSO_4$) 1M gota a gota hasta un punto final verde claro. Se prepararon blancos de reactivos siguiendo el mismo procedimiento pero en ausencia de muestra.

El contenido de materia orgánica se obtuvo mediante los siguientes cálculos:

$$\%C.O. = \left(\frac{B - T}{g} \right) * N * 0.39$$

Donde:

B: Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar el blanco de reactivos (mL)

T: Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar la muestra (mL)

N: Normalidad exacta del sulfato ferroso

g: Peso de la muestra empleada (g)

0.39: Factor de corrección de Humedad

$$\% M. O. = \% C. O. * 1.724$$

Las muestras seleccionadas para el análisis de materia orgánica se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3. 2. Puntos de muestreo seleccionados para el análisis de Materia Orgánica

Muestra	Característica
REC-1	Residuo de amalgamación sin reprocesar en El Caballo
REC-4	Residuo dentro de pileta de lixiviación en El Caballo
REC-5	Residuo de amalgamación reprocesado en El Caballo
SH-2	Suelo de Hacienda

3.5.4. Análisis de mercurio total en residuos y suelos

La determinación de las concentraciones de mercurio total recuperable en las muestras de residuos y suelos precedentes de Cedral se realizó de acuerdo a lo descrito en el apartado 2.5.4 de Capítulo II.

3.5.5. Análisis de mercurio soluble en residuos y suelos

Para la evaluación de la movilidad de mercurio en muestras de residuos y suelo se procedió con lo descrito en el apartado 2.5.5 del Capítulo II, generando un total de 41 muestras de residuos y 18 de suelos.

De manera paralela a la determinación del mercurio soluble se analizó el contenido de iones cloruro y sulfato por cromatografía de iones (Dionex ICS-5000), así como el potencial de óxido-reducción empleando una sonda multiparamétrica (YSI Pro-Plus). Lo anterior se realizó en extractos acuosos de muestras de los sitios REC-1, REC-4, REC-5 y SDH-2 para

la determinación de especies químicas mediante modelamiento termodinámico con el programa MINTEQ 3.1.

3.5.6. Análisis de mercurio bioaccesible en residuos y suelos

Se aplicaron los mismos criterios de agrupación de muestras para la evaluación de la movilidad de acuerdo a lo descrito en el apartado 2.5.6 del Capítulo II, teniendo así un total de 46 muestras de residuos y 23 muestras de suelos.

3.5.7. Distribución de tamaño de partículas en residuos y suelos – contenido de mercurio en función a tamaño de partícula

Para el análisis de la distribución del tamaño de partícula en residuos y suelos de Cedral, se recolectaron muestras superficiales (1-2 cm) dentro de un área de aproximadamente 1 m² correspondientes a un suelo externo a las Haciendas de Beneficio, un suelo en el patio de una antigua Hacienda y un residuo reprocesado.

Las muestras se llevaron a sequedad a temperatura ambiente, se pesaron en una balanza y se les determinó el contenido total de mercurio. Posteriormente cada una de las muestras fueron tamizadas empleando mallas de acero inoxidable con tamaño de partícula > 600 µm, 250 µm, 125 µm, 75 µm, 53 µm y < 53 µm; cada una de las fracciones obtenidas se pesaron. A continuación se determinó el contenido de mercurio en cada una de las fracciones.

3.5.8. Fraccionamiento de mercurio en residuos

El fraccionamiento de mercurio en muestras sólidas se realizó mediante una prueba de extracción química secuencial siguiendo la metodología establecida por Bloom y cols. (2003) y presentada en el apartado 2.5.7 del Capítulo II. Considerando los resultados de mercurio total, soluble y bioaccesible, se eligieron únicamente muestras de residuos (REC-1, REC-4, REC-5, RJM-2 y RJM-3) de aquellas secciones que presentaron las máximas concentraciones, que resultó un total de 20 muestras con sus duplicados.

3.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.6.1. Caracterización de residuos y suelos

3.6.1.1. Conductividad eléctrica y pH

Los resultados de CE en los residuos pertenecientes a El Caballo (Fig. 3.20 A) mostraron que los mayores valores se presentaron en las muestras dentro de la pileta de lixiviación REC-4 (5 140 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y en jales reprocessados REC-5 (8 790 $\mu\text{S}/\text{cm}$). En ambos casos los valores máximos se ubicaron en la sección comprendida entre 0 y 10 cm de profundidad, a partir de la cual se observó una importante disminución hasta 1 499 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 1 146 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente, permaneciendo sin cambios importantes a lo largo del perfil. Mientras que en las áreas REC-1, REC-2 y REC-3 correspondientes a jales de amalgamación la CE se presentó en un rango entre 1 252 y 2 837 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y solo la muestra REC-2 presentó un ligero incremento de CE en la sección de 60-80 cm de profundidad.

Respecto a la zona de Jesús María (Fig. 3.20 B) la mayor CE se encontró en un residuo procedente de la pileta de lixiviación RJM-1 con un máximo de 5 960 $\mu\text{S}/\text{cm}$ entre 30 y 40 cm de profundidad, a partir de la cual se observó una disminución alcanzando 4 620 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la zona más profunda. En el caso de RJM-2 y RJM-3 la CE se determinó en un rango entre 1 118 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 3 520 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con tendencia a incrementarse en las secciones más profundas.

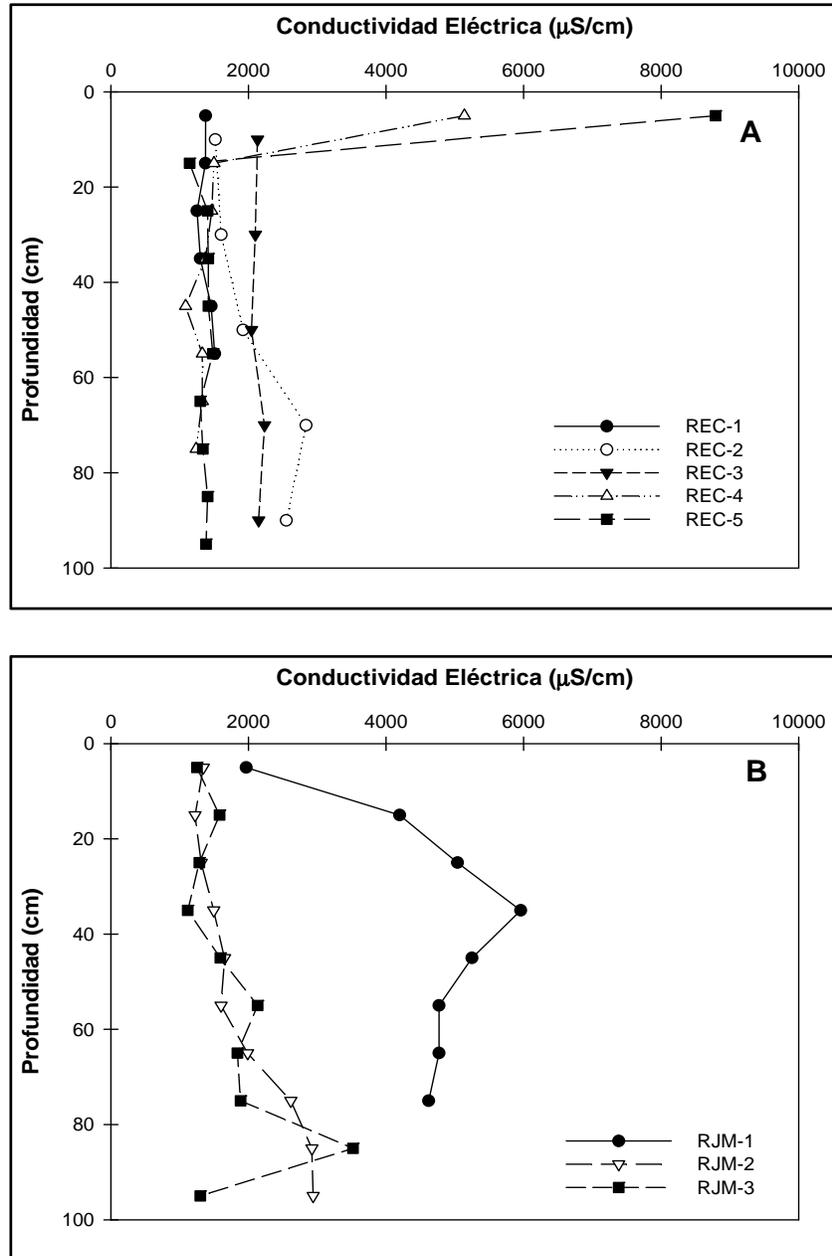


Figura 3. 20. Conductividad eléctrica en residuos de amalgamación y reprocesamiento en (A) El Caballo y (B) Jesús María en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. R: Residuo; EC: El Caballo; JM: Jesús María

Como se pudo observar las mayores CE se registraron en las piletas de lixiviación y jales reprocesados tanto en El Caballo como en Jesús María, lo cual puede ser asociado a la adición de sales durante el reprocesamiento, ya que el uso de tiosulfato de calcio (CaS_2O_3) da origen a la formación especies iónicas como Ca^{2+} y SO_4^{2-} por la oxidación del tiosulfato, además de

compuestos iónicos de tiosulfato con plata, mercurio o cobre como MeS_2O_3^- , $\text{Me}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, $\text{Me}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, donde Me puede ser Ag, Hg o Cu. El cobre se adicionaba como un catalizador de las reacciones (Gudkov y cols. 2010; Yiqui y cols. 2011).

Otras especies que contribuyen en los valores de CE son el carbonato y bicarbonato como consecuencia de la disolución de roca caliza o silicatos presentes en los residuos reprocesados.

La baja variación en función a la profundidad observada en la mayoría de los perfiles obtenidos puede estar relacionada con las características de los residuos, es decir, que al presentar una textura fina el área superficial se incrementa contribuyendo a una mayor solubilización de sulfatos y carbonatos principalmente (Lottermoser 2007), por lo que la lixiviación de iones a zonas profundas durante eventos de lluvia se puede ver favorecido.

Otra posibilidad es que la variación se puede deber a una homogenización en la composición de los residuos durante el mezclado en los procesos a los cuales fueron sometidos. En el caso del residuo RJM-3, el incremento de la CE en la zona más profunda se debe a que esta zona de muestreo representa la interfase residuo-suelo, por lo que podría considerarse una zona de acumulación de sales en el residuo o bien un aporte de los iones presentes en el suelo, lo cuales se caracterizan por presentar un elevado contenido de yeso.

Por otra parte, la presencia de eflorecencias en las paredes de las piletas tal como se mostró en la Figura 3.14 B, evidenció la migración y concentración de sales hacia zonas superficiales por efecto de la evaporación, lo cual explica los altos valores de CE superficiales principalmente en REC-4, por lo que no se descarta que éste proceso sea responsable del comportamiento de la CE en el residuo reprocesado de El Caballo REC-5 y el residuo dentro de la pileta de Jesús María RJM-1.

En el caso de los suelos externos a las Haciendas de Beneficio, los valores de CE variaron entre 1 329 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 5 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Fig. 3.21 A), siendo superiores las lecturas en SEH-3 localizado de acuerdo a la Fig. 3.17 en el límite de una Hacienda de Beneficio. En cuanto a los suelos muestreados en las áreas donde se localizaron los patios de las antiguas Haciendas de Beneficio (Fig. 3.21 B), la CE no presentó diferencias importantes respecto a los suelos externos a las Haciendas, ya que se obtuvieron valores entre 1 471 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 5 660 $\mu\text{S}/\text{cm}$,

siendo superiores en SDH-2. Los valores de CE de manera general se pueden asociar al suelo Xerosol gypstico predominante en la zona de estudio y que se constituye principalmente de sulfatos. De acuerdo con la Base Referencial Mundial del recurso Suelo es posible la presencia de carbonatos en este tipo de suelos, que al igual que los sulfatos tienen un efecto sobre los valores de la CE (INEGI 1972; IUSS 2007).

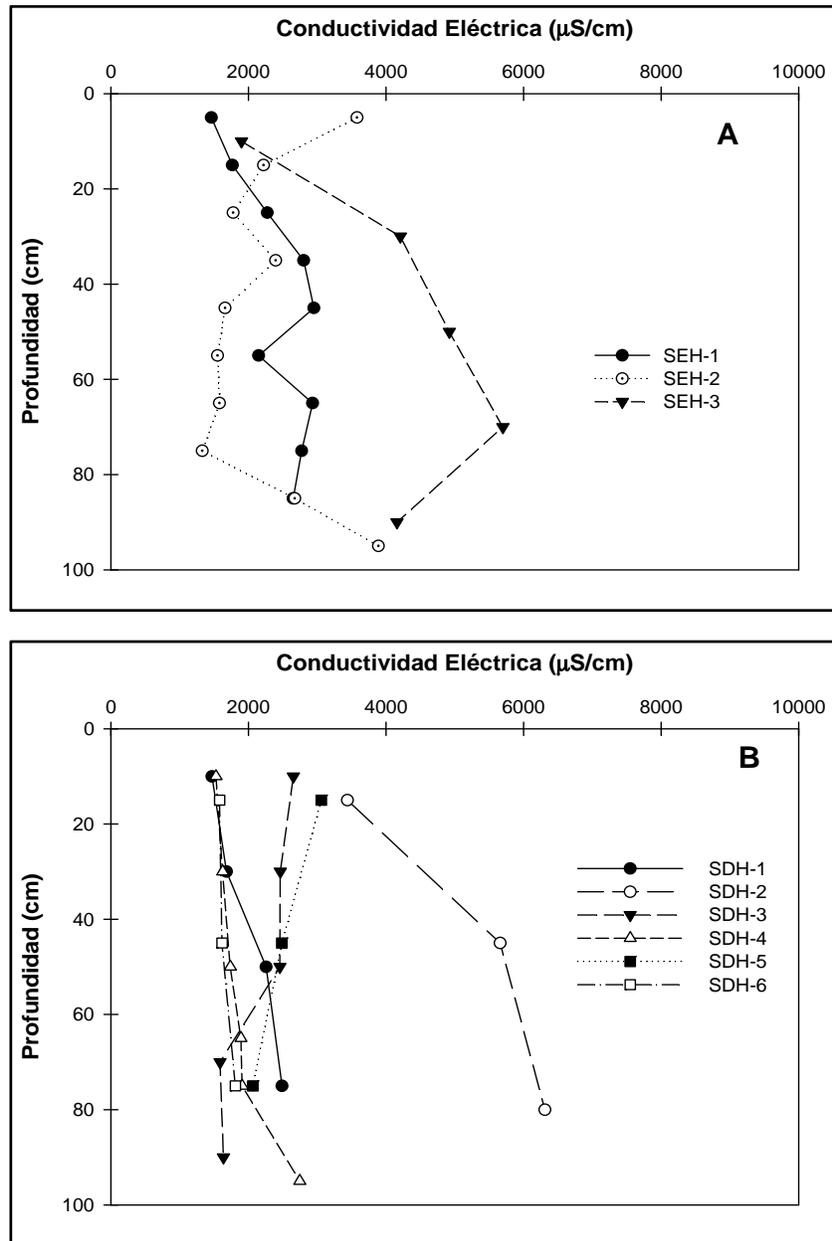


Figura 3. 21. Conductividad eléctrica en (A) Suelos dentro de Haciendas de Beneficio y, (B) Suelos externos a Haciendas de Beneficio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. S: Suelo; EH: Externo a Hacienda; DH: Dentro de Hacienda

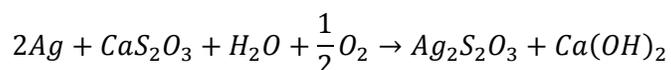
Las variaciones de CE en función a la profundidad fueron más evidentes en los suelos externos a las Haciendas de Beneficio (Fig. 3.21 A). Esto puede deberse a que los suelos representan sistemas complejos donde la distribución de sus componentes, entre ellos las sales o iones, es heterogénea, mientras que en los suelos dentro de lo que fueron las haciendas de beneficio, posiblemente durante actividades de operación de las haciendas o posteriormente con la construcción de nuevas viviendas, comercios y centros de esparcimiento sobre estos espacios, se pudo generar una alteración por mezcla del suelo o adición de materiales ajenos al suelo..

Respecto a la determinación de pH en residuos de amalgamación y reprocesamiento en El Caballo se obtuvieron valores entre 6.1 y 7.9 (Fig. 3.22 A), mientras que en Jesús María los pH variaron entre 5.7 y 7.9 (Fig. 3.22 B).

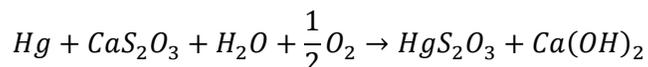
El pH en los residuos de amalgamación depende en gran medida de las características del yacimiento del cual se extraía la plata. En el caso del mineral beneficiado en Cedral este procedía principalmente de Real de Catorce donde la calcita es uno de los principales minerales de ganga, que como mineral dominante determina condiciones de pH entre 6.3 y 10.3.

Posteriormente, durante el proceso de lixiviación de jales de amalgamación posiblemente se favoreció el desplazamiento del equilibrio del bicarbonato hacia la formación del ácido carbónico, por lo que el pH determinado en este tipo de residuos resulta ligeramente más ácido que los residuos de amalgamación sin reprocesar. Sin embargo de acuerdo a las ecuaciones 3.1 y 3.2, es posible la formación de hidróxido de calcio en la solución que puede favorecer condiciones más alcalinas (Ogura 2003).

Ecuación 3.1:



Ecuación 3.2:



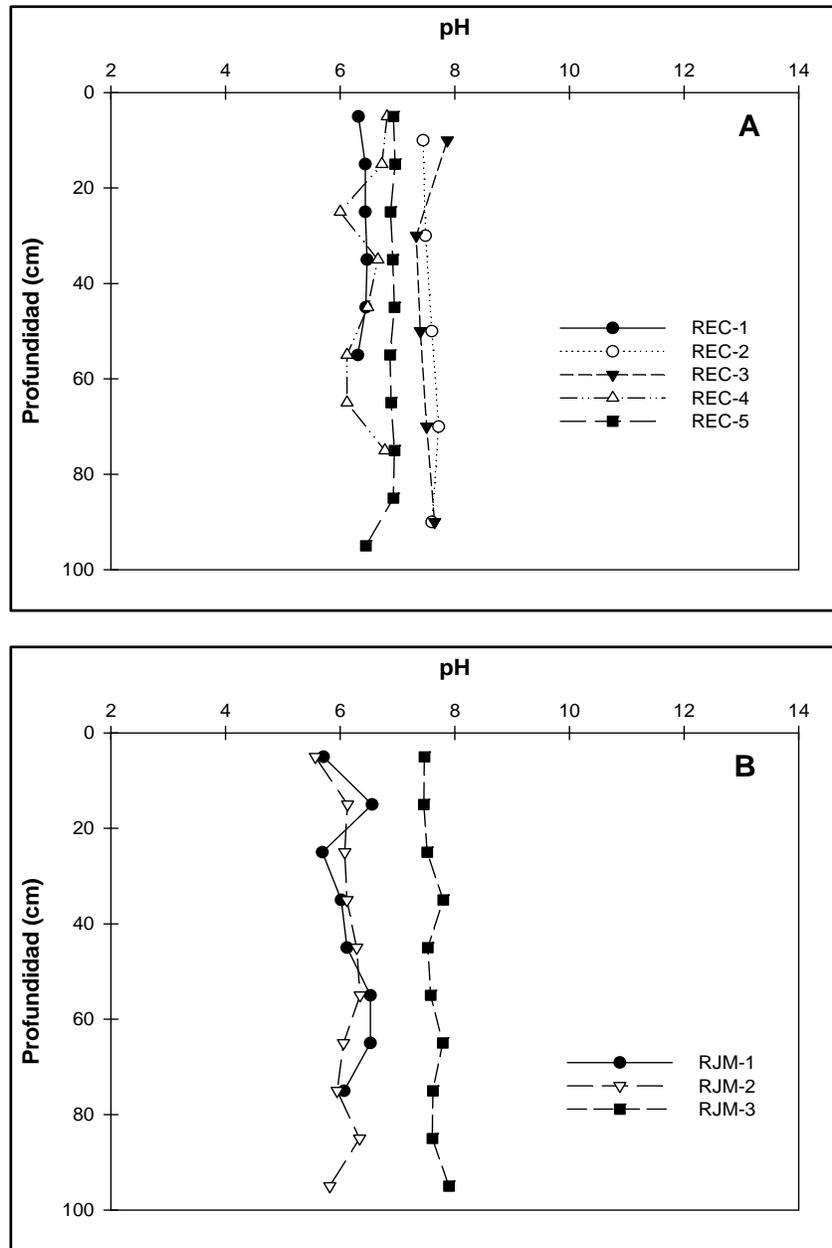


Figura 3. 22. Conductividad eléctrica en residuos de amalgamación y reprocesamiento en (A) El Caballo y, (B) Jesús María en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. R: Residuo; EC: El Caballo; JM: Jesús María

Respecto a los suelos de Cedral se obtuvieron valores de pH ligeramente superiores a los determinados en los residuos, encontrándose en los suelos externos a las Haciendas valores de pH entre 7.3 y 8.6, mientras que en suelos dentro de las antiguas Haciendas de Beneficio el pH se presentó en un rango entre 7.2 y 8.3 (Fig. 3.23), resultados que pueden asociarse a

la presencia de carbonatos de calcio como otro componente principal de los suelos de Cedral (IUSS 2007).

