



CARACTERIZACIÓN Y MOVILIDAD DE JALES MINEROS EN LA ZONA DE MAYOR PRODUCCIÓN ARTESANAL DE MERCURIO DE MÉXICO

CHARACTERIZATION AND MOBILITY OF MINING TAILINGS IN THE AREA WITH THE HIGHEST ARTISANAL MERCURY PRODUCTION IN MEXICO

García-Mercado Héctor Daniel*^a

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Laboratorios 301, 302, 303 de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental. Edificio E-3 Alimentos y Química Ambiental, Conjunto E, Circuito de la Investigación Científica S/N, Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, 04510 Ciudad de México, México
Correo-e (*e-mail*): iq_danielgarcia@live.com.mx

*Autor a quien debe dirigirse la correspondencia / *Corresponding author*

Recibido / *Received*: Enero / *January* 15, 2023

Aceptado / *Accepted*: Febrero / *February* 14, 2023 (Número 1, enero-junio / *Number 1, January-June*)

Resumen

En las décadas de 1960 y 1970, en México, se explotó el cinabrio (HgS) para la obtención de mercurio elemental (Hg⁰). En la mayoría de los casos, estos residuos mineros o jales (de *xalli*, partículas finas en náhuatl) fueron dispuestos a cielo abierto y han contaminado las zonas cercanas a los lugares de explotación. En este trabajo se presenta la caracterización de las propiedades físicas y químicas de dos residuos mineros con concentraciones mayores de las establecidas en la normativa mexicana para zonas industriales (310 mg/kg) con el objetivo de poder estimar la movilidad del metal. Las muestras fueron ubicadas y tomadas del municipio de Pinal de Amoles, Querétaro, México (Oeste 99°26' al 99°43' y Norte 20°58' al 21°21'). Se determinaron los valores de pH, conductividad hidráulica, contenido de materia orgánica, densidad total, concentraciones de mercurio total y sus especies químicas. También, fueron generados dos lixiviados a través de pruebas de extracción de compuestos tóxicos (PECT) y de metales y metaloides (PEMyM). Los resultados obtenidos mostraron que la concentración de mercurio total es de 374.72 y 333.43 mg/kg; PECT, 108.29 y 111.68 mg/kg; PEMYM, 30.52 y 21.30 mg/kg para las muestras de las ex minas "La Lorena" y "San José", respectivamente, los cuales representan una alta movilidad de la fase sólida a la líquida.

Palabras clave: Jales mineros, mercurio, suelos, lixiviados, contaminación

ABSTRACT

At the 1960 and 1970, cinnabar (HgS) was extracted in Mexico to obtain elemental mercury (Hg⁰). In most cases, these tailings or mining wastes (known as jales²⁷ in Mexico) were disposed to open-sky and contaminated areas nearby places of exploitation. This paper presents the characterization of the physicochemical properties of two samples of mining waste with concentrations of mercury above the values established by the Mexican regulations (310 mg/kg), in order to estimate the mobility of the metal. Samples were located and gathered from the municipality of Pinal de Amoles, Querétaro, Mexico (West 99° 26' to 99° 43' and North 20° 58' to 21° 21'). Values were characterized measuring its pH values, hydraulic conductivity, organic matter content, total density, total mercury concentrations, and chemical species. Also, two leachates were generated through extractive tests for potentially toxic compounds (PECT, by its Spanish acronym) and for metals and metalloids (PEMyM, by its Spanish acronym). Results obtained were the following: Total mercury determined 374.72 and 333.43 mg/kg, the PECT results 108.29 and 111.68 mg/kg, the resulting PEMYM have values between 30.52 and 21.30 mg/kg for samples of "La Lorena" and "San Jose", respectively, representing a high mobility from solid to liquid phase.

Keywords: Mine tailings, mercury, soils, leachates, contamination

Abreviaturas: Hg, mercurio; HgS, sulfuro de mercurio; Hg_{SOL}, mercurio soluble; Hg_{ELEM}, mercurio elemental; Hg_{INTER}, mercurio intercambiable; Hg_{FE}, mercurio fuertemente enlazado; Hg_{ORG}, mercurio orgánico; PECT, prueba de extracción de compuestos tóxicos; PEMYM, Prueba de extracción de metales y metaloides de jales mineros; PN, potencial de neutralización.

²⁷ Jales: Palabra derivada del náhuatl *xalli*, partículas muy pequeñas (arenas finas, según Cabrera, 2002) / *A Nahuatl derived word, xalli, meaning very small particles (very fine sand, according to Cabrera, 2002)*

INTRODUCCIÓN

La tradición minera en México se remonta a la época prehispánica con la explotación de yacimientos metálicos. Dicha actividad adquirió una gran relevancia económica y social en el periodo de la Colonia, cuando se convirtió en el motor del crecimiento económico y modernización de la Corona Española, principalmente, en los estados de Guanajuato (1550), Guerrero, Hidalgo (1552), Querétaro y Zacatecas (1546) a través de la explotación de plata y oro por el método de amalgamación con mercurio o método de patio. Dentro de la explotación de mercurio, el Estado de Querétaro fue el mayor productor a nivel nacional, en la década de 1960, con una producción de 1