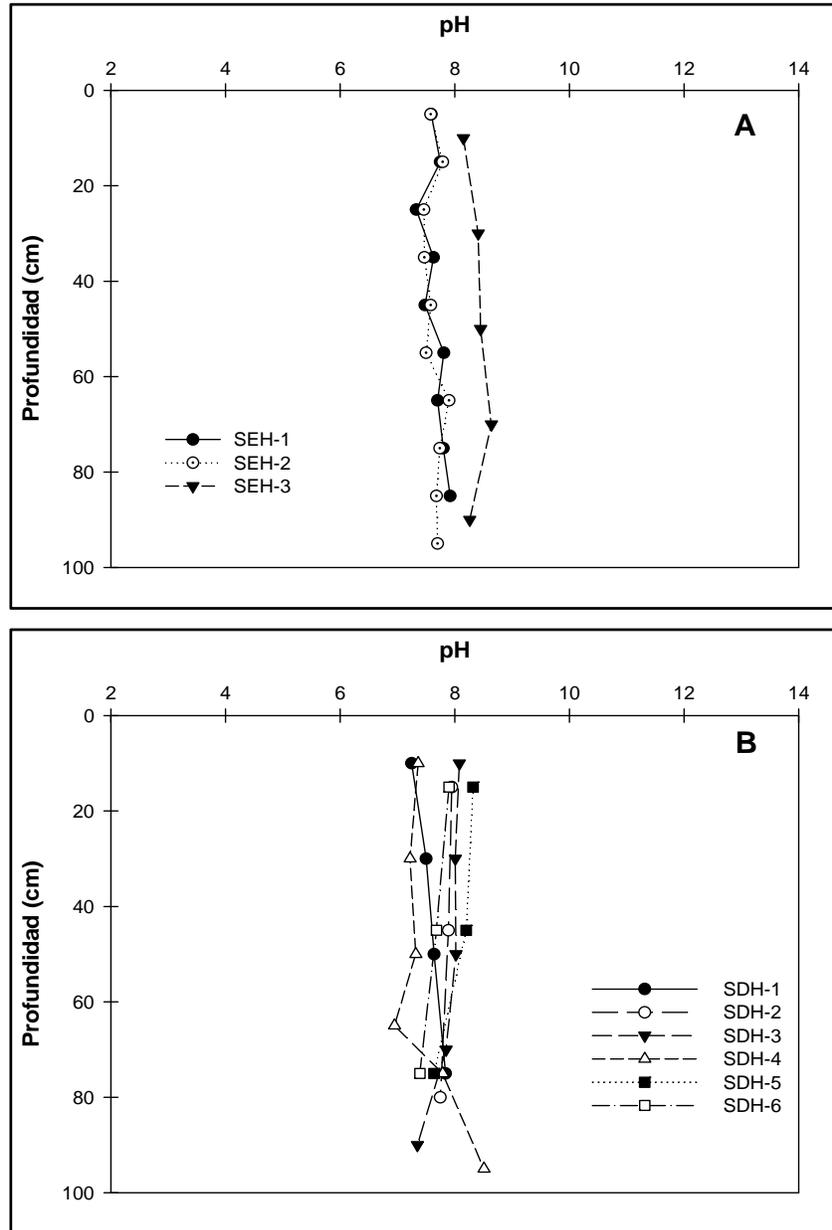


Figura 3. 23. Valores de pH en suelos no afectados (A) y suelos afectados (B) por las actividades de amalgamación en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.

3.6.1.2. Identificación de fases minerales

El análisis de caracterización mineralógica mediante DRX se realizó en una muestra representativa de residuo de amalgamación sin reprocesar (REC-1), de residuo dentro de pileta (REC-4), de residuos reprocesados (REC-5, RJM-2 y RJM-3), así como de suelos

externos a las Haciendas de Beneficio (SEH-2) y suelo dentro de Haciendas (SDH-2). Los difractogramas obtenidos en cada muestra analizada se presentan en las Figuras 3.24 a 3.28.

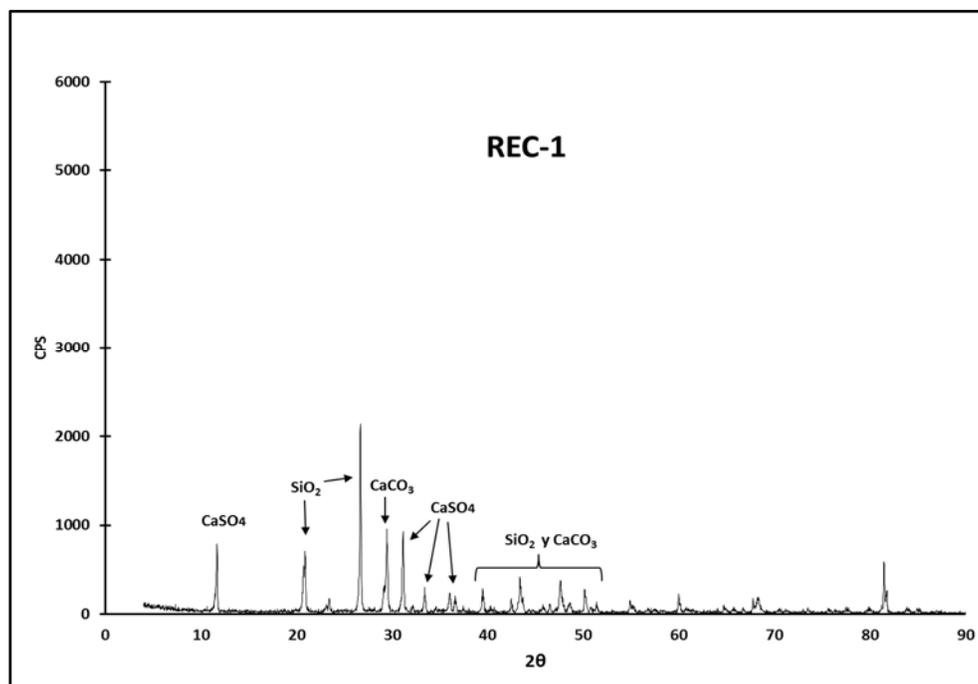


Figura 3. 24. Difractogramas de residuos de amalgamación sin reprocesar en El Caballo, municipio de Cedral, San Luis Potosí.

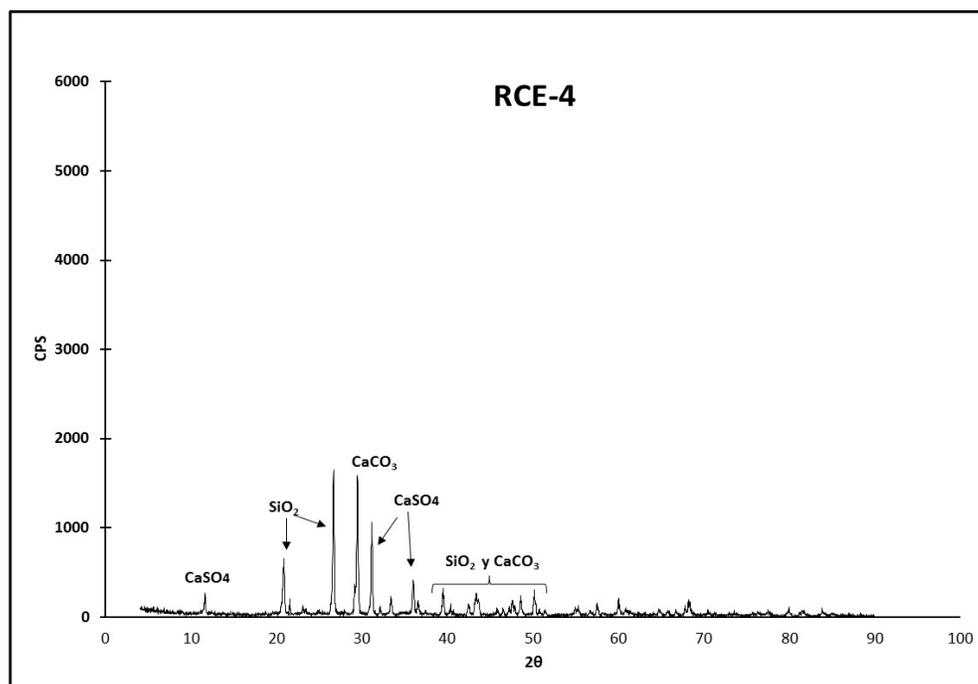


Figura 3. 25. Difractogramas de residuos dentro de pileta de lixiviación en El Caballo, municipio de Cedral, San Luis Potosí.

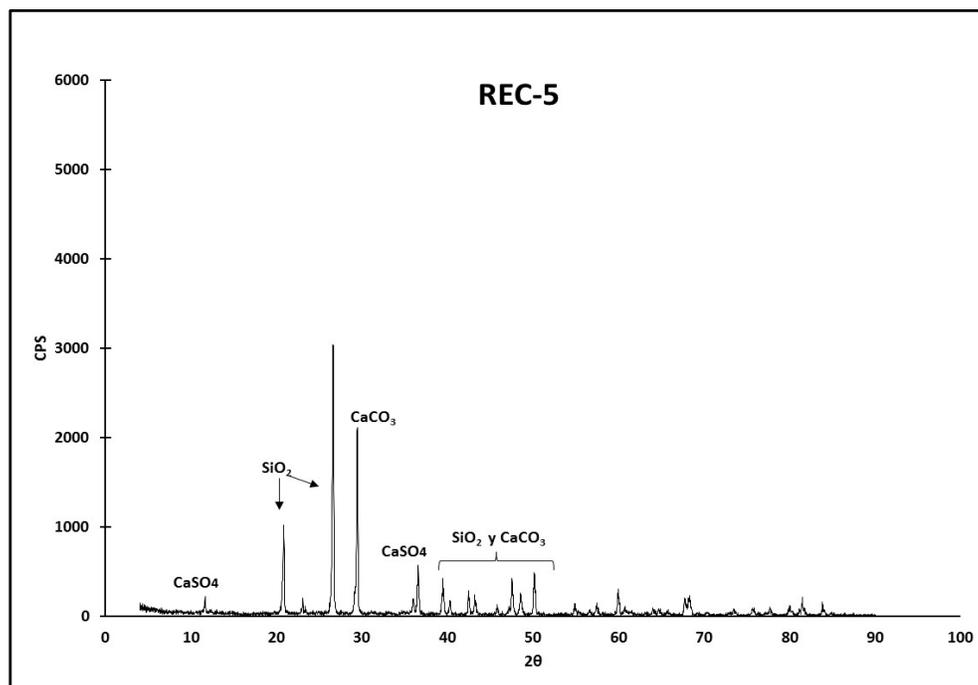


Figura 3. 26. Difractogramas de residuos de amalgamación reprocesados en El Caballo, municipio de Cedral, San Luis Potosí.

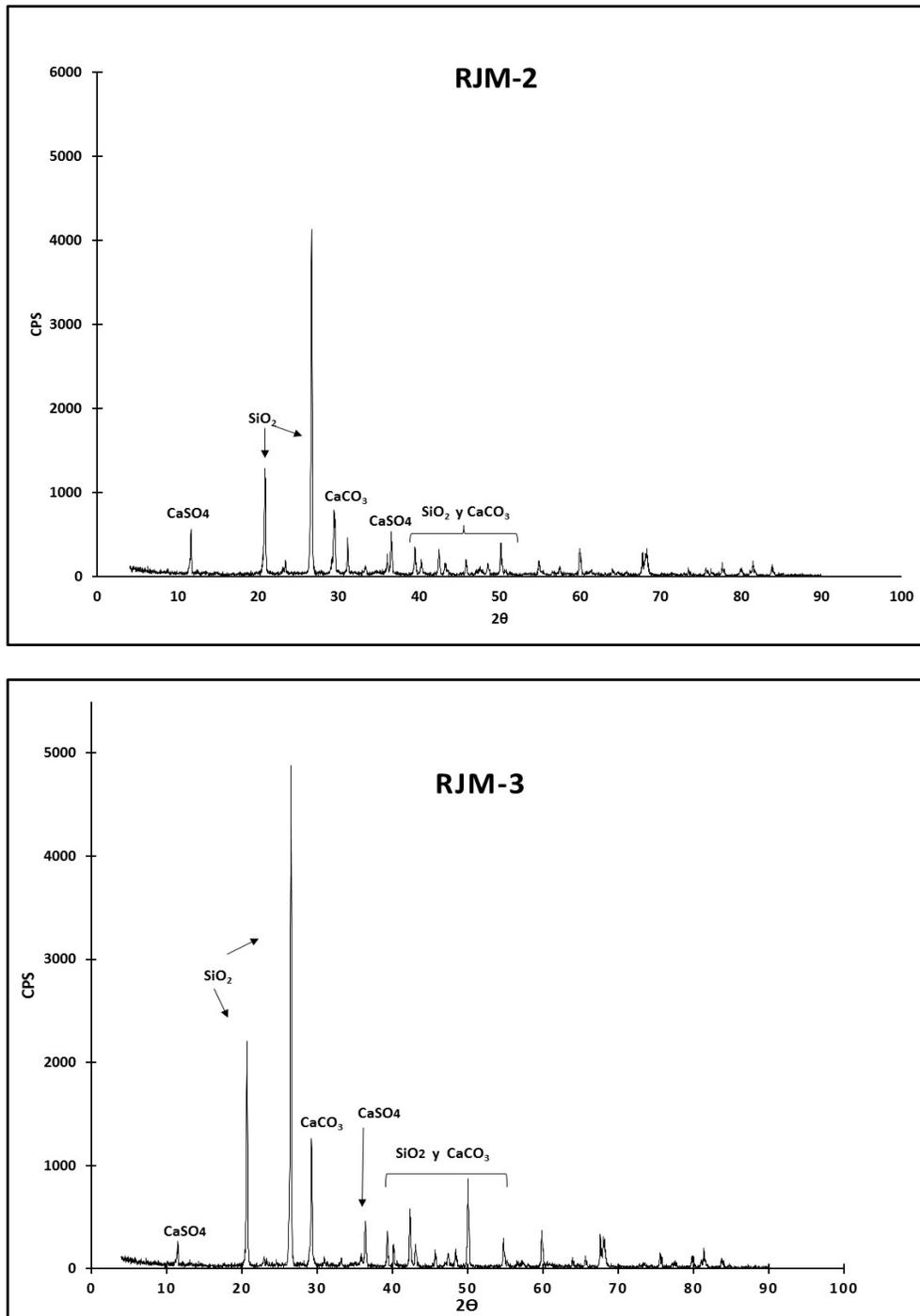


Figura 3. 27. Difractogramas de residuos de amalgamación reprocesados en Jesús María, municipio de Cedral, San Luis Potosí.

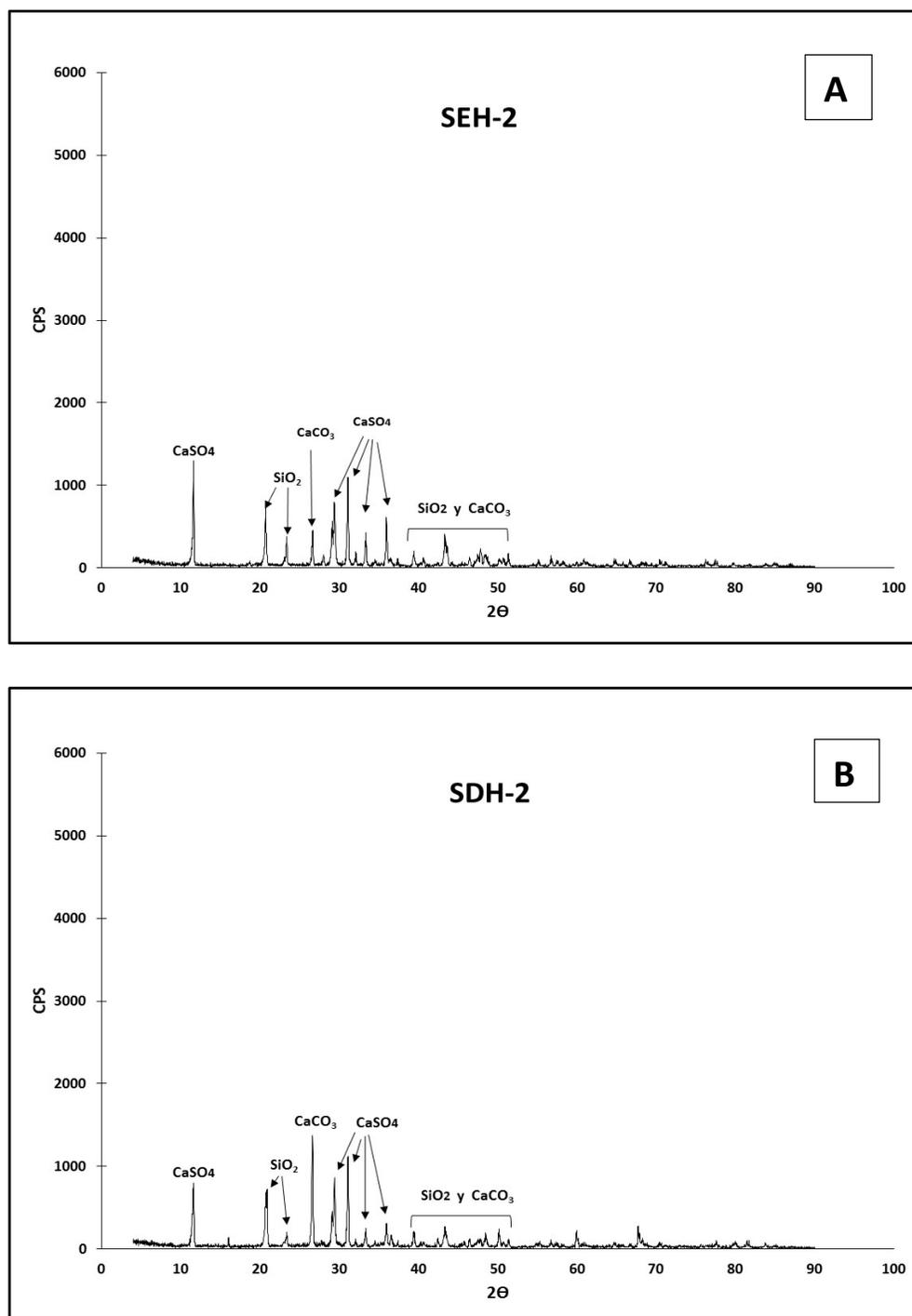


Figura 3. 28. Difractogramas de (A) Suelos externos a Haciendas de Beneficio y (B) Suelos dentro de Haciendas de Beneficio en El Caballo, municipio de Cedral, San Luis Potosí.

El análisis por DRX mostró que las principales fases minerales en residuos no reprocesados (REC-1), de acuerdo a su abundancia fueron el cuarzo (SiO_2), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y calcita (CaCO_3), mientras que en residuos procedentes de la pileta de reprocesamiento (REC-4) y residuos reprocesados (REC-5, RJM-2 y RJM-3), los mismos minerales fueron determinados, sin embargo la calcita fue más abundante que el yeso. Estos resultados concuerdan con la composición mineralógica del mineral beneficiado en Cedral, en el cual tanto el cuarzo como la calcita representaban a los principales minerales de ganga (SEMIP 1992).

Por otra parte la abundancia de yeso en REC-1 indica que ésta muestra corresponde a una mezcla de residuo no reprocesado y suelo, dado que el yeso estaría asociado con la característica petrogipsica del suelo del sitio, tal como se pudo apreciar en la muestra SEH-2. En el caso del suelo SDH-2 la abundancia de cuarzo, indica la mezcla de suelo y residuo, como efecto de las actividades de beneficio del mineral.

Tabla 3. 3. Abundancia relativa de fases minerales mayores en residuos y suelos en Cedral, San Luis Potosí.

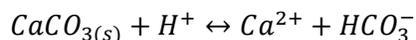
Área de muestreo	Característica	Fases Minerales Mayores		
		SiO_2	CaCO_3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
REC-1	Residuo de amalgamación	++++	++	+++
REC-4	Residuo pileta de lixiviación	++++	+++	++
REC-5	Residuo reprocesado	++++	+++	+
RJM-2 y RJM-3	Residuo reprocesado	++++	++	++
SEH-2	Suelo no afectado directamente	+	+++	++++
SDH-2	Suelo afectado directamente	++++	++	+++

+ Abundancia baja; ++ Abundancia media; +++ Abundancia alta

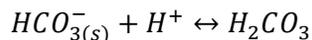
La presencia y abundancia de cuarzo y calcita en residuos de Cedral pueden ser la causa de los valores de pH determinados anteriormente, ya que estos minerales presentan una característica buffer. Ésta capacidad en el caso de la calcita ocurre en un rango de pH

cercanos a la neutralidad entre 6.5 y 7.5 tanto en sistemas abiertos como cerrados; esto conforme con las ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5.:

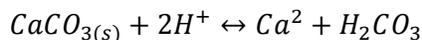
Ecuación 3.3:



Ecuación 3.4:



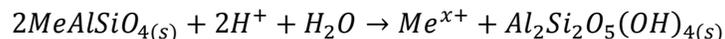
Ecuación 3.5:



La formación de bicarbonato y ácido carbónico a partir de la disolución de la calcita, se requiere el consumo de protones del medio generando así un incremento en los valores de pH. En caso de presentarse condiciones ligeramente ácidas en el medio los silicatos al igual que los carbonatos regularían el pH de igual forma por el consumo de protones, generando la producción de cationes disueltos y la formación de minerales secundarios de acuerdo a las ecuaciones 3.6 y 3.7 expuestas por Lottermoser (2007).

Ecuación 3.6:

Dilución completa:



Ecuación 3.7:

Alteración de fase mineral:



Como se puede apreciar en las reacciones anteriores, existe la formación de especies cargadas positiva y negativamente, las cuales tienen un efecto en la medición de la conductividad eléctrica, al igual que los sulfatos presentes en los suelos gypsicos característicos del sitio de estudio.

3.6.1.3. Contenido de materia orgánica en residuos y suelos

Los resultados obtenidos evidenciaron que las muestras de suelo presentaron el mayor contenido de materia orgánica con un 6.7 % considerado como muy alto, lo cual era de esperar debido al desarrollo de vegetación. En segundo lugar se encontraron los residuos de amalgamación sin reprocesar con un 3.6 % de materia orgánica. Estos residuos se

recolectaron dentro de una zona donde se observó un desarrollo importante de vegetación, por lo que posiblemente la materia orgánica determinada corresponda a un aporte de los suelos considerando que para la construcción de viviendas y comercios, pudieron ser removidos de su posición original dando lugar a una mezcla residuo-suelo, lo cual fue evidenciado en la identificación de las fases minerales.

En el caso de los jales reprocesados el contenido de materia orgánica se consideró medio con un valor de 3.0 % ya que como se apreció en la Figura 3.15, en este tipo de residuos existe el desarrollo de vegetación como matorrales y, finalmente los residuos procedentes de una pileta de lixiviación con un muy bajo contenido de materia orgánica de 0.4 %.

3.6.2. Análisis de mercurio total en residuos y suelos

La concentración de mercurio en las muestras de residuos de El Caballo se determinó en un rango entre 24 mg/kg y 584 mg/kg, mientras que en Jesús María se obtuvo un mínimo de 18 mg/kg y un máximo de 466 mg/kg. Estos resultados se encuentran dentro de lo reportado por Lacerda y Salomons (1999) en residuos de amalgamación con concentraciones entre < 0.5 mg/kg y 4 900 mg/kg. De igual forma coincidieron con las concentraciones determinadas en jales de amalgamación histórica localizados en el estado de Zacatecas con valores entre < 0.08 mg/kg y 264 mg/kg (Ogura 2003).

De acuerdo a la Figura 3.29A se presentaron notables diferencias entre las áreas de muestreo en El Caballo, las cuales se asocian a los procesos metalúrgicos a partir de los cuales fueron generados. De manera general los mayores niveles de mercurio se identificaron en residuos de amalgamación sin reprocesar (REC-1, 276 mg/kg – 584 mg/kg), seguido de los residuos de una de las piletas de lixiviación (REC-4, 148 mg/kg – 484 mg/kg) y finalmente los residuos reprocesados (REC-5, 30 mg/kg - 109 mg/kg). Éstos resultados demuestran que el reprocesamiento de los residuos de amalgamación mediante una lixiviación con tiosulfato de calcio favorece la disminución en el contenido de mercurio, sin embargo no es capaz de remover la totalidad del elemento presente. De acuerdo con Ogura y cols. (2003), este proceso de lixiviación presenta una eficiencia de recuperación del 72%.

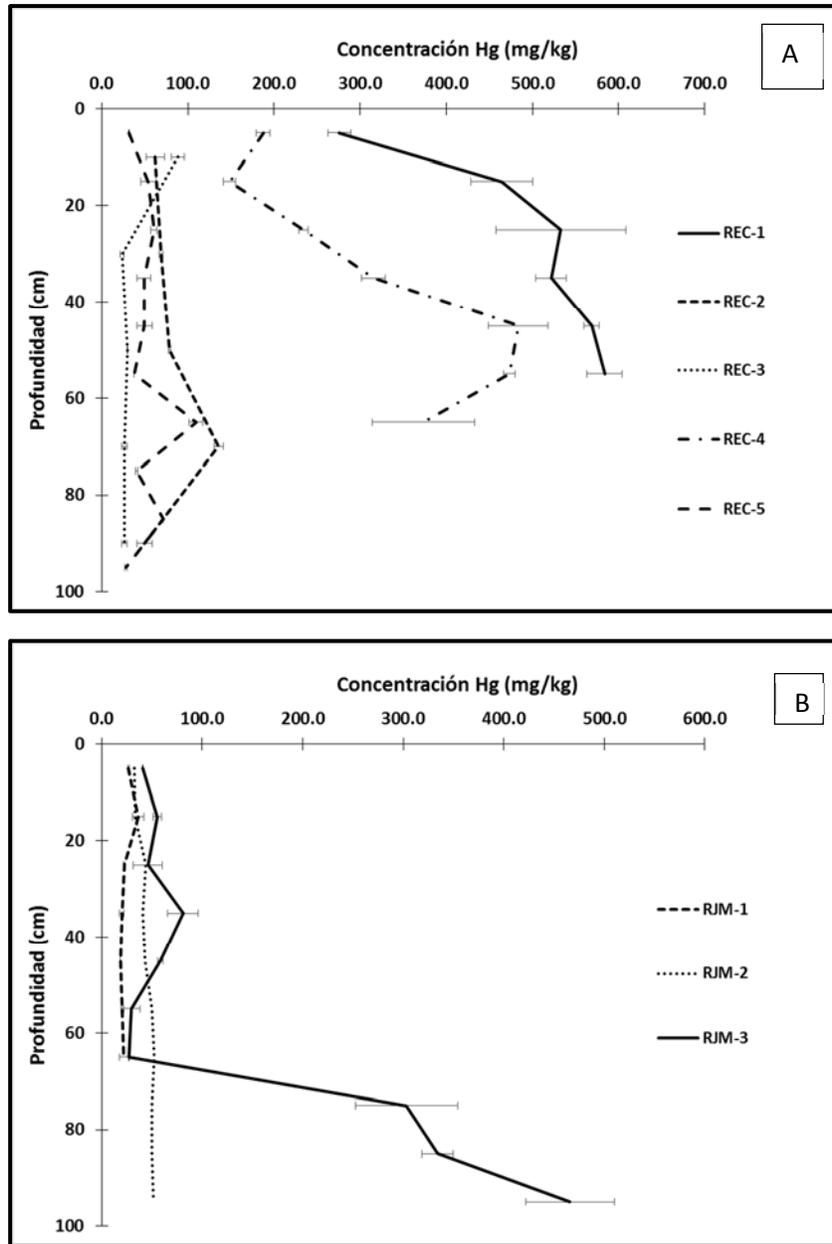


Figura 3. 29. Concentración total de mercurio (mg/kg) en residuos de amalgamación y reprocesamiento en (A) El Caballo y (B) Jesús María en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. R: Residuo; EC: El Caballo; JM: Jesús María

En relación a las variaciones de mercurio total en función a la profundidad se observó que en las muestras pertenecientes a un residuo de amalgamación sin reprocesar REC-1 y el procedente de la pileta de lixiviación REC-4 en El Caballo, la concentración de mercurio incrementó de 276 mg/kg y 187 mg/kg en los primeros 10 cm de profundidad hasta 584 mg/kg en la sección de 50 a 60 cm y a 484 mg/kg entre 40 y 50 cm respectivamente. Las

bajas concentraciones de mercurio en la superficie de estos sitios en comparación con las secciones de mayor profundidad se asocian a la emisión de vapores de mercurio elemental, considerando que los jales de amalgamación representan una fuente importante de mercurio elemental al ser éste el principal constituyente en el proceso de beneficio (Lacerda 1997). El grado de emisión de vapores de mercurio elemental depende de diversos factores climáticos como la temperatura, la radiación solar, la precipitación y evaporación (Song y Van Heyst 2005; Moore y Castro 2012). Se ha reportado que con el incremento de las temperaturas en el verano, las emisiones de vapor de mercurio elemental a la atmósfera aumentan, al igual que durante las horas del día en las cuales se intensifica la radiación solar ya que principalmente la radiación UV, induce procesos de fotorreducción de Hg^{2+} presente en el medio a Hg^0 , y aunado a lo anterior la precipitación solubiliza especies de Hg^{2+} las cuales al evaporarse el agua y mediante un transporte de masas migra hacia la superficie, donde pueden llevarse a cabo los procesos antes descritos (Navarro 2008).

Por otra parte las áreas de estudio REC-2 y REC-5 en El Caballo presentaron picos de incremento en la concentración en las secciones de 60 a 80 cm y 60 a 70 cm de profundidad alcanzando valores de 136 mg/kg y 109 mg/kg respectivamente. De igual forma en RJM-3 se observó un primer incremento en la concentración de mercurio entre 30 y 40 cm de profundidad alcanzando 80 mg/kg en los siguientes, mientras que el segundo incremento se observó entre 70 y 80 cm de profundidad con 303 mg/kg alcanzando concentraciones hasta 465.8 mg/kg en la mayor profundidad. En las muestras procedentes de RJM-1 y RJM-2 no se observaron variaciones importantes en la concentración de mercurio respecto a la profundidad.

La uniformidad relativa en la distribución del mercurio en los residuos reprocessados pudo ser ocasionada por la homogenización en el tamaño de partícula de los residuos durante el reprocessamiento, ya que un tamaño de partícula fina enriquecida con mercurio puede distribuirse con mayor facilidad a lo largo del perfil a diferencia de partículas de granulometría gruesa, como la encontrada en jales de amalgamación y pileta de reprocessamiento. En el caso del incremento de las concentraciones de mercurio en zonas profundas en RJM-3 se puede relacionar con las características particulares del punto de

muestreo ya que correspondió a la base inferior del montículo de jales reprocesados y que representa una interface residuo-suelo.

A continuación la Figura 3.30 muestra los resultados obtenidos en suelos externos a las Haciendas de Beneficio y suelos de las antiguas Haciendas.

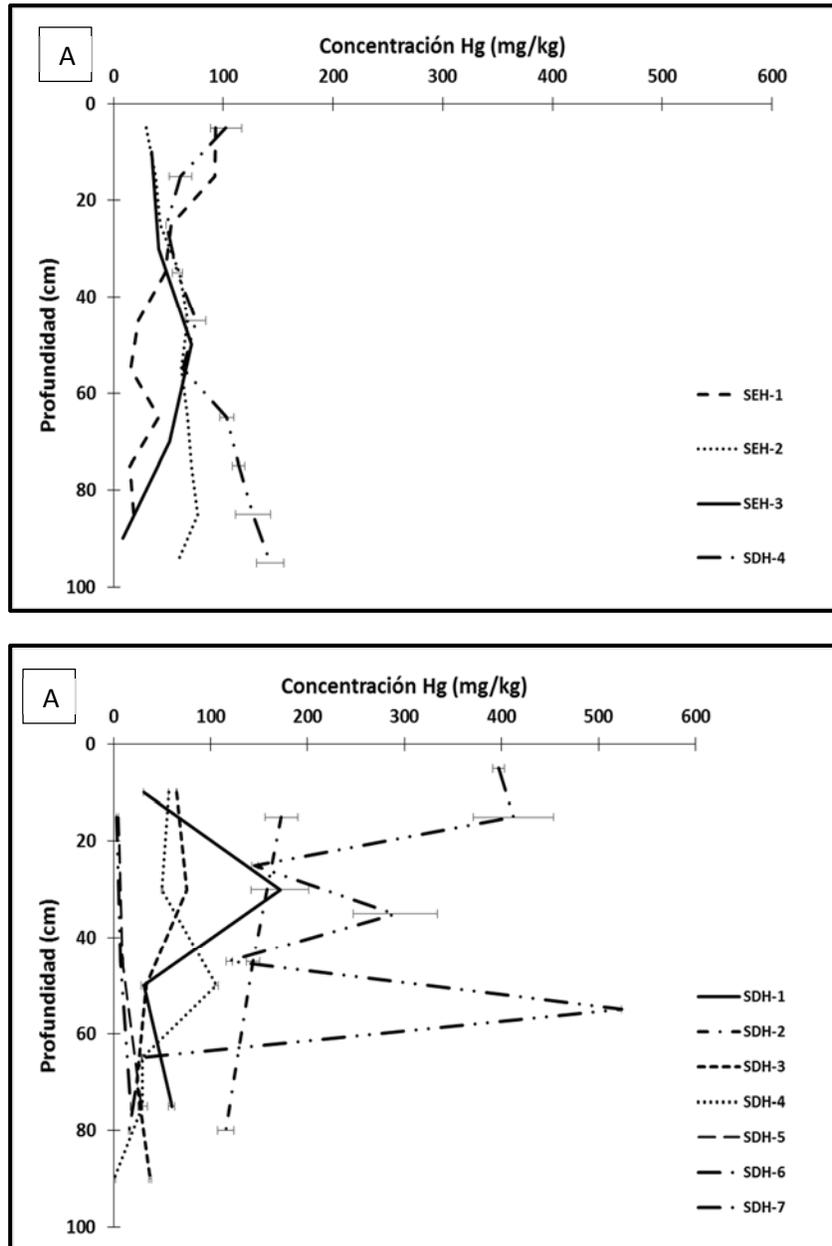


Figura 3. 30. Concentración total de mercurio (mg/kg) en (A) Suelos externos a Haciendas de Beneficio y, (B) Suelos de Haciendas de Beneficio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. S: Suelo; EH: Externo a Hacienda; DH: Dentro de Hacienda.

Las concentraciones de mercurio en los suelos externos a las antiguas instalaciones de las Haciendas de Beneficio se determinaron entre 8 mg/kg y 93 mg/kg, mientras que en los suelos dentro de las Haciendas los valores variaron entre 3 mg/kg y 173 mg/kg. Con estos resultados el 79 % de las muestras de suelos superaron los niveles máximos de mercurio en suelo de uso agrícola, residencial y/o comercial de 23 mg/kg establecidos por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (DOF 2007) y la USEPA (2014), y queda de manifiesto el impacto en la superficie de los suelos y hasta en 1.0 m de profundidad, a consecuencia de las actividades metalúrgicas desarrolladas en Cedral, ya que de acuerdo a un estudio realizado por Chiprés y cols. (2008), las concentraciones de fondo de mercurio en suelos de Cedral varían entre 0.39 mg/kg y 0.83 mg/kg.

En el caso del mercurio determinado en suelo externo a las Haciendas puede ser un efecto de la dispersión por arrastre hídrico o eólico de partículas enriquecidas con mercurio provenientes de áreas impactadas así como de los residuos reprocesados abandonados en Cedral (Navarro 2008, Santos-Francés y cols. 2011), mientras que en suelos provenientes de las Haciendas la afectación está relacionada con el contacto directo del suelo con el mercurio elemental durante el proceso de Patio o amalgamación.

Estudios realizados en suelos afectados por amalgamación histórica y moderna reportaron concentraciones de mercurio entre 0.13 mg/kg y 542 mg/kg. El grado de afectación en los suelos depende en gran medida de la capacidad de producción de las Haciendas de Beneficio así como del tiempo y el modo de operación.

La distribución de la concentración de mercurio en los perfiles de suelos presentó diversos patrones, como fue la presencia de picos máximos de concentración en SEH-3 (40 – 60 cm, 71 mg/kg), SDH-1 (20 – 40 cm, 172 mg/kg) y SDH-4 (40 – 60 cm, 106 mg/kg); un segundo patrón observado en suelos fue el incremento paulatino de la concentración de mercurio hacia secciones con mayor profundidad como lo presentado por SEH-2, SDH-5 y SDH-6; y finalmente una disminución respecto a la profundidad presentado en SEH-1, SEH-3, SDH-2 y SDH-3.

La heterogeneidad en la distribución del mercurio presentada en los suelos, principalmente en los pertenecientes a los recolectados dentro de las antiguas instalaciones de las Haciendas, puede ser asociada a las actividades de excavación, relleno y/o mezclado durante la urbanización de Cedral posterior a las actividades de amalgamación, ya que con ello se tiene lugar a procesos de redistribución, homogenización y dilución de los elementos naturales y de origen antropogénico presente en suelos (Meuser 2010). Aunado a ello la distribución de mercurio a lo largo del perfil está regulada por factores que incluyen la especiación química, las propiedades físicas y químicas del suelo, así como los eventos de precipitación y evaporación (Navarro 2008).

Algunos autores refieren que la adición de pequeñas cantidades de agua en suelos secos, sin la necesidad de alcanzar la saturación, pueden favorecer la liberación de vapor de mercurio a la atmósfera, debido al desplazamiento de dichos vapores por efecto del agua infiltrada en los poros del suelo (Schlüter 2000; Nacht y Gustin 2004, Liang y cols. 2014). Respecto al efecto de la evaporación en la distribución del mercurio se relaciona con el flujo de masa hacia la superficie una vez que el agua comienza a evaporarse.

3.6.3. Análisis de mercurio soluble en residuos y suelos

Las concentraciones de mercurio soluble en las muestras de residuos fueron significativamente inferiores a las concentraciones totales, las cuales se determinaron entre ND (< 0.004 mg/kg; 0.2 μ g/L) y 0.32 mg/kg en el área de El Caballo (16 μ g/L en extracto PECT) y entre 0.03 mg/kg (1.5 μ g/L extracto PECT) y 0.12 mg/kg (6 μ g/L extracto PECT) en Jesús María, representando únicamente entre el 0.01 % y 0.54 % del total de mercurio determinado, no existiendo relación proporcional entre la concentración de mercurio total y la concentración de mercurio soluble. Estos resultados coinciden con la fracción soluble determinada en muestras de jales reprocessados en Cedral por Morton-Bermea y cols. (2015) donde se obtuvieron porcentajes de mercurio soluble entre 0.01 % y 0.68 % del mercurio total. Las concentraciones de mercurio soluble indican que durante un evento de lluvia en Cedral, sólo se presentaría el transporte en solución de una baja fracción del mercurio total.

Las diferencias en las concentraciones de mercurio soluble entre las áreas de muestreo de residuos de El Caballo y de Jesús María se presentan en la Figura 3.31.

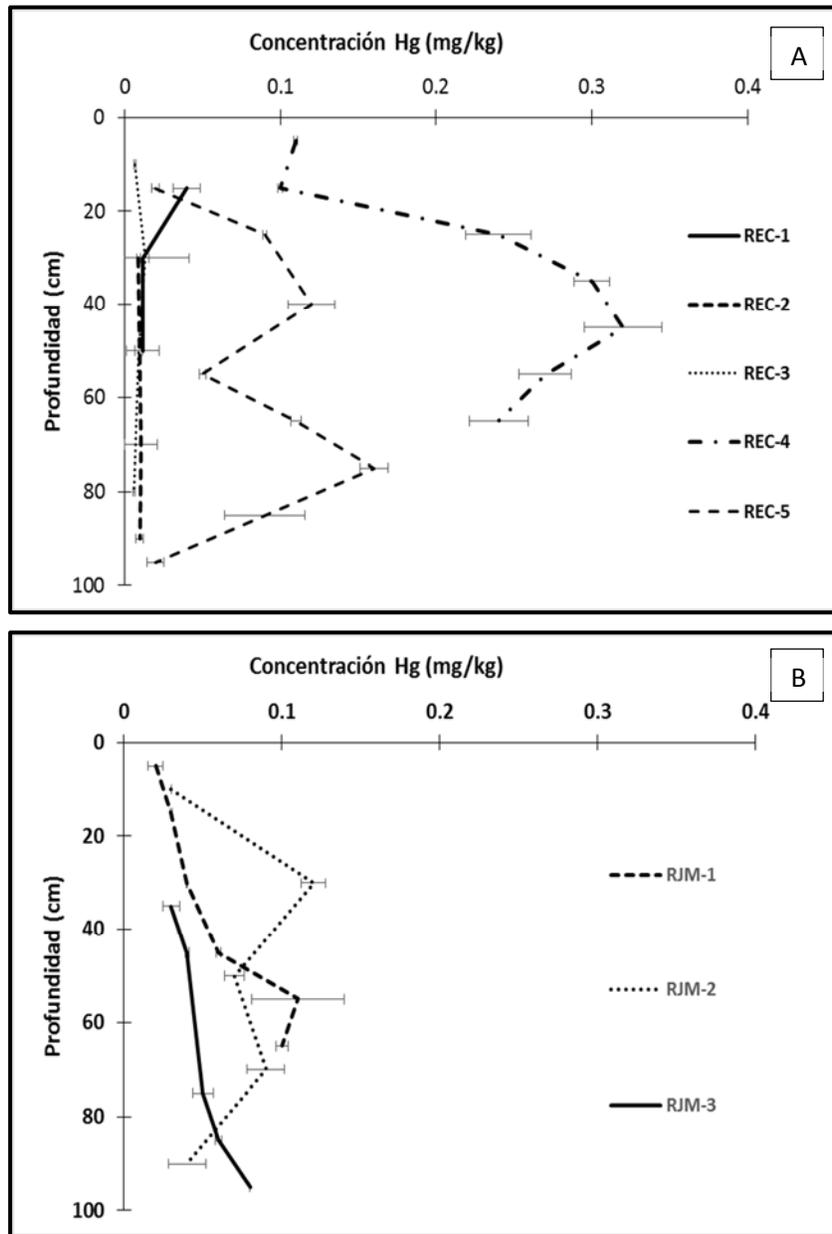


Figura 3. 31. Concentración de mercurio soluble (mg/kg) en residuos de amalgamación y reprocesamiento en (A) El Caballo y (B) Jesús María en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. R: Residuo; EC: El Caballo; JM: Jesús María

Evidentemente las concentraciones de mercurio soluble en los residuos de amalgamación sin reprocesar presentaron concentraciones cercanas al límite de detección (0.004 mg/kg). El mercurio elemental puede ser la especie dominante en los residuos de amalgamación ya que

representó el principal insumo empleado en el proceso de beneficio de plata en las Haciendas de Cedral, esta especie se considera insoluble en agua (Bloom y cols. 2003).

De manera contrastante se pudo observar que las mayores concentraciones de mercurio soluble se asociaron al reprocesamiento de jales de amalgamación. Además en los residuos pertenecientes a la pileta de lixiviación de El Caballo (REC-4) se registró la mayor concentración de mercurio soluble tanto en la sección superficial con un valor de 0.10 mg/kg, así como el máximo determinado en residuos con una concentración de 0.32 mg/kg a una profundidad entre 40 y 50 cm. Este incremento en la concentración de mercurio soluble debido al reprocesamiento también se observó en las muestras pertenecientes a los jales reprocesados (REC-5), así como en los residuos de Jesús María (RJM-1 a RJM-3). Estos resultados se deben a que se pudo favorecer la formación de especies solubles de mercurio de acuerdo con las reacciones representadas en las ecuaciones 3.1 y 3.2 previamente presentadas (Ogura y cols. 2003; Barkat-Ullah 2008).

Por otra parte el análisis en paralelo del contenido de iones cloruro y sulfato, así como de las condiciones pH y óxido-reducción en los extractos de solubilidad correspondientes a las muestras REC-1, REC-4 y REC-5 (Tabla 3.4), mediante el programa MINTEQ 3.1, indicó la distribución de las especies de mercurio en los residuos, las cuales se presentan en la Tabla 3.5.

Tabla 3. 4. Caracterización química de lixiviados de residuos de amalgamación y reprocesados en Cedral, San Luis Potosí.

Área de muestreo	Tipo de muestra	pH	Eh (volts)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Hg (mg/L)
REC-1	Residuo de amalgamación sin reprocesar	7.4	495.7	11.15	1649.6	0.2
REC-4	Residuo de pileta de lixiviación	7.4	490.3	18.47	9.5	4.5
REC-5	Residuo de amalgamación reprocesado	7.3	490.0	6.1	9.6	1.7

Tabla 3. 5. Distribución de especies químicas de mercurio en lixiviados de residuos de amalgamación y reprocesados en Cedral, San Luis Potosí. Datos de concentración en mol/L.

ESPECIES QUÍMICAS DE MERCURIO	PUNTOS DE MUESTREO		
	REC-1 (Residuo de amalgamación sin reprocesar)	REC-4 (Residuo de pileta de lixiviación)	REC-5 (Residuo de amalgamación reprocesado)
Hg(OH) ₂	7.6E-07	1.3E-05	7.1E-06
HgClOH _(ac)	2.2E-07	7.7E-06	1.3E-06
HgCl _{2(ac)}	1.3E-08	8.5E-07	4.8E-08
HgCl ₃ ⁻¹	4.1E-11	4.3E-09	8.3E-11
HgOH ⁺	2.1E-11	3.3E-10	1.6E-10
HgCl ⁺	1.2E-11	3.4E-10	5.9E-11
HgCl ₄ ⁻²	7.3E-14	9.3E-12	5.9E-14
HgSO _{4(ac)}	4.4E-15	8.4E-16	4.4E-16

Como se pudo observar las principales especies a las cuales se atribuye la solubilidad del mercurio son los hidroxos y clorocomplejos. Además de que se observó la presencia de sulfato de mercurio, donde la fuente de sulfato puede asociarse a la naturaleza del residuo ya que como se observó en el análisis de fases minerales por DRX, éste representa una de los principales constituyentes.

Respecto a las variaciones de mercurio soluble en función a la profundidad en los residuos metalúrgicos se mostraron claras diferencias entre los diferentes sitios de estudio, donde las menores variaciones se observaron en los residuos sin reprocesar REC-1 a REC-3. En el caso de las muestras de REC-4, REC-5, RJM-1 y RJM-2 presentaron picos de incrementos de concentración distribuidos entre la zona media y profunda de los perfiles con máximos de 0.32 mg/kg (40-50 cm), 0.16 mg/kg (70-80 cm), 0.11 mg/kg (50-60 cm) y 0.12 mg/kg (20-40 cm) respetivamente. Finalmente el comportamiento en el residuo reprocesado de Jesús María RJM-3 las concentraciones de mercurio soluble tendieron a incrementarse paulatinamente hacia secciones con mayor profundidad.

En el transporte de mercurio a lo largo del perfil además de la especiación química, la cual de acuerdo al modelado termodinámico principalmente asociada a OH y Cl⁻, pueden estar participando procesos de adsorción-desorción sobre la superficie de los minerales presentes, el contenido de materia orgánica la cual puede adsorber o movilizar el mercurio, el contenido de sales que favorezcan la formación de compuestos solubles y con ello la migración del

mercurio hacia zonas profundas durante eventos de lluvia o bien al transporte físico de partículas enriquecidas con mercurio.

En la Figura 3.32 se muestran los resultados de mercurio soluble en los suelos de Cedral.

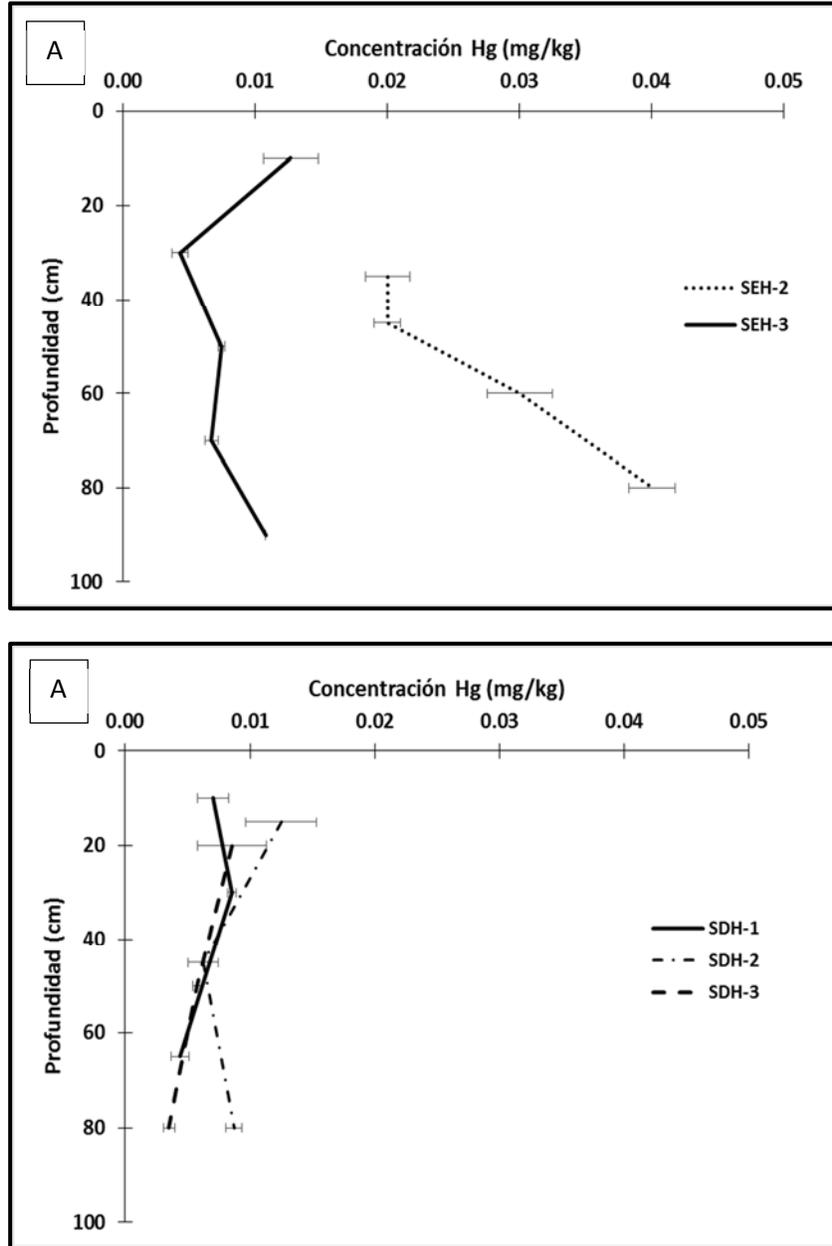


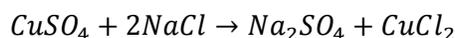
Figura 3. 32. Concentración de mercurio soluble (mg/kg) en (A) Suelos externos a Haciendas de Beneficio y, (B) Suelos de Haciendas de Beneficio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. S: Suelo; EH: Externo a Hacienda; DH: Dentro de Hacienda

En primer lugar se observó que las concentraciones de mercurio soluble en suelos de manera general resultaron inferiores a las determinadas en los residuos lo cual como se mencionó anteriormente resultó de un efecto del reprocesamiento.

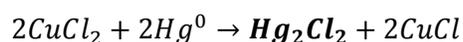
En los suelos externos a las Haciendas de Beneficio las concentraciones solubles variaron entre ND (< 0.004 mg/kg; 0.2 µg/L extracto) y 0.04 mg/kg (2 µg/L extracto), mientras que en los suelos dentro de las antiguas instalaciones de las Haciendas los valores se determinaron entre 0.004 mg/kg (0.2 µg/L extracto) y 0.012 mg/kg (0.6 µg/L extracto), concentraciones que de forma general representaron < 0.03 % de la concentración total de mercurio. Los resultados obtenidos en este estudio se asemejaron a lo obtenido en suelos cercanos a sitios de amalgamación reciente en Venezuela donde las concentraciones de mercurio soluble correspondieron al 0.05 % del mercurio total (Santos-Francés y cols. 2011). Sin embargo de acuerdo a lo reportado para suelos de Cedral (0.37 % -0.68 %) resultaron inferiores (Morton-Bermea y cols. 2015).

Las concentraciones de mercurio soluble determinadas en los suelos de las haciendas se asocian al beneficio de patio en el cual el mercurio elemental se mezclaba con el mineral, sal común y magistral (CuSO₄) directamente sobre el suelo y se dejaba reposar durante semanas o incluso meses, lo que daba lugar a una serie de productos secundarios a la amalgama plata-mercurio. En primer lugar el magistral reaccionaba con la sal dando lugar a un cloruro de cobre (CuCl), que a su vez reaccionaba con el mercurio añadido generando cloruro mercurioso o calomel de acuerdo a las ecuaciones 3.8 y 3.9 (Castillo-Martos 2001).

Ecuación 3.8:

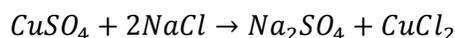


Ecuación 3.9:

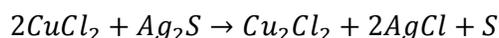


El mercurio elemental también era capaz de reaccionar con el cloruro de plata formado a través de la reacción entre el mineral de plata y la sal común adicionada, generando cloruro mercúrico así como la amalgama AgHg (ecuaciones 3.10 a 3.13) (Castillo-Martos 2001).

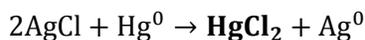
Ecuación 3.10:



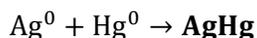
Ecuación 3.11:



Ec. 3.12:



Ec. 3.13:

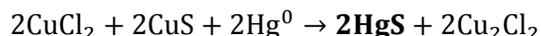


Aunado a estas especies de mercurio la formación de cinabrio también era posible a través de una serie de reacciones en las cuales la plata y el cobre se veían involucrados (Ec. 3.14 a 3.15).

Ec. 3.14:



Ec. 3.15:



Estas especies de mercurio presentan bajas solubilidades en agua (Bloom y cols. 2003) lo que explicaría los resultados de mercurio soluble en este tipo de suelos. Por otra parte el análisis de distribución de especies en el extracto de SDH-2, considerando la caracterización química (Tabla 3.6), evidenció bajas concentraciones de compuestos de mercurio (Tabla 3.7) entre los cuales se observó el HgCl_2 .

Tabla 3. 6. Caracterización química de lixiviados en suelo dentro de Hacienda de Beneficio en Cedral, San Luis Potosí.

Área de muestreo	Tipo de muestra	pH	Eh (volts)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Hg (mg/L)
SDH-2	Suelo dentro de Hacienda de Beneficio	7.6	474.7	6.9	1653.1	0.6

Tabla 3. 7. Distribución de especies químicas de mercurio en lixiviados de suelo dentro de Hacienda de Beneficio en Cedral, San Luis Potosí. Datos de concentración en mol/L.

ESPECIES QUÍMICAS DE MERCURIO	SDH-2 (Suelo dentro de Hacienda de Beneficio)	ESPECIES QUÍMICAS DE MERCURIO	SDH-2 (Suelo dentro de Hacienda de Beneficio)
Hg(OH) ₂	2.5E-06	HgOH ⁺	7.0E-11
HgClO _{H(ac)}	4.5E-07	HgCl ⁺	2.4E-11
HgCl _{2(ac)}	1.6E-08	HgCl ₄ ⁻²	3.5E-14
HgCl ₃ ⁻¹	3.2E-11	HgSO _{4(ac)}	1.4E-14

Respecto a los suelos externos a las Haciendas (Fig. 3.32 A) las concentraciones de mercurio soluble determinadas pueden atribuirse a un aporte de mercurio proveniente de residuos

reprocesados ya que de acuerdo a la Figura 3.19 se localizan aguas abajo de los residuos de Jesús María RJM-2 y RJM-3.

3.6.4. Análisis de mercurio bioaccesible en residuos y suelos

Estudios previos han demostrado que los niños de Cedral se encuentran expuestos a mercurio (Morton-Bermea y cols., 2015) pero no se han confirmado las rutas de exposición. Con la finalidad de evaluar si la ingesta accidental de partículas de suelo y/o residuos podría contribuir a la exposición infantil en el sitio, la bioaccesibilidad de mercurio fue evaluada como una estimación de la biodisponibilidad del mercurio bajo las condiciones del tracto gastrointestinal. Debido a ello previamente al análisis de mercurio bioaccesible en muestras de residuos y suelos, se determinaron las concentraciones totales de mercurio en un tamaño de partícula $< 250 \mu\text{m}$ necesario para la prueba de bioaccesibilidad.

En la Figura 3.33 se presentan las concentraciones máximas determinadas en muestras de residuos con tamaño de partícula $< 2000 \mu\text{m}$ empleada en el análisis de mercurio total y soluble, así como en el tamaño de partícula $< 250 \mu\text{m}$ empleada en el análisis de mercurio bioaccesible.

Los resultados indicaron que en el caso de los residuos de amalgamación sin reprocesar (REC-1), los procedentes de la pileta de lixiviación (REC-4) y los residuos reprocesados (REC-5) en El Caballo (Fig. 3.33 A), el mercurio se encontró asociado mayoritariamente a un tamaño de partícula $< 2 \text{ mm}$ y solamente en REC-2 y REC-3 se asoció predominantemente en el tamaño de partícula $< 250 \mu\text{m}$, mientras que en todos los puntos de muestreo de residuos pertenecientes a Jesús María (RJM-1 a RJM-3) se identificó una mayor concentración a $< 2 \text{ mm}$ (Fig. 3.33 B).

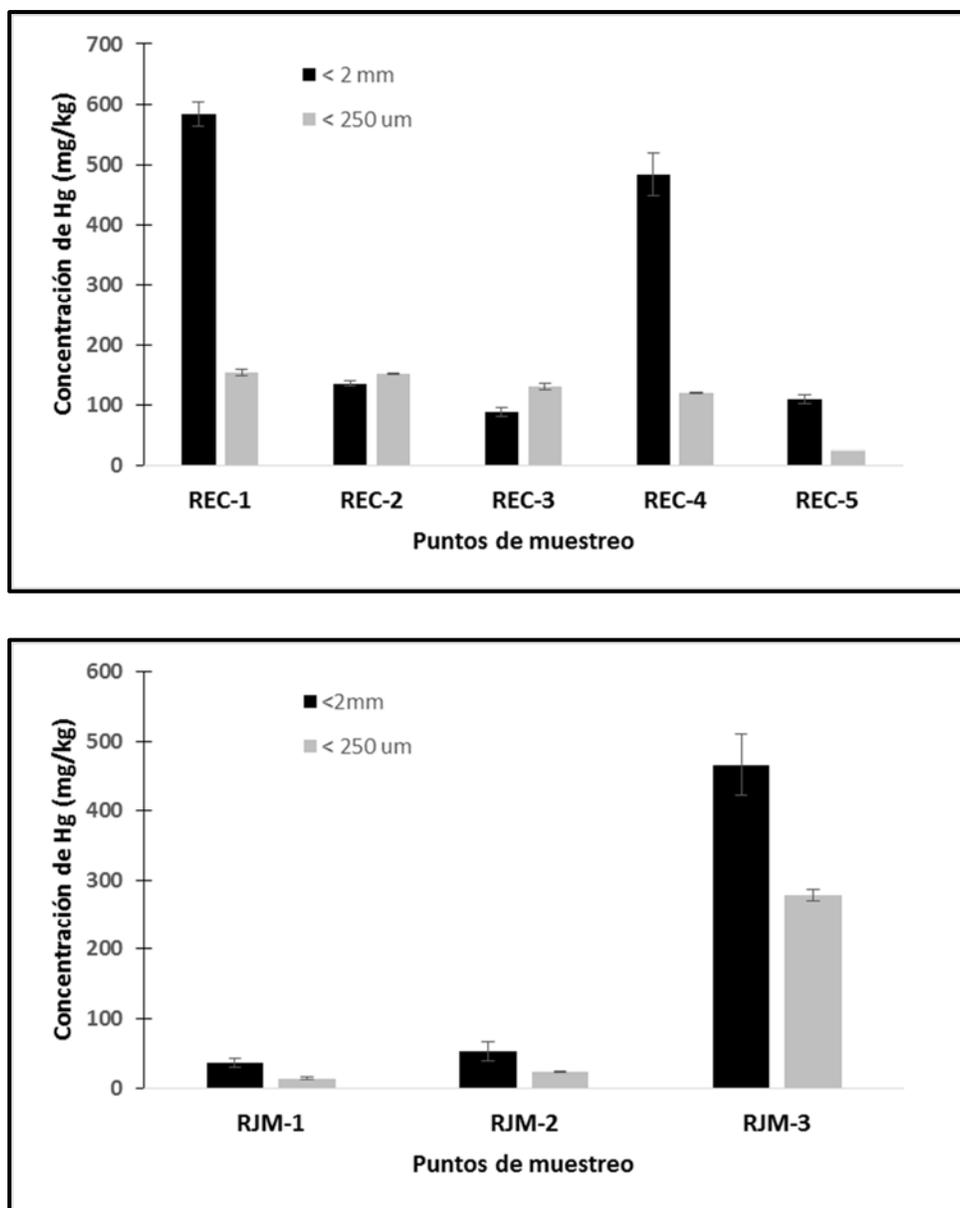


Figura 3. 33. Concentración total máxima de mercurio (mg/kg) en muestras residuos de amalgamación y reprocesados en (A) El Caballo y (B) Jesús María en el municipio de Cedral, San Luis Potosí, con tamaño de partícula <2 mm (negro) y < 250 μm (gris). R: Residuo; EC: El Caballo; JM: Jesús María

Las concentraciones de mercurio bioaccesible en los residuos se determinaron en un rango entre 0.4 mg/kg (4 μg/L extracto) y 59.8 mg/kg (598 μg/L extracto) en El Caballo y de 0.4 mg/kg (4 μg/L extracto) a 21.5 mg/kg (215 μg/L extracto) en Jesús María. En ambos casos los valores de bioaccesibilidad resultaron inferiores a los determinados en la concentración

total, pero superiores al mercurio soluble, lo cual fue consistente con lo esperado bajo las condiciones ácidas de la prueba, así como como a la concentración de Cl⁻ y grupos funcionales aportados por la glicina de la solución de extracción (Ravichandram 2004; Jing y cols. 2007).

En el área El Caballo (Fig. 3.34 A) se presentó el valor más elevado de mercurio bioaccesible, específicamente en REC-4 que corresponde al residuo obtenido dentro de una pileta de lixiviación, el cual a su vez y a diferencia de los otros sitios de muestreo en El Caballo, mostró un importante incremento con respecto a la profundidad alcanzando el máximo valor en la sección de 40 a 50 cm, a partir del cual se obtuvo un abrupto descenso en los niveles de mercurio llegando hasta 20.3 mg/kg en la sección 50-60 cm, éste comportamiento fue similar al observado en los resultado obtenidos en la determinación de mercurio total y mercurio soluble, teniendo en todos los casos los máximos valores de mercurio en la sección comprendida entre 40 y 50 cm de profundidad, lo cual corrobora el efecto del reprocesamiento sobre el mercurio presente en los residuos.

En los residuos de Jesús María (Fig. 3.34 B) los sitios de muestreo RJM-1 y RJM-2 no presentaron variaciones importantes en relación a la profundidad, mientras que en RJM-3 se observó un incremento importante hacia secciones con mayor profundidad, de 1.6 mg/kg en la sección comprendida entre 40 y 50 cm hasta 21.5 mg/kg entre 90 y 100 cm de profundidad. Al igual que en El Caballo, el comportamiento de mercurio bioaccesible fue similar a lo observado en la distribución de mercurio total y soluble en cada uno de los perfiles evaluados, por lo que se podría indicar que en estos casos de estudio, la bioaccesibilidad está asociada a la concentración total de mercurio presente en los residuos.

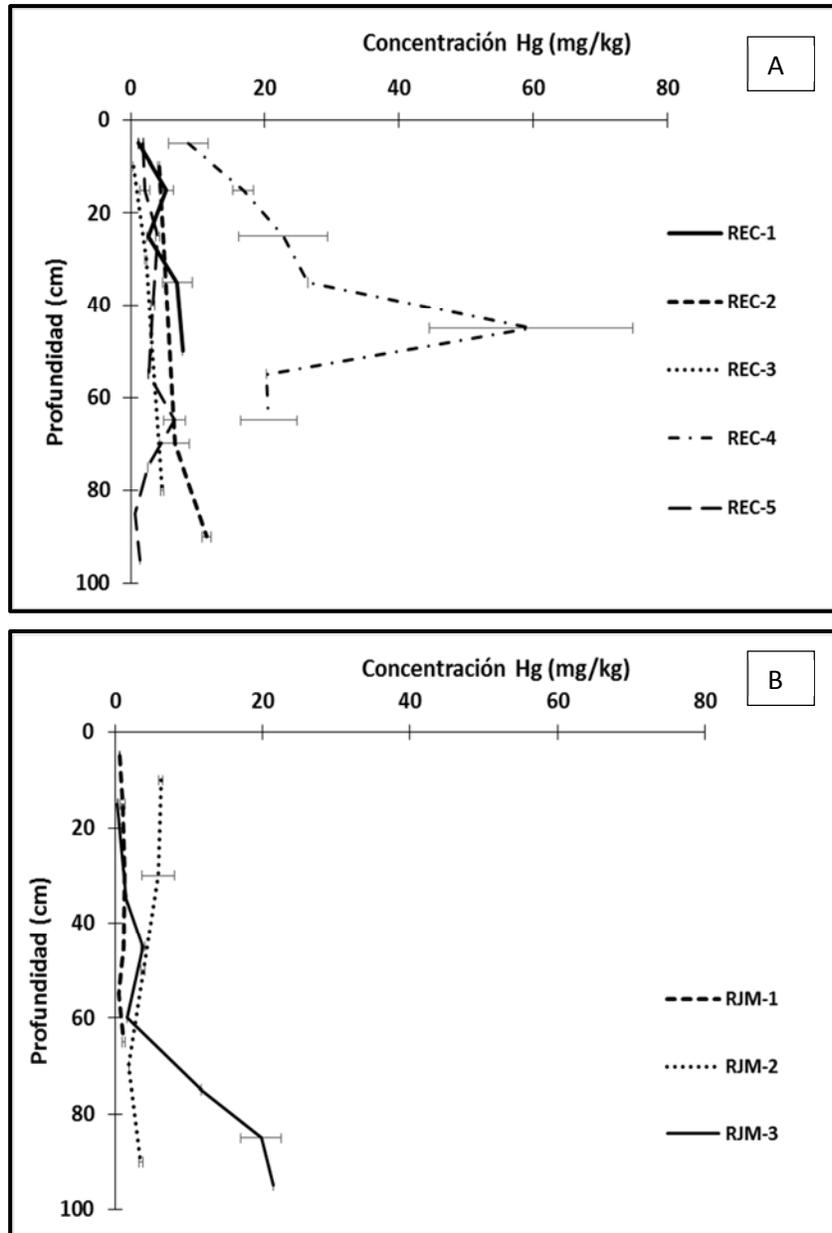


Figura 3. 34. Concentración de mercurio bioaccesible (mg/kg) en residuos de amalgamación y reprocesamiento en (A) El Caballo y (B) Jesús María en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. R: Residuo; EC: El Caballo; JM: Jesús María

Como se mencionó anteriormente, la formación de compuestos solubles de mercurio como HgS_2O_3 durante los procesos de lixiviación de los residuos de amalgamación pudieran explicar el incremento en la concentración de mercurio bioaccesible. Sin embargo las concentraciones de mercurio bioaccesible no representaron más del 10% del mercurio total presente en las muestras. Éstos resultados se podrían deber a la predominancia de HgS en El

Caballo y Jesús María de acuerdo a estudios previos realizados en el área (Bayer 2013), aunque otras posibles especies presentes en estos residuos como mercurio amalgamado con plata, sulfatos u óxidos podrían contribuir en el control de la bioaccesibilidad del mercurio bajo condiciones gástricas (Davis y cols. 1997; Bloom y cols. 2003; Zagury y cols. 2009). Aunado a lo anterior la adición de Cl^- y ligandos orgánicos como la glicina a la solución extractante puede dar lugar a la formación de especies cloradas de mercurio y compuestos mercurio-glicina.

En el caso de los suelos la distribución de mercurio en relación al tamaño de partícula se observó que en suelos externos a Haciendas (Fig. 3.35 A) las mayores concentraciones de mercurio se determinaron en el tamaño de partícula $< 2 \text{ mm}$, a diferencia de los suelos dentro de las Haciendas (Fig. 3.35 B) donde a excepción de SDH-1 la distribución resultó principalmente en tamaños de partícula $< 250 \mu\text{m}$.

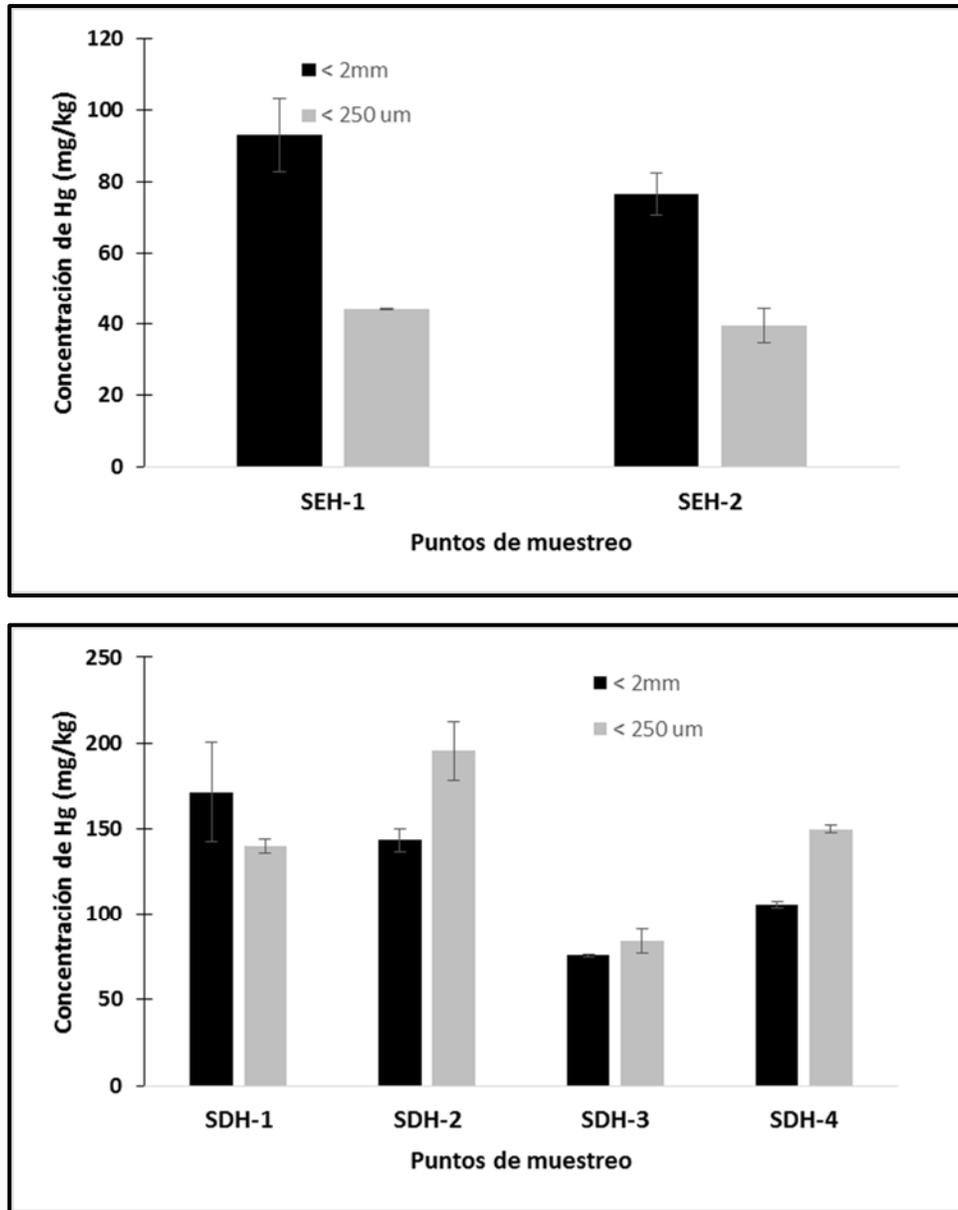


Figura 3. 35. Concentración total máxima de mercurio (mg/kg) en muestras de (A) suelos externos a Haciendas y (B) suelos externos a Haciendas en el municipio de Cedral, San Luis Potosí, con tamaño de partícula <2 mm (negro) y < 250 μm (gris).

En el caso de los suelos externos a las Haciendas de amalgamación, las concentraciones de mercurio bioaccesible se presentaron en un rango entre 0.1 mg/kg y 1.6 mg/kg, concentraciones inferiores a las determinadas en los suelos recolectados dentro de las antiguas Haciendas de Beneficio en los cuales las concentraciones oscilaron entre 0.3 mg/kg y 17.2 mg/kg.

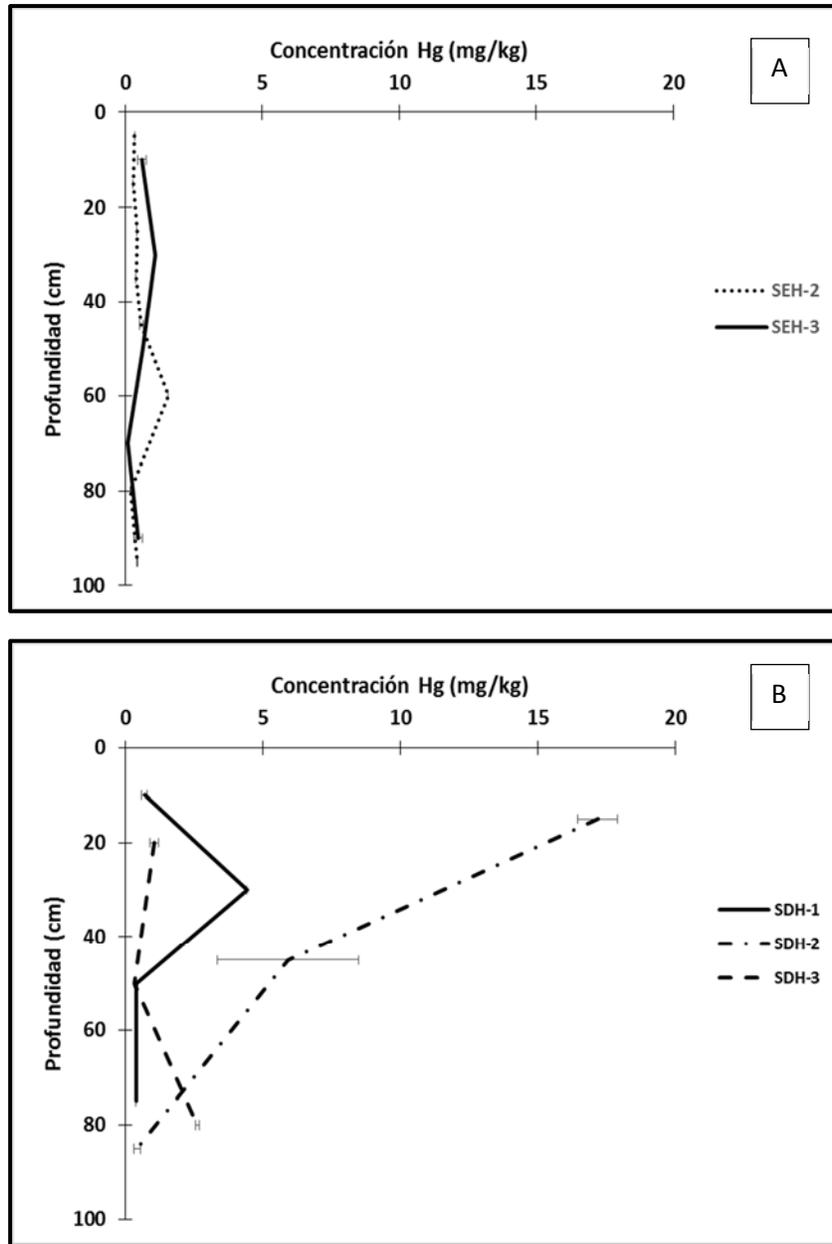


Figura 3. 36. Concentración de mercurio bioaccesible (mg/kg) en (A) Suelos externos a Haciendas de Beneficio y, (B) Suelos dentro de Haciendas de Beneficio en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. S: Suelo; EH: Externo a Hacienda; DH: Dentro de Hacienda

En relación al comportamiento del mercurio bioaccesible con respecto a la profundidad, de acuerdo a la Figura 3.36 A, el sitio SEH-2 y SEH-3 indicaron un incremento en la concentración, siendo más evidente en la sección de 50 a 70 cm en SEH-2, donde se alcanzó un máximo de 1.6 mg/kg, a partir de la cual disminuyó abruptamente hasta los 0.2 mg/kg entre 70 y 90 cm.

Por otra parte en los suelos dentro de las Haciendas (Fig. 3.36 B), las muestras correspondientes a SDH-2 presentaron el cambio más evidente en la concentración de mercurio bioaccesible con una baja respecto a la profundidad. En este sitio las mayores concentraciones tanto de mercurio total recuperable como de mercurio móvil y bioaccesible fueron determinadas en la zona superficial del perfil. Aunado a lo anterior se observó un comportamiento del mercurio bioaccesible en suelos externos y dentro de Haciendas semejante a lo observado en la distribución de mercurio total y soluble a lo largo del perfil, lo cual se puede relacionar con la formación de especies químicas como la amalgama que de acuerdo con Bloom y cols. (2003), ésta especie es soluble bajo condiciones gastrointestinales.

Por otra parte el mercurio puede llegar a formar complejos con grupos funcionales de azufre o nitrógeno, elementos presentes en la estructura de la glicina, por lo que puede dar origen a complejos Hg-glicina con constantes de estabilidad de 10.3 (HgL) y 19.2 (HgL₂) (Ravichandram 2004).

Las concentraciones de mercurio bioaccesible determinadas en residuos y suelos de Cedral, indican un potencial punto de exposición a mercurio de la población en caso de una ingesta accidental de partículas de polvo enriquecidas con el contaminante por un contacto suelo/residuo-mano-boca, ya que de acuerdo a un análisis de distribución de tamaño de partículas en suelo externo a Haciendas, suelo de Hacienda y residuo reprocesado, las partículas con un tamaño entre 250 μm y 125 μm , seguidas de partículas con un tamaño inferior a los 53 μm predominaron en los tres casos (Fig. 3.37), siendo estas últimas las que presentaron el mayor porcentaje de mercurio en el residuo reprocesado y suelo externo a Haciendas (Fig. 3.38), mientras que en el suelo dentro de Hacienda el mercurio se asoció principalmente a las partículas entre 600 μm y 250 μm . Aunado a esto no se descarta una posible inhalación de vapores de mercurio elemental por la población.

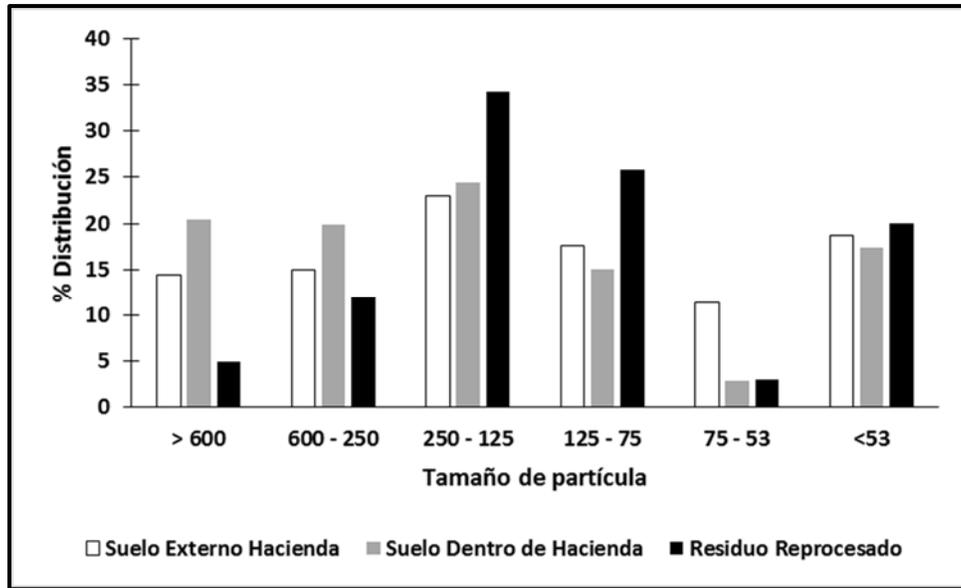


Figura 3. 37. Distribución de partículas (%) en función al tamaño (µm) en muestras de suelo externo a Haciendas, suelo de Hacienda y residuo reprocesado en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.

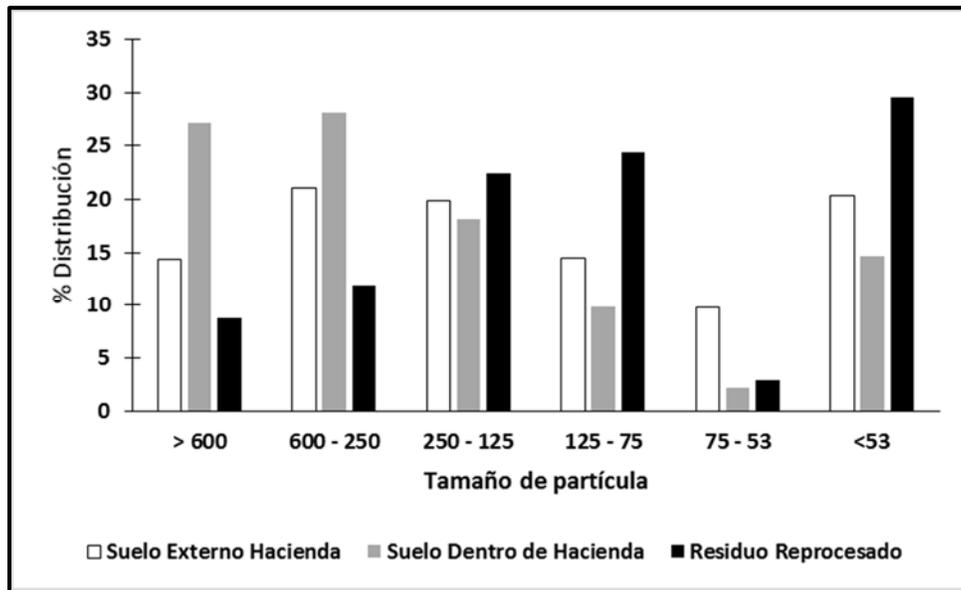


Figura 3. 38. Distribución de mercurio (%) respecto al tamaño de partícula en muestras de suelo externo a Haciendas, suelo de Hacienda y residuo reprocesado en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.

3.6.5. Fraccionamiento de mercurio en residuos

La especiación química del mercurio en residuos presentes en sitios minero metalúrgicos resulta importante para el entendimiento en el comportamiento del elemento contaminante ya que la distribución de sus compuestos así como su interacción con los componentes de la fase sólida determinan su movilidad y biodisponibilidad (Issaro y cols. 2009). Para este estudio se consideraron únicamente muestras de residuos ya que presentaron comportamientos con mayor variabilidad a lo largo del perfil respecto al análisis de mercurio total, mercurio soluble y bioaccesible, seleccionando aquellas muestras que evidenciaron máximos de concentración en cada una de las pruebas mencionadas y las cuales se presentan en la Tabla 3.8

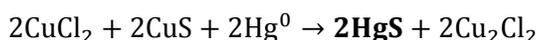
Tabla 3. 8. Muestras de residuos de amalgamación sin reprocesar y reprocesados del municipio de Cedral seleccionados para el estudio de Fraccionamiento de mercurio.

Puntos de muestreo	Tipo de Muestra	Secciones para Fraccionamiento (cm)
REC-1	Residuo de amalgamación sin reprocesar	0-10 / 10-20 / 20-40 / 40-60
REC-4	Residuo de pileta de lixiviación	0-10 / 20-30 / 40-50 / 60-70
REC-5	Residuo de amalgamación reprocesado	10-20 / 30-50 / 50-60 / 70-80
RJM-2	Residuo de amalgamación reprocesado	0-20 / 20-40 / 40-60 / 80-100
RJM-3	Residuo de amalgamación reprocesado	0-40 / 70-80 / 80-90 / 90-100

Los resultados obtenidos en la prueba de extracción secuencial para cada uno de los sitios (Fig. 3.39, 3.41 y 3.42) indicaron que el mercurio se recuperó principalmente en la Fracción 5 (70.6% -97.3%), en la cual de acuerdo con Bloom y cols. (2003) el mercurio extraído corresponde a especies como cinabrio (HgS) y amalgama.

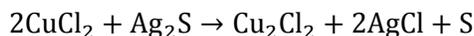
En el caso del residuo sin reprocesar (Fig. 3.39) el sulfuro de mercurio puede originarse como se presentó anteriormente (Ec. 3.15) durante la adición de mercurio a la mezcla de mineral, sal y magistral. En esta etapa el mercurio sustituye el cobre presente en el CuS (formado previamente de la reacción entre el Cu₂Cl₂ y Ag₂S), para dar lugar al HgS (Gudkov y cols. 2010; Yiqi y cols. 2011).

Ecuación 3.15:

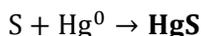


Otra reacción durante el proceso de amalgamación puede dar lugar a la formación de sulfuro de mercurio (Ec. 3.16), ya que durante la formación del cloruro de plata se libera el sulfuro (Ec. 3.11), el cual puede reaccionar con el mercurio disponible (Johnson y Whittle 1999)

Ecuación 3.11:



Ecuación 3.16:



Respecto a la amalgama HgAg, ésta resultaba el principal producto durante el proceso de beneficio empleado en las Haciendas ubicadas en Cedral, la cual pudo ser arrastrada con los lodos durante los lavados con agua de la pella o masa.

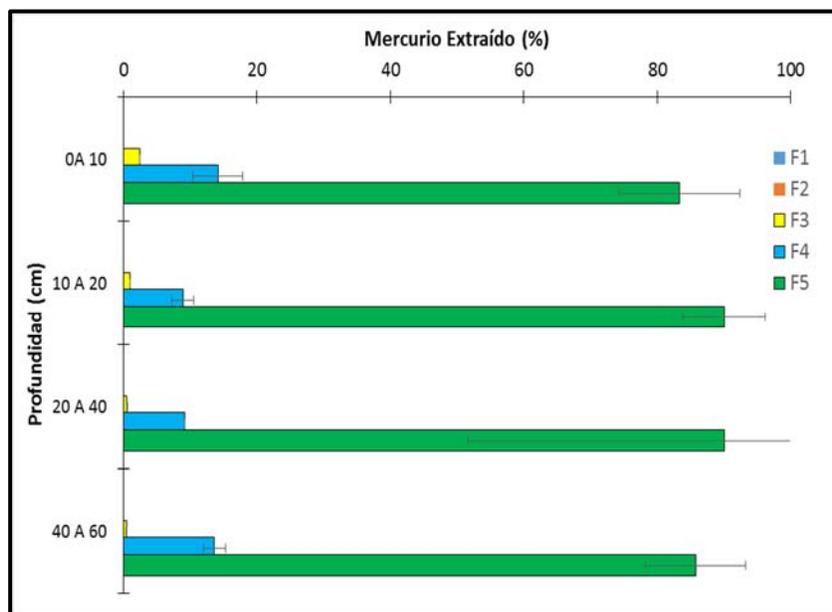


Figura 3. 39. Distribución de mercurio (%) en las fracciones de ESS en muestras de residuo de amalgamación sin reprocesar (REC-1) en el municipio de Cedral, San Luis Potosí. Especies de mercurio asociadas a cada fracción.

Los datos obtenidos en la extracción secuencial desarrollada en el residuo de amalgamación REC-1 fueron confirmados por un análisis de Microscopía Electrónica de Barrido con el modo de Electrones Retrodispersos, en el cual se observó la presencia de sulfuro de mercurio y amalgama HgAg (Fig. 3.40), asociado a un silicato que pudiera tener su origen en el material de ganga del mineral de plata beneficiado. Resulta importante mencionar que en el caso del sulfuro de mercurio se presentó en forma de “hilos” aparentemente entre las grietas del mineral, donde posiblemente el mercurio elemental en fase líquida o de vapor, logró penetrar y generarse la reacción de formación de sulfuro de mercurio en estas grietas, mientras que la amalgama resultó en una estructura más definida que cubre una de las paredes de la partícula de residuo analizada.

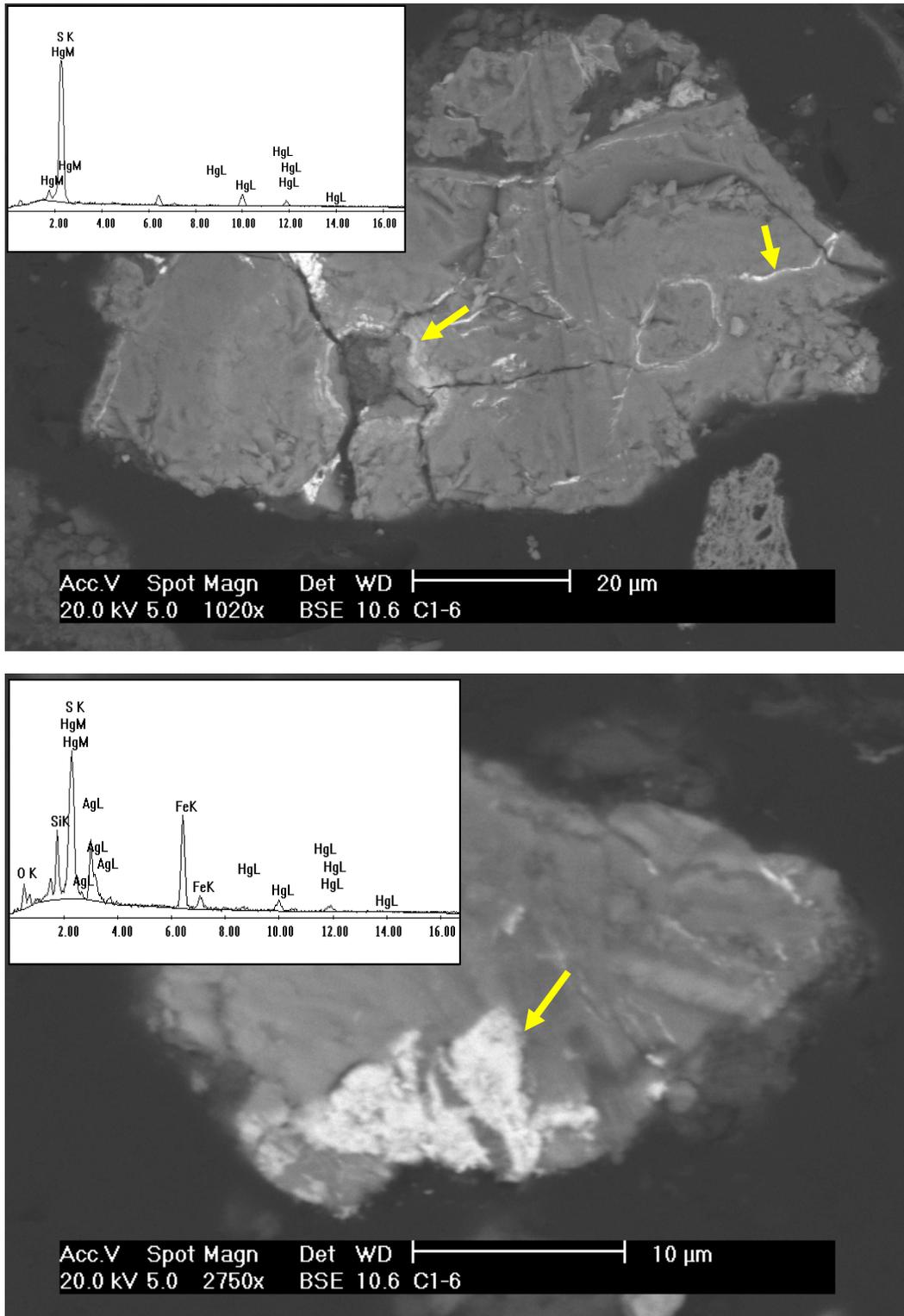
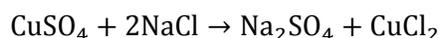


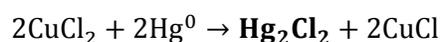
Figura 3. 40. Fotomicrografías y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases de Hg identificadas en residuos de amalgamación sin reprocesar REC-1 en Cedral, San Luis Potosí. Las flechas señalan el punto donde se realizó el microanálisis.

Por otra parte la siguiente fracción con mayor contenido de mercurio extraído en este punto de muestreo fue la Fracción 4 (9.0 % y 14.1 %) a la cual se asocian el mercurio elemental y cloruro mercurioso. Estas especies tienen una elevada relación con el tipo de residuo analizado, ya que el mercurio elemental se añadía directamente al mineral a beneficiar y que pudo permanecer en los lodos generados posterior al lavado con agua durante las etapas finales, mientras que el calomel de acuerdo a las ecuaciones 3.8 y 3.9 tuvo lugar principalmente durante la etapa de ensalmoado y adición de sales de cobre.

Ecuación 3.8:



Ecuación 3.9:



De forma minoritaria se identificó mercurio asociado a la Fracción 3 (0.5 % a 2.4 %) en la cual al igual que la Fracción 4 es posible extraer cloruro mercurioso. Finalmente en este residuo las fracciones pertenecientes a soluble en agua F1 y soluble en condiciones estomacales presentaron recuperaciones con un máximo de 0.04 % y 0.1 % respectivamente, traduciéndose en las bajas concentraciones de mercurio soluble y bioaccesible determinadas previamente en residuos de amalgamación sin reprocesar.

En lo referente al residuo dentro de la pileta de lixiviación en El Caballo (REC-4) así como a los residuos reprocesados, los resultados de la extracción secuencial selectiva se muestran en la Figura 3.41, 3.42 y 3.43.

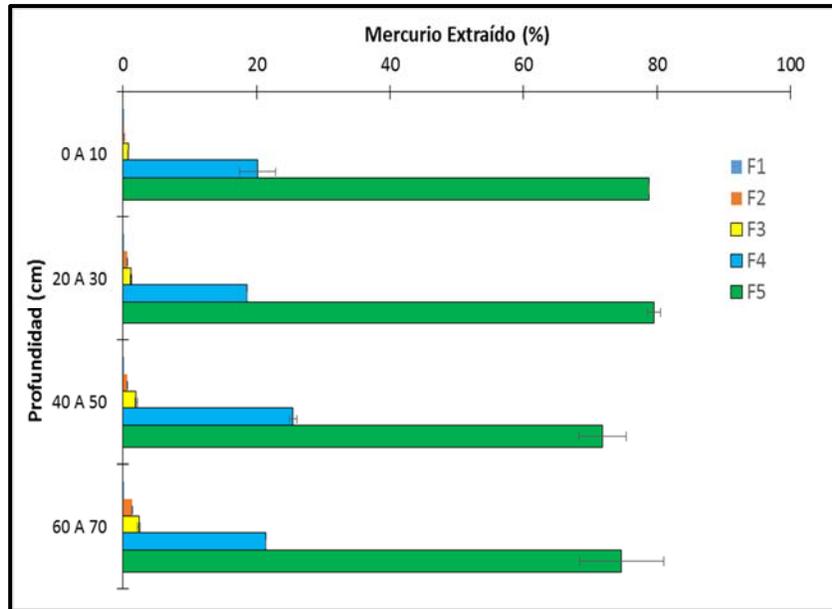


Figura 3. 41. Distribución de mercurio (%) en las fracciones de ESS en muestras de residuo dentro de pileta de lixiviación (REC-4) en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.

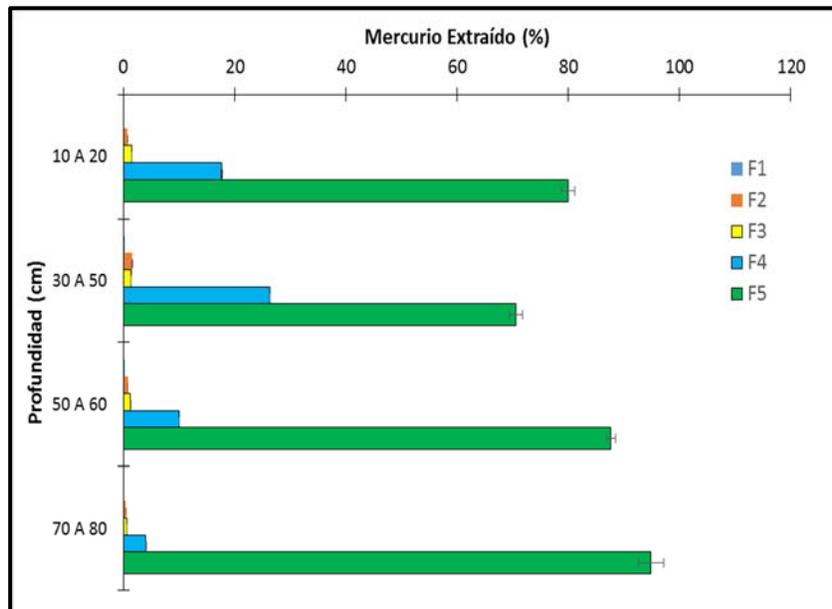


Figura 3. 42. Distribución de mercurio (%) en las fracciones de ESS en residuos reprocesados REC-5 en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.

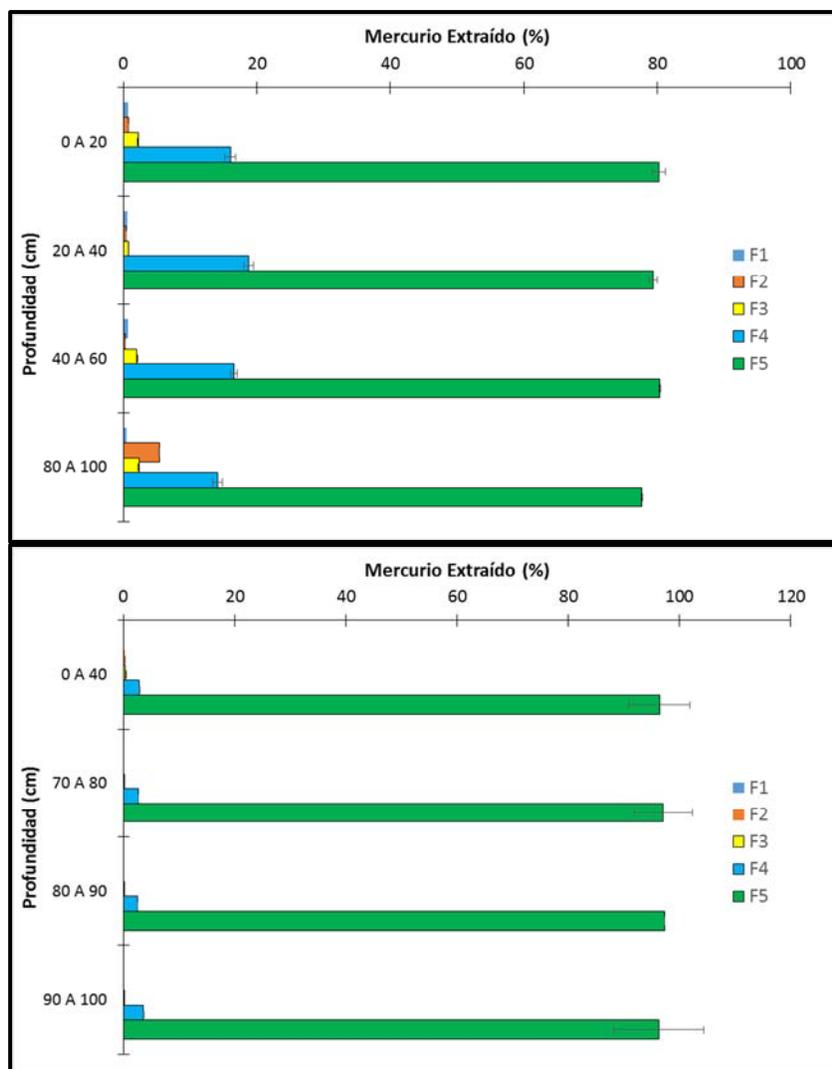


Figura 3. 43 Distribución de mercurio (%) en las fracciones de ESS en residuos reprocesados (A) RJM-2 y (B) RJM-3, en el municipio de Cedral, San Luis Potosí.

La adición de la solución de tiosulfato para favorecer la formación de especies solubles de mercurio y su posterior precipitación como sulfuros metálicos (Castro 2013), explicaría la presencia de sulfuro de mercurio como la especie dominante en este tipo de residuos evidenciado por el alto porcentaje de mercurio extraído en la Fracción 5 asociada a sulfuros. Además estos resultados corroboran de igual forma lo obtenido por Bayer (2013), quien al analizar muestras de residuos del área de Cedral, determinó que más del 95% del mercurio encontrado se presenta en forma de HgS.

La segunda fracción con mayor porcentaje de mercurio extraído en cada uno de los sitios correspondió a la fracción 4 (2.6% -26.3%), a la cual es posible asociar Hg^0 y Hg_2Cl_2 , las

cuales nuevamente son el reflejo de las diferentes etapas de la amalgamación y reprocesamiento. Sin embargo se pudo apreciar que los jales reprocesados ubicados en la base inferior del montículo RJM-3 (Fig. 3.43 B) presentó los más bajos porcentajes de ésta fracción en comparación a los otros sitios lo cual puede ser un efecto de dilución con el suelo sobre el cual se encuentra depositado. En relación a las fracciones F1 (soluble en agua), F2 (soluble bajo condiciones estomacales) y F3 (calomelanos), presentaron valores muy bajos respecto con rangos de 0.004% -0.74% (F1), 0.01% - 5.4% (F2) y 0.03% - 2.42% (F3), a lo cual puede atribuirse los bajos porcentajes de mercurio determinados en el análisis de solubilidad, y las concentraciones de mercurio bioaccesible superiores al soluble.

Los datos de la extracción secuencial selectiva coinciden con los datos del análisis de Microscopía Electrónica de Barrido con el modo de electrones retrodispersos en el residuo de la pileta de lixiviación REC-4, debido a la identificación de sulfuro de mercurio y amalgama como se aprecia en la Figura 3.44.

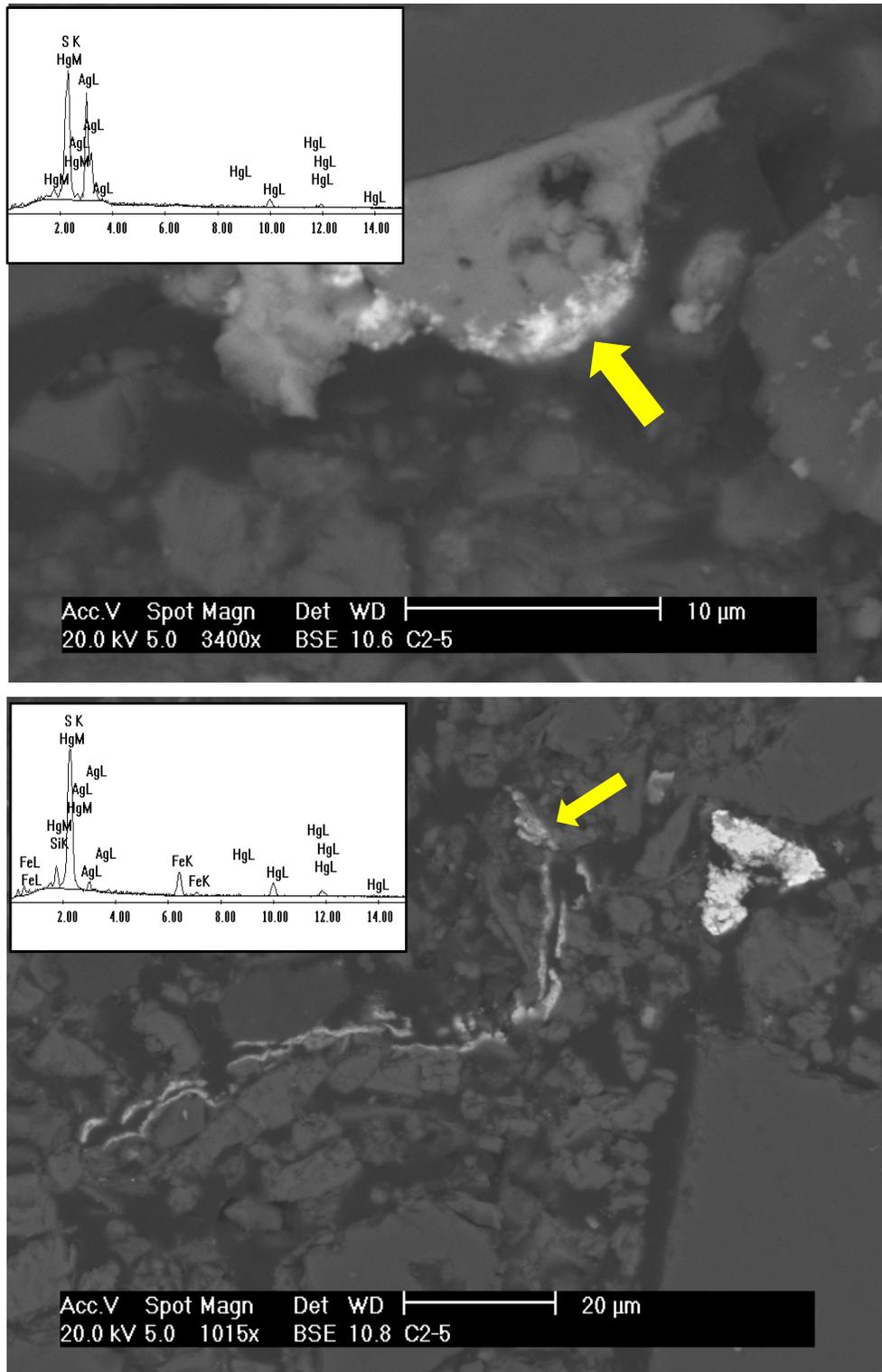


Figura 3. 44. Fotomicrografías y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases de Hg identificadas en residuos de piqueta de lixiviación REC-4 en Cedral, San Luis Potosí. Las flechas señalan el punto donde se realizó el microanálisis.

Finalmente la Figura 3.45 demuestra que el incremento en la fuerza del agente extractante empleado en el proceso de extracción secuencial selectiva, conlleva a una mayor capacidad de solubilización de mercurio asociado a las diferentes especies químicas que pudieran estar presentes en los diferentes tipos de residuos asociados al beneficio de plata por amalgamación y su posterior reprocesamiento. Lo anterior considerando que la Fracción 1 emplea el agente de menor fuerza extractante, mientras que la Fracción 5 representa la mayor fuerza de extracción. En esta figura se observaron incrementos de hasta un orden de magnitud de una fracción a otra.

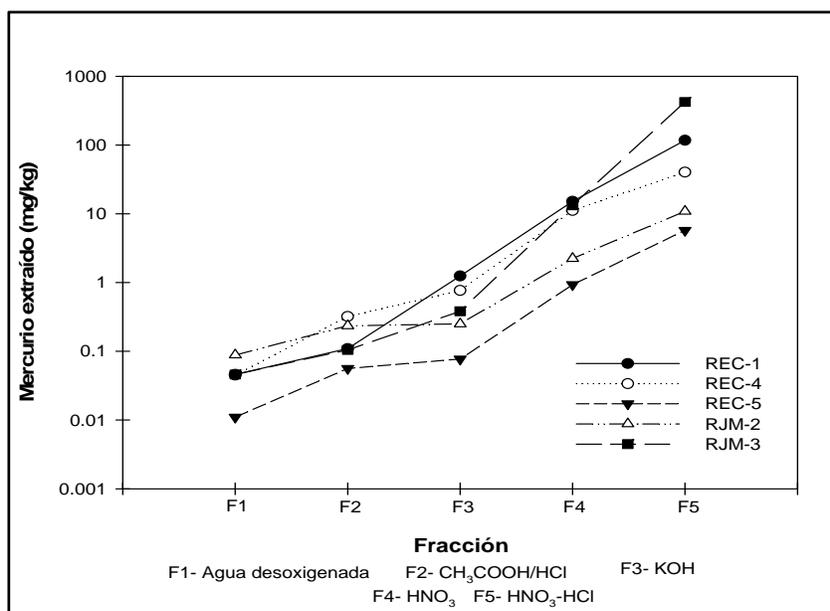


Figura 3. 45. Extracción secuencial selectiva de mercurio en muestras de residuos de Cedral. Agua desionizada desoxigenada (F1); ácido acético/ácido clorhídrico (F2); hidróxido de potasio (F3); ácido nítrico (F4) y; agua regia (F5).

Con base en los resultados generales de este estudio se propone el Esquema 3.1 en el cual se plantean los procesos metalúrgicos a los cuales el mercurio fue sometido durante el Siglo XIX en el municipio de Cedral y las implicaciones ambientales de dichas actividades.

La primera actividad corresponde al beneficio de plata por amalgamación donde el mercurio representó uno de los componentes fundamentales. Para éste proceso no todos los minerales de plata conocidos en los Reales Mineros podían ser beneficiados por el sistema de Patio o amalgamación, si no únicamente la Plata nativa, Argentita (Ag_2S), Cloroargirita (AgCl),

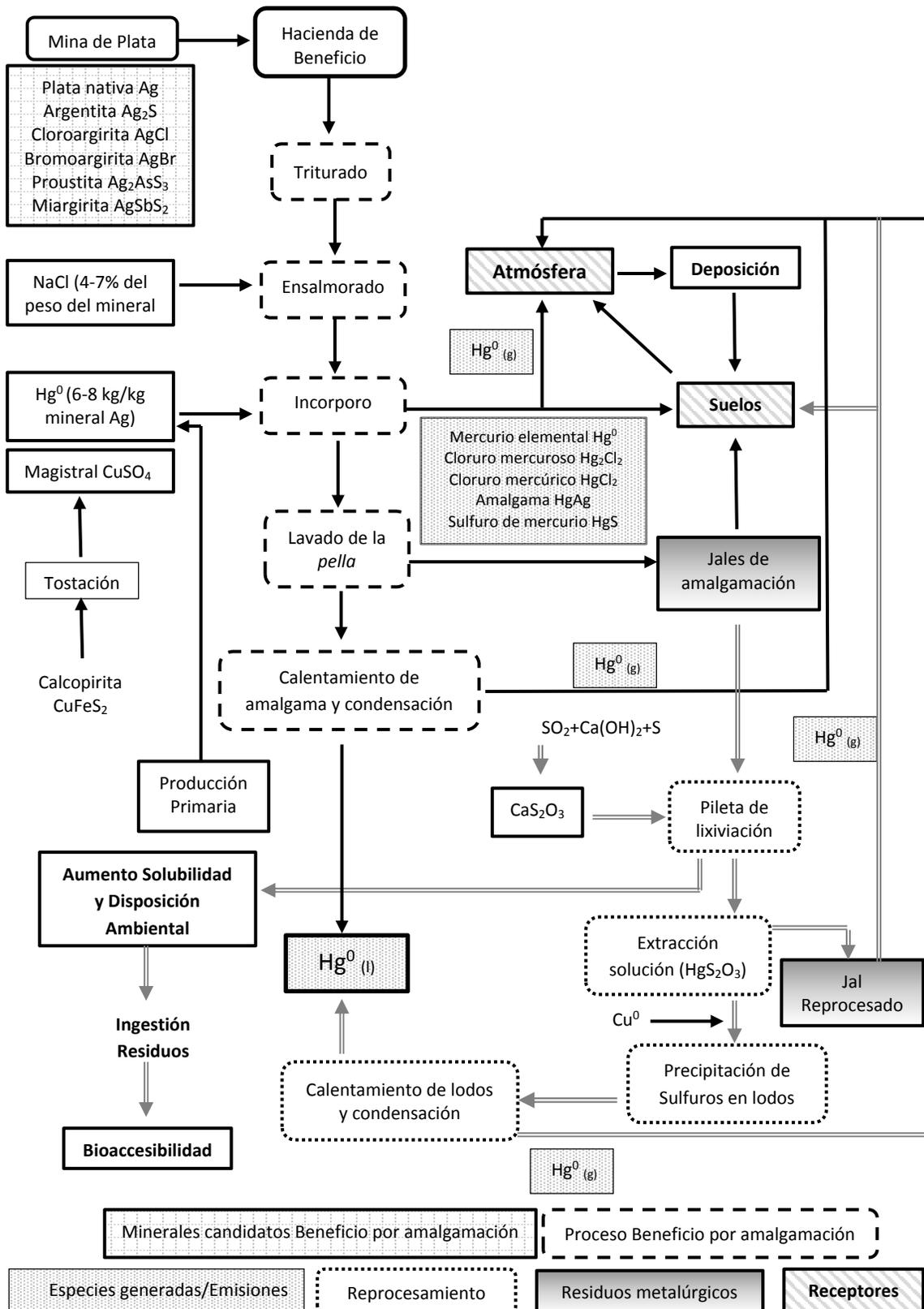
Bromoargirita (AgBr), Proustita (Ag₂AsS₃) y en menor proporción Miargirita (AgSbS₂). Una vez finalizadas las actividades mineras, el mineral era conducido a las Haciendas de Beneficio donde era triturado hasta obtener el tamaño de grano requerido y esparcido en montones sobre los patios de las Haciendas, a los cuales se les adicionaba NaCl entre el 4 % y 7 % del peso del mineral. A continuación se procedía con la incorporación de mercurio elemental y magistral, que consistía en calcopirita llevada a tostación para la obtención de CuSO₄ y que representaba un catalizador para la reacción de amalgamación. En esta etapa grandes cantidades de vapores de mercurio elemental se liberaban a la atmósfera debido a la mezcla permanecía a la intemperie durante semanas e incluso meses, siendo el suelo el reservorio ambiental principalmente afectado debido al contacto directo con el mercurio elemental.

Durante el tiempo transcurrido entre las etapas de incorporo y lavado de la pella para la recuperación de la amalgama, el mercurio era capaz de reaccionar con los cloruros adicionados durante el ensalmoreado, así como con los sulfuros liberados por el mineral de plata dando lugar a la formación de especies de mercurio con características químicas diferentes al mercurio elemental entre ellas la solubilidad. Una vez concluido el tiempo necesario para la formación de la amalgama, la pella o mezcla, eran lavadas con agua corriente generando así uno de los principales residuos de ésta actividad denominados jales de amalgamación, en los cuales no se descarta la presencia de cloruros y/o sulfuros que pudieron ser arrastrados durante el lavado y entrar en contacto con los suelos sobre los cuales los jales fueron depositados.

Finalmente la amalgama recuperada se llevaba a hornos donde era calentada para separar la plata del mercurio. Los vapores de mercurio eran dirigidos a una cámara para su condensación y recuperación, etapa en la cual se generaban emisiones de vapor de mercurio a la atmósfera. Con el desarrollo de nuevas tecnologías para la recuperación de la plata, la amalgamación cesó aproximadamente a principios del S. XX en el municipio de Cedral, sin embargo a finales del mismo siglo, los jales de amalgamación abandonados fueron considerados material importante para la recuperación de plata y por consiguiente, de mercurio.

El proceso de recuperación se basó en la lixiviación de los elementos empleando una solución de tiosulfato de calcio. En primer lugar los jales de amalgamación se colocaban en piletas de concreto sobre los cuales se vertía una solución de tiosulfato preparada a partir del burbujeo de dióxido de azufre sobre hidróxido de calcio y azufre elemental. A continuación y transcurridos de dos a tres días, la solución se recuperaba tendiendo como principal especie soluble de mercurio al HgS_2O_3 , que al entrar en contacto con el cobre adicionado posteriormente, se favorecía la precipitación de sulfuros de mercurio, los cuales finalmente eran llevados a un proceso de calentamiento para la separación mediante la generación de vapores de mercurio y su posterior condensación.

A pesar del reprocesamiento de las jales de amalgamación con tiosulfato, importantes cantidades de mercurio permanecen en este tipo de residuos, el cual puede ser emitido a los suelos adyacentes así como a la atmósfera. Aunado al impacto ambiental, el proceso de lixiviación favoreció la formación de especies mercurio que en caso de ser ingeridas accidentalmente podrían generar problemas serios a la salud de la población debido a la bioaccesibilidad del mercurio bajo condiciones estomacales.



Esquema 3 1. Geoquímica del mercurio en sitios de amalgamación y reprocesamiento de jales de amalgamación.

3.7. CONCLUSIONES

La información obtenida en este estudio confirmó que los residuos de amalgamación así como los residuos de amalgamación reprocesados, resultado de las actividades metalúrgicas históricas desarrolladas en el municipio de Cedral, representan fuentes potenciales de emisión de mercurio al ambiente al presentar concentraciones de hasta 583.7 mg/kg.

Los suelos representan uno de los principales medios afectados, ya que el 79 % de las muestras de suelos de Cedral analizadas, superaron los límites máximos permisibles de mercurio establecidos por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (23 mg/kg).

Debido a que durante el proceso de amalgamación el mercurio elemental fue depositado directamente sobre los suelos de las Haciendas de Beneficio, estos suelos presentan un mayor impacto en comparación a los suelos externos a las antiguas instalaciones de las Haciendas, donde los niveles de mercurio determinados pueden ser asociados a un impacto indirecto por procesos de dispersión eólica y/o hídrica de partículas provenientes de residuos y/o suelos directamente impactados.

A pesar de que el proceso de lixiviación de jales de amalgamación con tiosulfato de calcio logra disminuir las concentraciones de mercurio presentes en ellos, al término del proceso no se recupera la totalidad del elemento, generando importantes cantidades de residuos aún con altas concentraciones de mercurio (465.9 mg/kg).

Los principales efectos del reprocesamiento de jales de amalgamación es el incremento en la solubilidad y bioaccesibilidad de mercurio respecto a los residuos sin reprocesar.

La solubilidad de mercurio en residuos y suelos pertenecientes a un escenario de amalgamación y producción secundaria se atribuye a la formación de hidroxido y cloruro complejos estables en las condiciones de la solución resultante.

La solubilidad de especies de mercurio en residuos de amalgamación sin reprocesar y reprocesados, como un proceso de aporte de mercurio al ambiente se considera despreciable.

Los residuos de amalgamación sometidos a un reprocesamiento representan fuentes potenciales de afectación a la población en caso de ingesta accidental de partículas enriquecidas con mercurio al presentar los máximos niveles de mercurio bioaccesible (59.7 mg/kg).

El mercurio presente en residuos de amalgamación y reprocesamiento se encuentra principalmente en forma de cinabrio y amalgamado (HgAg), especies responsables de la baja solubilidad de mercurio determinada.

3.8. REFERENCIAS

Aguirre, J. (1878). Plano de Cedral. Colección General de la Mapoteca Manuel Orozco y Berra. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. México. <http://w2.siap.sagarpa.gob.mx/mapoteca/mapas/4341-CGE-7242-A.jpg>. Accessed 23 March 2013.

Ávalos-Lozano, J.A., Medellín-Milán, P., Aguilar-Robledo, M., Nieto-Caraveo, L.M. (2007). Amenaza previsible. Lecciones de historia sobre la aplicabilidad del principio precautorio. *Trayectorias*, 24, 31-44.

Bargalló, M. (1969). La amalgamación de los minerales de plata. Compañía Fundidor de Fierro y Acero de Monterrey.

Barkat-Ullah, M. (2008). Mercury stabilization using thiosulfate and thioselenate. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Applied Science. University of British Columbia. 73 pp.

Bayer, F.M. (2013). Quecksilberspeziation von Bergbaurückständen aus Fresnillo und Cedral, Mexiko. Master Sc. Dissertation, Karlsruhe Institute of Technology.

Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M. (2003). Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*, 479, 233-248.

Castillo-Martos, M. (2001). La amalgamación y Bartolomé de Medina. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 97(4), 43-49.

CEFIM (2012). Monografías de los Municipios de México. San Luis Potosí. Coordinación Estatal para el Fortalecimiento Institucional de los Municipios. 31 p.

Chiprés, J. A., Salinas, J.C., Castro-Larragoitia, J., Monroy, M. (2008). Geochemical mapping of major and trace elements in soils from the Altiplano Potosino, Mexico: A multiscale comparison. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8(4), 279-290.

Castro, D.J. (2013) An Assessment of primary and secondary Hg supplies in México. Commission for Environmental Cooperation. <http://www3.cec.org/islandora/es/item/11208-assessment-primary-and-secondary-mercury-supplies-in-mexico-en.pdf>. Accessed 22 June 2014.

- Davis, A., Bloom, N.S., Hee, S.S.Q.** (1997). The environmental geochemistry and bioaccessibility of mercury in soils and sediments: a review. *Risk Analysis*. 17(5), 557-569.
- DOF** (2002). Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México. Diario Oficial de la Federación.
- DOF** (2007). Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México. Diario Oficial de la Federación. 642 (2), 35-96.
- Gudkov A.S., Zhuchkov I.A., Mineev G.G.** (2010). Mechanism and kinetics of sulfite-thiosulfate dissolution of gold. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 51(5):393-397.
- Hornelas, F.A.** (1905). Plano de Cedral. Colección Orozco y Berra. Mapoteca Manuel Orozco y Berra. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. México. <http://w2.siap.sagarpa.gob.mx/mapoteca/mapas/2837-OYB-7242-B.jpg>. Accessed 23 March 2013.
- INEGI** (1972). Carta topográfica del municipio de Cedral. Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
- Issaro N., Abi-Ghanem C., Bermond A.** (2009). "Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction". *Analytica Chimica Acta*. 631:1-12.
- IUSS** (2007). Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Informe Sobre Recursos Mundiales. International Union of Soil Sciences. FAO. 130 p.
- Jing, Y.D., He, Z.L., Yang, X.E.** (2007). Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils. *Chemosphere*. 69: 1662–1669.
- Johnson D.A., Whittle K.** (1999). The chemistry of the Hispanic-American amalgamation process. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (23), 4239–4243
- Lacerda L.D.** (1997). Global Hg emissions from gold and silver mining. *Water Air Soil Pollut.* 97 (3), 209-221
- Lacerda, L.D., Salomons, W.** (1999). Mercury contamination from the New World gold and silver mine tailings. In: R. Ebinghaus, R.R. Turner, L.D. Lacerda, O. Vasiliev, W. Salomons (Eds.). *Mercury Contaminated Sites: Characterization, Risk Assessment and Remediation* (pp. 73-87). Berlin: Springer.
- Liang, P., Zhang, C., Yang, Y., Wang, D.** (2014). A simulation study of mercury release fluxes from soils in wet–dry rotation environment. *Journal of Environmental Sciences*. 26: 1445 – 1452.
- Lottermoser B.** (2007). *Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts*. Ed. 2A Edition. School of Earth and Environmental Sciences. Springer Berlin Heidelberg New York. 297 p.
- Meuser, H.** (2010). *Contaminated Urban Soils*. Dordrecht: Springer. 320 p.

Moore, C.W. & Castro, M.S. (2012). Investigation of factors affecting gaseous Hg concentrations in soils. *Science of the Total Environment*. 419(1), 136-143.

Morton-Bermea, O., Jiménez-Galicia, R.G., Castro-Larragoitia, J., Hernández-Álvarez, E., Pérez-Rodríguez, R. (2015). Anthropogenic impact of the use of Hg in mining activities in Cedral S.L.P. Mexico. *Environmental Earth Science*. 74, 1161-1168.

Nacht, D.M, Gustin, M. (2004). Mercury emissions from background and altered geologic units throughout Nevada. *Water, Air, and Soil Pollution*. 151: 179–193.

Navarro, A. (2008). Review of characteristics of mercury speciation and mobility from areas of mercury mining in semi-arid environments. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(4), 287-306.

Nriagu, J.O. (1994). Hg pollution from the past mining of gold and silver in the Americas. *The Science of the Total Environment*. 149, 167-181.

Ogura, T., Ramírez-Ortiz, J., Arroyo-Villaseñor, Z.M., Hernández-Martínez, S., Palafox-Hernández, J.P. (2003). Zacatecas (México) companies extract Hg from surface soil contaminated by ancient mining industries. *Water, Air and Soil Pollution*, 148(4), 167–177.

Ravichandran, M. (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere*. 55: 319–331.

Santos-Francés, F., García-Sánchez, A., Alonso-Rojo, P., Contreras, F., Adams, C. (2011). Distribution and mobility of Hg in soils of a gold mining region, Cuyuni river basin, Venezuela. *Journal of Environmental Management*. 92(4), 1268-1276.

Schlüter, K. (2000). Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environmental Geology*. 39: 249-271.

Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal (SEMIP) (1992). Monografía Geológico-Minera del Estado de San Luis Potosí, Consejo de Recursos Minerales, Mexico, 219 pp.

Servicio Geológico Mexicano (SGM) (2005). “Inventario físico de los recursos minerales del municipio de Cedral, San Luis Potosí”. 74 p.

Servicio Meteorológico Nacional (SMN) (2015). Climate normals for the period 1951-2010 registered at the station 24007 Cedral, state of San Luis Potosi, Mexico. <http://smn.cna.gob.mx/climatologia/Normales5110/NORMAL24007.TXT>. Accessed 06 Mayo 2017.

Song, X. & Van Heyst, B. (2005). Volatilization of Hg from soils in response to simulated precipitation. *Atmospheric Environment*. 39(39), 7494-7505.

USEPA (2014). Regional Screening Levels (Formerly PRGs). Summary Table. United States Environmental Protection Agency, Region 9. [http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration-table/Generic Tables/docs/master sl table run MAY2014.pdf](http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration-table/Generic%20Tables/docs/master_sl_table_run_MAY2014.pdf). Accessed 20 June 2014.

Yiqui C., Xiong T., Lopez-Valdivieso A. (2011). Silver sulfide leaching with a copper-thiosulfate solution in the absence of ammonia. *Rare Metals*. 30(2):105-109.

Zagury, G.J., Bedeaux, C., Welfringer, B. (2009). Influence of mercury speciation and fractionation on bioaccessibility in soils. *Archives of Environmental Contamination Toxicology*. 56, 371-379.

PÁGINAS WEB

CONABIO

http://www.conabio.gob.mx/informacion/metadatos/gis/rfio4mgw.xml?_xsl=/db/metadatos/xsl/fgdc_html.xsl&_indent=no (Fecha de consulta: 15 de Abril de 2017)

http://www.conabio.gob.mx/informacion/metadatos/gis/clima1mgw.xml?_xsl=/db/metadatos/xsl/fgdc_html.xsl&_indent=no

(Fecha de consulta: 15 de Abril de 2017)

http://www.conabio.gob.mx/informacion/metadatos/gis/subcu1mgw.xml?_httpcache=yes&_xsl=/db/metadatos/xsl/fgdc_html.xsl&_indent=no (Fecha de consulta: 15 de Abril de 2017)

<http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/layouts/cue250kgw.png> (Fecha de consulta: 15 de Abril de 2017)

<http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/layouts/geolc1gw> (Fecha de consulta: 15 de Abril de 2017)

SMN-CNA

<http://smn.cna.gob.mx/es/observando-el-tiempo/estaciones-meteorologicas-automaticas-ema-s> (Fecha de consulta: 10 de Abril de 2017)

http://smn1.conagua.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=172:san-luis-potosi&catid=14:normales-por-estacion. (Fecha de consulta: 10 de Abril de 2017)

3.9. CONCLUSIONES FINALES

La producción primaria y secundaria de mercurio, así como el beneficio de plata por amalgamación, representaron actividades con un severo impacto al ambiente, principalmente por la generación de importantes cantidades de residuos minero-metalúrgicos y que a pesar del cese de estas actividades, éstos residuos actualmente representan potenciales fuentes de emisión de mercurio debido a las altas concentraciones del elemento presentes en ellos.

En el caso de un escenario de producción primaria como es el municipio de Guadalcázar, la infraestructura empleada en la recuperación de mercurio resultó un aspecto fundamental en la generación de calcinas aún con altos contenidos de mercurio, ya que hornos con mayor antigüedad y por ende con menor eficiencia como los ubicados en la zona minera de San Antonio generaron residuos con un mayor contenido de mercurio respecto a las calcinas pertenecientes a la zona minera de La Trinidad. En ésta actividad, el proceso de tostación del mineral de mercurio, generó cambios en la especiación de elemento lo cual se vió evidenciado en primer lugar por la presencia de mercurio soluble en las calcinas a diferencia de los terreros, y en segundo lugar, por variaciones en la distribución de mercurio en las diferentes fracciones del medio estudiadas mediante extracción secuencial selectiva, siendo el sulfuro de mercurio la especie predominante en los residuos generados por esta actividad.

Aunado a lo anterior, los cambios de especiación durante la etapa de tostación contribuyen a un incremento en la capacidad de bioaccesibilidad de mercurio en este tipo de residuos, lo cual convierte principalmente a las calcinas en un peligro potencial de exposición de mercurio en caso de presentarse una interacción residuo-mano-boca entre la población y éste tipo de residuos.

Uno de los principales compartimentos ambientales afectados de manera negativa por las emisiones de mercurio generadas por las actividades de producción primaria son los suelos, principalmente aquellos localizados en los alrededores de los hornos y chimeneas utilizados durante la tostación del mineral de mercurio, así como los suelos en las inmediaciones de los montículos de residuos. Sin embargo los sitios que presentan una mayor distancia respecto a estas fuentes de emisión, no están exentos de contaminación como fue evidenciado en los sedimentos de un bordo de agua perteneciente a la zona minera de San Antonio, el cual se

encuentra alejado de las antiguas intalaciones de beneficio de mercurio y de residuos, donde la contaminación se asocia a procesos de dispersión de partículas con mercurio mediante procesos de arrastre mecánico ya que principalmente las calcinas presentaron procesos de erosión.

Respecto al escenario de amalgamación como es Cedral, las concentraciones de mercurio aun presentes en los jales generados por esta actividad, resultan tan elevadas como las determinadas en los residuos tipo calcinas procedentes de la producción primaria, y al igual que la tostación, el reprocesamiento de jales conlleva a cambios en la especiación de mercurio, sin embargo éste contribuye en mayor grado a la solubilidad del mercurio, ya que el mercurio soluble determinado en jales reprocesados resulta superior en hasta un orden de magnitud respecto al mercurio soluble determinado en calcinas.

En los escenarios de producción secundaria, en los cuales se encuentra poblaciones asentadas alrededor de jales de amalgamación reprocesados, como es el caso de Cedral, el análisis de bioaccesibilidad de mercurio toma una mayor relevancia, debido a que aumentan las posibilidades de una ingesta accidental de partículas con mercurio, por lo que éstos residuos al igual que las calcinas en el escenario de producción primaria, se convierten en peligros potenciales de exposición, que en contraste con residuos de amalgamación sin reprocesar, presentan elevados niveles de mercurio bioaccesible y que a pesar de que la principal especie de mercurio determinada en los jales reprocesados, se debe considerar que ésta es una especie soluble bajo condiciones ácidas. Por otra parte, se demostró que la mayor afectación por mercurio se obtuvo en los suelos donde de acuerdo a datos históricos, se establecieron las Haciendas de Beneficio, a consecuencia del contacto directo del suelo con el mercurio elemental. En el caso de los suelos que no pertenecieron a las antiguas Haciendas de Beneficio, el mercurio proviene de una dispersión de partículas principalmente eólica dadas las condiciones climáticas del sitio.

Con todo lo anterior se puede decir que el aporte de este estudio además de la evaluación de los niveles de mercurio en los diferentes residuos minero-metalúrgicos procedentes de tres diferentes actividades como son la producción primaria de mercurio, el beneficio por amalgamación y la producción secundaria de mercurio a partir de jales de amalgamación, de los cuales existe poca información reportada tanto a nivel nacional como internacional, quedó

establecido cuales son los principales procesos involucrados en cada una de estas actividades que favorecen la movilidad del mercurio en este tipo de matrices, además de evidenciar los altos niveles de afectación de cada una de estas actividades sobre los suelos. Aunado a ello se determinó que tipo de residuos en cada escenario, representan un mayor potencial de exposición de mercurio a la población considerando los mayores niveles de bioaccesibilidad del elemento. Por lo que la información aportada por este estudio debe ser considerada para la toma de decisiones que involucren actividades de restauración de cada uno de los sitios que en primer instancia permitan disminuir y posteriormente eliminar las emisiones de mercurio procedentes de cada uno de estos residuos minero metalúrgicos hacia otros compartimentos ambientales, pero sobre todo, limitar el contacto directo de la población con éstas fuentes potenciales de mercurio.

4. PERSPECTIVAS DEL TRABAJO

Se requiere realizar un muestreo en cada uno de los escenarios con mayor detalle que permita generar mapas de dispersión de la contaminación por mercurio.

Es necesario una caracterización de los lixiviados obtenidos en las pruebas de solubilidad con agua meteórica en residuos provenientes de un escenario de producción primaria, así como la caracterización de los lixiviados de la prueba de bioaccesibilidad en escenarios de producción primaria, amalgamación y producción secundaria, que permita, a través de un modelado termodinámico, la identificación de especies de mercurio responsables de su disponibilidad ambiental.

Se debe llevar a cabo la determinación del contenido de materia orgánica en residuos y suelos procedentes de escenarios de producción primaria, considerando que representa un factor importante en la movilidad del mercurio.

Considerando las condiciones de temperatura, precipitación y evaporación que rigen los escenarios de producción primaria, amalgamación y producción secundaria evaluados, resulta de interés realizar estudios de emisión de vapor de mercurio a partir de residuos y suelos, ya sea *in situ* (estacional) o bien mediante el empleo de cámaras de flujo en laboratorio.

El desarrollo de vegetación sobre los jales de amalgamación reprocessados puede tener un efecto en la distribución del mercurio a lo largo del perfil, por lo que se podría evaluar el contenido de mercurio en la vegetación desarrollada sobre estos residuos.

Es preciso considerar el efecto de matriz en la prueba de extracción secuencial selectiva aplicada sobre residuos y suelos procedentes de escenarios de producción primaria, producción secundaria y amalgamación, por lo que se deben evaluar parámetros como son la relación sólido: líquido, velocidad y tiempo de extracción.

ANEXO A. LOCALIZACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO

CEDRAL

RESIDUOS DE AMALGAMACIÓN SIN REPROCESAR			
ETIQUETA	COORDENADA UTM X	COORDENADA UTM Y	LOCALIZACIÓN
REC-1	324173	2634748	El Caballo
REC-2	324121	2634731	El Caballo
REC-3	324145	2634729	El Caballo
RESIDUO DE PILETAS DE LIXIVIACIÓN			
ETIQUETA	COORDENADA UTM X	COORDENADA UTM Y	LOCALIZACIÓN
REC-4	324123	2634568	El Caballo
RJM-1	323611	2635620	Jesús María
RESIDUOS DE AMALGAMACIÓN REPROCESADOS			
ETIQUETA	COORDENADA UTM X	COORDENADA UTM Y	LOCALIZACIÓN
REC-5	324006	2634424	El Caballo
RJM-2	323415	2635581	Jesús María
RJM-3	323380	2635577	Jesús María

SUELOS DENTRO DE HACIENDAS		
ETIQUETA	COORDENADA UTM X	COORDENADA UTM Y
SDH-1	324232	2634778
SDH-2	323891	2634885
SDH-3	323738	2635148
SDH-4	323926	2635646
SDH-5	323806	2635525
SDH-6	323568	2635874
SDH-7		

SUELOS EXTERNOS A HACIENDAS		
ETIQUETA	COORDENADA UTM X	COORDENADA UTM X
SEH-1	323650	2635076
SEH-2	323568	2634963
SEH-3	323796	2635103
SEH-4		

GUADALCÁZAR

TERREROS			
ETIQUETA	COORDENADA UTM X	COORDENADA UTM Y	LOCALIZACIÓN
TLT-1	350455	2507233	La Trinidad
TSA-1	351303	2505055	San Antonio

CALCINAS			
ETIQUETA	COORDENADA UTM X	COORDENADA UTM Y	LOCALIZACIÓN
CLT-1	350281	2507271	La Trinidad
CLT-2	350267	2507211	La Trinidad
CSA-1	352497	2504601	San Antonio
CSA-2	351416	2504836	San Antonio
CSA-3	351374	2505031	San Antonio

SUELOS/SEDIMENTO			
ETIQUETA	COORDENADA UTM X	COORDENADA UTM X	LOCALIZACIÓN
SLT-1	350151	2507176	La Trinidad
SLT-2	350280	2507340	La Trinidad
SLT-3	350302	2507336	La Trinidad
SLT-4	350308	2507313	La Trinidad
SSA-1	352542	2504634	San Antonio
SSA-2	351466	2504857	San Antonio
SDSA-1	352055	2504655	San Antonio

ANEXO B. CONCENTRACION TOTAL DE MERCURIO

CEDRAL

RESIDUOS DE AMALGAMACIÓN SIN REPROCESAR

REC-1			REC-2			REC-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	275.8	13.3	10	62.1	10.4	10	88.4	7.5
15	464.5	35.9	30	68.9	1.9	30	24.0	2.2
25	532.7	75.3	50	78.8	1.2	50	29.9	0.7
35	521.6	17.7	70	135.8	5.0	70	26.6	3.0
45	568.8	8.8	90	49.7	8.9	90	26.6	3.0
55	583.7	20.1						

RESIDUOS DE PILETA DE LIXIVIACIÓN

REC-4			RJM-1		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	187.4	7.9	5	26.5	0.8
15	148.3	7.4	15	36.2	5.7
25	234.0	5.4	25	22.4	0.8
35	315.1	13.8	35	20.0	2.2
45	483.8	34.6	45	18.5	0.1
55	473.2	7.0	55	20.6	1.7
65	373.1	59.4	65	22.1	4.7

RESIDUOS DE AMALGAMACIÓN REPROCESADOS

REC-5					
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	31.5	0.4	55	37.4	0.2
15	54.0	9.1	65	109.2	8.2
25	60.5	3.8	75	40.3	1.1
35	49.0	8.1	85	71.3	0.0
	49.5	8.9	95	28.0	1.7

RJM-1			RJM-2			RJM-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	26.5	0.8	5	32.5	1.5	5	40.7	0.1
15	36.2	5.7	15	33.2	0.2	15	55.2	3.9
25	22.4	0.8	25	43.6	2.9	25	45.7	14.5
35	20.0	2.2	35	41.1	2.8	35	80.7	15.5
45	18.5	0.1	45	43.1	2.5	45	58.3	2.6
55	20.6	1.7	55	49.8	6.3	55	29.3	8.7
65	22.1	4.7	65	52.2	13.8	65	26.8	0.4
			75	50.1	3.0	75	303.1	50.9
			85	49.8	0.6	85	334.3	15.7
			95	51.1	3.4	95	465.9	44.1

SUELOS DENTRO DE HACIENDAS

SDH-1			SDH-2			SDH-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
10	31.2	0.0	15	173.1	16.6	10	65.1	0.5
30	171.5	29.4	45	143.4	6.8	30	75.6	0.5
50	31.6	3.1	80	115.6	8.7	50	34.0	0.9
75	59.8	3.6				70	24.4	0.2
						90	37.4	1.3

SDH-4			SDH-5			SDH-6		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
10	56.8	0.1	15	5.1	0.0	15	3	0.0
30	50.1	0.8	45	8.8	1.8	45	7	0.2
50	105.8	2.0	75	28.1	1.9	75	18	0.6
65	29.5	0.4						
75	30.0	4.8						
90	0.9	1.0						

SUELOS EXTERNOS HACIENDAS

SEH-1			SEH-2		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	93.2	10.2	5	29.6	2.1
15	92.6	11.3	15	38.0	0.2
25	52.6	1.4	25	42.3	3.7
35	46.8	0.1	35	60.2	5.9
45	23.0	1.9	45	67.8	7.7
55	15.4	0.7	55	61.5	1.9
65	41.2	5.0	65	67.5	1.7
75	15.2	0.7	75	71.2	0.4
85	18.2	0.1	85	76.6	6.0
			95	58.1	2.0

SEH-3			SEH-4		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
10	35.1	4.4	5	102.5	14.1
30	40.9	0.0	15	61.1	10.2
50	71.0	2.8	25	48.2	0.0
70	51.2	1.6	35	58.1	4.7
90	8.2	0.8	45	75.0	9.3
			55	63.4	0.0
			65	103.2	6.5
			75	114.0	5.6
			85	127.0	15.8
			95	142.8	12.5

GUADALCÁZAR

TERREROS

TLT-1			TSA-1		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
16.5	82.1	18.2	20	18.9	3.6
49.5	70.8	8.6	60	9.8	1.9
82.5	39.0	8.2	100	24.1	0.0

CALCINAS

CLT-1			CLT-2		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	37.4	5.6	10	58.5	4.3
15	36.7	3.3	25	35.4	0.1
25	28.9	3.2	35	31.9	2.5
35	19.3	0.7	45	44.6	8.1
45	19.5	3.8	55	46.2	7.5
55	17.4	2.0	65	40.2	5.0
65	19.7	0.0	75	37.7	2.0
75	22.6	8.6	85	46.6	9.0
85	19.6	0.2	95	44.7	3.2
95	32.1	4.1			

CSA-1			CSA-2			CSA-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	42.4	3.7	5	170.1	12.2	7.5	672.7	98.8
15	620.4	345.7	16	256.3	62.4	22.5	828.0	145.7
25	754.1	175.8	25.5	440.2	46.5	35	348.0	10.1
35	175.1	5.0	44	292.8	0.5	45	435.6	190.0
45	91.1	40.4	64	199.4	33.0	55	215.7	26.2
55	48.3	8.9	74	125.7	30.9	65	236.3	27.5
65	113.4	46.7	89	156.9	47.5	75	377.5	47.7
75	109.4	22.6	100	358.8	11.8	85	805.2	117.3
85	150.7	15.1	121	149.4	40.3	95	267.3	4.7
95	145.8	29.3	126	243.5	48.6			

SUELOS/SEDIMENTO

SLT-1			SLT-2		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	196.4	4.2	5	133.2	11.0
15	195.5	4.8	15	63.2	9.4
25	262.5	39.9	25	28.5	1.7
35	260.6	16.6	35	20.0	3.2
45	351.4	1.4	50	376.4	0.3
55	359.8	52.7			
65	543.1	74.9			
75	274.1	51.4			
85	106.0	4.3			
95	62.6	39.6			

SLT-3			SLT-4		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	292.3	33.1	5	211.0	7.8
15	452.8	55.4	15	286.9	14.7
25	384.0	42.1	25	468.4	29.1
35	395.2	19.6	35	1012.1	11.1
45	506.5	33.5			
55	409.4	31.1			

SSA-1			SSA-2			SDSA-1		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	9.9	3.4	1	569.9	31.8	5	19.7	0.4
25	8.8	2.2	7.5	1243.2	24.6	15	43.9	0.4
55	9.7	0.8	50	198.5	30.7	25	57.3	6.1
85	9.8	0.4				35	62.8	17.9
						45	68.0	9.6

ANEXO C. CONCENTRACION SOLUBLE DE MERCURIO

CEDRAL

RESIDUOS DE AMALGAMACIÓN SIN REPROCESAR

REC-1			REC-2			REC-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
15	0.04	8.8E-03	30	9.0E-03	1.2E-03	10	6.6E-03	5.4E-04
30	0.012	2.9E-02	70	1.1E-02	1.1E-02	30	1.3E-02	2.9E-03
50	0.012	1.1E-02	90	9.8E-03	2.5E-03	50	9.2E-03	2.3E-03
						80	6.1E-03	5.2E-04

RESIDUOS DE PILETA DE LIXIVIACIÓN

REC-4			RJM-1		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	0.11	0.00	5	0.02	4.9E-03
15	0.10	0.00	15	0.03	5.8E-04
25	0.24	0.02	30	0.04	2.6E-04
35	0.30	0.01	45	0.06	1.3E-03
45	0.32	0.03	55	0.11	2.9E-02
55	0.27	0.02	65	0.1	4.0E-03
65	0.24	0.02	5	0.02	4.9E-03

RESIDUOS DE AMALGAMACIÓN REPROCESADOS

REC-5					
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
15	0.02	2.4E-03	65	0.11	3.1E-03
25	0.09	9.8E-04	75	0.16	9.0E-03
40	0.12	1.5E-02	85	0.09	2.6E-02
55	0.05	2.2E-03	95	0.02	5.3E-03

RJM-1			RJM-2			RJM-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	0.02	4.9E-03	10	0.03	2.2E-04	35	0.03	5.4E-03
15	0.03	5.8E-04	30	0.12	7.7E-03	45	0.04	1.2E-03
30	0.04	2.6E-04	50	0.07	6.3E-03	75	0.05	6.6E-03
45	0.06	1.3E-03	70	0.09	1.2E-02	85	0.06	2.1E-03
55	0.11	2.9E-02	90	0.04	1.2E-02	95	0.08	0.0E+00
65	0.1	4.0E-03						

SUELOS DENTRO DE HACIENDAS

SDH-1			SDH-2			SDH-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
10	7.1E-03	1.3E-03	15	0.013	2.9E-03	20	8.6E-03	2.8E-03
30	8.6E-03	3.4E-04	45	0.006	1.2E-03	50	5.8E-03	3.9E-04
65	4.4E-03	7.3E-04	80	0.009	6.4E-04	80	3.5E-03	4.5E-04

SUELOS EXTERNO HACIENDAS

SEH-2			SEH-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
35	0.02	1.68E-03	10	0.013	2.1E-03
45	0.02	1.02E-03	30	0.004	6.3E-04
60	0.03	2.44E-03	50	0.007	2.5E-04
80	0.04	1.76E-03	70	0.007	4.7E-04
			90	0.011	0.0E+00

GUADALCÁZAR

CALCINAS

CLT-2			CSA-2			CSA-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
40	0.03	1.1E-03	5	0.01	4.2E-04	7.5	0.01	2.8E-04
95	0.01	7.2E-04	16	0.01	7.8E-04	22.5	0.01	8.1E-06
			44	0.03	1.9E-03	35	0.03	6.8E-03
			64	0.02	4.0E-03	45	0.02	5.8E-03
			74	0.03	1.1E-05	60	0.01	1.8E-04
			100	0.03	3.9E-03	75	0.02	2.5E-03
			121	0.01	0.0E+00	85	0.02	4.5E-03
			126	0.04	0.0E+00	95	0.02	3.1E-04

SUELOS/SEDIMENTO

SLT-1			SLT-3			SLT-4		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
10	0.03	4.2E-04	15	0.01	2.3E-04	15	0.03	8.9E-03
30	0.02	5.7E-04	30	0.04	4.9E-03	25	0.04	4.4E-03
85	0.02	0.0E+00	45	0.03	3.8E-03	35	0.06	3.4E-03
95	0.02	0.0E+00	55	0.03	4.4E-03			

SSA-2			SDSA-1		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
1	0.05	0	5	0.01	1.0E-03
7.5	0.04	0	15	0.01	1.1E-03
50	0.04	0	25	0.02	9.0E-04
			35	0.02	8.2E-04
			45	0.02	4.9E-04

ANEXO D. CONCENTRACION BIOACCESIBLE DE MERCURIO

CEDRAL

RESIDUOS DE AMALGAMACIÓN SIN REPROCESAR

REC-1			REC-2			REC-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	1.1	0.07	10	4.2	0.18	10	0.4	0.01
15	5.3	1.05	70	6.6	2.22	30	2.3	0.16
25	2.6	0.11	90	11.3	0.69	50	3.2	0.02
35	6.9	2.23				80	4.7	0.24
50	7.8	0.00						

RESIDUOS DE PILETA DE LIXIVIACIÓN

REC-4			RJM-1		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	8.6	2.9	5	0.7	0.07
15	16.8	1.5	15	1.0	0.32
25	22.7	6.6	30	1.3	0.11
35	26.4	0.0	45	1.2	0.26
45	59.8	15.2	55	0.5	0.03
55	20.3	0.0	65	1.2	0.18
65	20.6	4.2			

RESIDUOS DE AMALGAMACIÓN REPROCESADOS

REC-5					
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	1.8	0.09	65	6.5	1.58
15	2.1	0.70	75	2.6	0.00
25	4.1	0.30	85	0.6	0.00
40	3.3	0.27	95	1.4	0.00
55	2.6	0.01			

RJM-1			RJM-2			RJM-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	0.7	0.07	10	6.2	0.26	15	0.4	0.04
15	1.0	0.32	30	5.9	2.22	35	1.5	0.06
30	1.3	0.11	50	3.8	0.29	45	3.8	0.30
45	1.2	0.26	70	1.9	0.00	60	1.6	0.00
55	0.5	0.03	90	3.5	0.26	75	11.7	0.00
65	1.2	0.18				85	19.8	2.75
						95	21.5	0.00

SUELOS DENTRO DE HACIENDAS

SDH-1			SDH-2			SDH-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
10	0.7	1.0E-01	15	17.2	7E-01	20	1.0	1.5E-01
30	4.4	9.0E-03	45	5.9	3E+00	50	0.3	2.5E-05
50	0.4	0.0E+00	85	0.4	1E-01	80	2.6	6.6E-02
75	0.4	0.0E+00						

SUELOS EXTERNOS HACIENDAS

SEH-2			SEH-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	0.3	2E-03	10	0.6	2E-01
15	0.3	2E-03	30	1.1	0E+00
25	0.4	0E+00	50	0.6	0E+00
35	0.4	0E+00	70	0.1	2E-04
45	0.6	6E-02	90	0.5	2E-01
60	1.6	0E+00			
80	0.2	2E-02			
95	0.4	1E-02			

GUADALCÁZAR

TERREROS

TLT-1			TSA-1		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
16.5	0.3	2.1E-02	20	0.6	1.2E-01
49.5	0.6	4.2E-02	60	0.8	3.0E-02
82.5	0.4	7.1E-03	100	2.2	4.6E-01

CALCINAS

CLT-1			CLT-2		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
10	0.4	6.4E-02	10	0.5	4.9E-02
25	1.7	9.9E-02	30	2.7	1.3E-01
40	0.1	2.1E-02	55	2.0	7.1E-02
60	0.5	8.5E-02	75	2.0	3.2E-01
80	0.6	9.2E-02	90	2.9	9.2E-02
95	0.7	7.1E-03			

CSA-1			CSA-2			CSA-3		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	8.1	1.6E+00	5	1.5	4.6E-01	7.5	10.7	1.3E+00
20	41.0	7.8E+00	16	3.7	1.1E+00	22.5	69.8	7.9E+00
35	16.0	4.2E+00	25.5	86.3	3.5E-01	35	49.9	1.9E+00
45	13.7	2.5E+00	44	42.4	3.3E+00	45	57.4	8.6E+00
55	10.6	2.8E+00	64	23.4	1.3E-01	60	12.1	1.5E+00
70	14.5	5.2E-01	74	51.3	3.6E+00	75	2.4	7.8E-01
90	19.7	2.0E+00	89	0.8	2.8E-01	85	1.0	1.8E-01
			100	9.1	1.3E+00	95	1.5	2.8E-01
			121	3.6	2.1E-01			
			126	12.2	2.6E+00			

SUELOS/SEDIMENTO

SLT-1			SLT-2		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
10	0.2	3.5E-02	5	0.4	8.5E-02
30	0.5	7.1E-02	15	0.4	4.2E-02
50	0.7	7.1E-02	25	0.5	1.4E-02
65	2.2	1.3E-01	35	0.2	4.2E-02
75	1.4	3.7E-01	50	2.2	2.1E-01
85	0.5	1.3E-01			
95	0.2	8.5E-02			

SLT-3			SLT-4		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
5	0.5	5.7E-02	5	0.4	5.7E-02
15	0.9	1.7E-01	15	0.4	7.1E-02
25	0.9	1.4E-02	25	0.8	2.1E-02
45	1.4	3.8E-01	35	3.1	5.9E-01
55	3.0	6.4E-01			

SSA-2			SDSA-1		
Prof. (cm)	mg/kg	DE	Prof. (cm)	mg/kg	DE
1	1.2	3.3E-01	5	0.6	1.1E-01
7.5	106.6	9.9E+00	15	2.9	1.4E-01
50	28.0	4.2E+00	25	3.3	4.0E-01
			40	5.2	8.5E-02
			55	9.3	1.1E+00

ANEXO E. EXTRACCIÓN SECUENCIAL SELECTIVA

CEDRAL

REC-1	RESIDUO DE AMALGAMACIÓN SIN REPROCESAR EN EL CABALLO									
Prof. (cm)	F1	DE	F2	DE	F3	DE	F4	DE	F5	DE
0 A 10	0.032	1.7E-03	0.022	3.5E-03	2.4	8.2E-03	14.2	3.7	83.3	9.1
10 A 20	0.026	4.4E-03	0.028	2.1E-02	1.0	0.0E+00	8.9	1.7	90.0	6.1
20 A 40	0.036	0.0E+00	0.105	0.0E+00	0.6	1.5E-02	9.2	0.0	90.1	38.4
40 A 60	0.040	4.0E-04	0.127	5.7E-02	0.5	5.8E-02	13.6	1.7	85.7	7.6

REC-4	RESIDUO DE PILETA DE LIXIVIACIÓN EN EL CABALLO									
Prof. (cm)	F1	DE	F2	DE	F3	DE	F4	DE	F5	DE
0 A 10	0.07	1.4E-02	0.18	1E-02	0.8	5.1E-02	20.2	2.7	78.8	0.0
20 A 30	0.08	9.4E-03	0.60	5E-02	1.2	8.4E-02	18.6	0.0	79.6	1.0
40 A 50	0.07	2.0E-02	0.62	7E-02	2.0	2.2E-01	25.5	0.6	71.8	3.5
60 A 70	0.13	7.4E-03	1.37	1E-01	2.4	1.6E-01	21.4	0.0	74.7	6.3

REC-5											
RESIDUO REPROCESADO EN EL CABALLO											
Prof. (cm)	F1	DE	F2	DE	F3	DE	F4	DE	F5	DE	
10 A 20	0.14	3.2E-04	0.70	3.5E-03	1.50	2.3E-03	17.7	0.16	80.0	1.1	
30 A 50	0.19	4.3E-03	1.60	3.5E-02	1.32	1.7E-02	26.3	0.00	70.6	1.2	
50 A 60	0.23	7.3E-04	0.81	2.9E-02	1.28	7.9E-03	10.0	0.00	87.7	0.7	
70 A 80	0.11	5.6E-03	0.42	5.7E-03	0.59	1.0E-03	4.0	0.07	94.9	2.3	
RJM-2											
RESIDUO REPROCESADO EN JESÚS MARÍA											
Prof. (cm)	F1	DE	F2	DE	F3	DE	F4	DE	F5	DE	
0 A 20	0.74	1.5E-02	0.82	0.0E+00	2.19	4.3E-02	16.0	0.83	80.2	1.0	
20 A 40	0.62	3.2E-03	0.42	3.5E-02	0.82	0.0E+00	18.8	0.70	79.4	0.6	
40 A 60	0.70	1.3E-03	0.30	2.0E-02	2.04	2.2E-02	16.6	0.48	80.4	0.2	
80 A 100	0.51	7.4E-03	5.40	7.9E-02	2.31	1.3E-02	14.1	0.75	77.7	0.1	
RJM-3											
RESIDUO REPROCESADO EN JESÚS MARÍA											
Prof. (cm)	F1	DE	F2	DE	F3	DE	F4	DE	F5	DE	
0 A 40	0.01	8.5E-03	0.28	0.0E+00	0.36	5.9E-02	2.9	0.08	96.4	5.5	
70 A 80	0.08	7.4E-04	0.09	0.0E+00	0.03	0.0E+00	2.7	0.00	97.1	5.2	
80 A 90	0.01	6.2E-03	0.01	6.0E-03	0.07	1.3E-02	2.6	0.00	97.3	0.0	
90 A 100	0.00	5.4E-03	0.01	0.0E+00	0.08	1.7E-01	3.6	0.10	96.3	8.1	

GUADALCÁZAR

TLT-1	TERRERO LA TRINIDAD									
Prof. (cm)	F1	DE	F2	DE	F3	DE	F4	DE	F5	DE
0 a 33	0.6	0	5.1	0.00	12.1	0.00	16.8	0.0	65.4	0
33 a 66	0.4	0	4.0	0.05	3.2	0.00	29.4	3.0	63.0	0
66 a 99	0.4	0	2.8	0.19	3.1	0.35	44.9	2.1	48.8	0.2
TSA-1	TERRERO SAN ANTONIO									
Prof. (cm)	F1	DE	F2	DE	F3	DE	F4	DE	F5	DE
0 a 40	0.5	0.00	0.1	0.00	2.7	0.00	13.6	0.0	83.0	0
40 a 80	0.2	0.01	0.2	0.00	4.3	0.16	12.2	0.2	82.9	0
80 a 120	1.0	0.00	1.3	0.00	6.6	0.00	17.8	0.0	73.3	0

CLT-2	CALCINA DE LA TRINIDAD									
Prof. (cm)	F1	DE	F2	DE	F3	DE	F4	DE	F5	DE
0 a 20	0.11	1.3E-02	11.6	6.3E-01	0.6	2.9E-01	6.6	0.3	81.0	2.5
20 a 40	0.35	8.8E-03	5.8	1.8E+00	0.9	2.8E-01	29.1	9.2	63.9	20.3
70 a 80	0.12	0.0E+00	1.3	0.0E+00	3.0	0.0E+00	32.2	0.0	63.4	0.0
80 a 100	0.09	4.0E-03	0.4	3.3E-03	2.8	5.8E-03	55.3	7.1	41.5	0.4
CSA-1	CALCINA DE SAN ANTONIO									
Prof. (cm)	F1	DE	F2	DE	F3	DE	F4	DE	F5	DE
0 a 10	0.16	9.7E-03	0.7	1.5E-01	0.5	3.8E-02	22.7	0.2	76.0	24.9
10 a 30	0.04	1.3E-02	0.8	1.0E-01	1.6	3.5E-01	77.6	49.0	19.9	0.0
50 a 60	0.08	1.2E-02	0.5	1.0E-01	1.8	2.5E-02	10.0	1.9	87.7	2.1
90 a 100	0.03	5.6E-03	0.3	1.8E-01	0.4	1.7E-01	19.7	1.8	79.5	2.7

CSA-2	CALCINA DE SAN ANTONIO									
Prof. (cm).	F1	DE	F2	DE	F3	DE	F4	DE	F5	DE
0 a 10	0.48	8.7E-02	0.09	1.4E-02	1.0	8.8E-02	14.0	0.9	84.4	0.8
22 a 29	1.12	2.3E-01	0.12	2.9E-02	1.2	6.5E-02	24.2	2.7	73.4	4.9
59 a 69	0.43	1.8E-02	1.02	7.7E-03	0.9	3.9E-02	17.6	3.6	80.1	3.2
69 a 79	0.57	1.3E-01	0.03	2.3E-02	0.6	9.1E-02	16.7	2.7	82.1	10.6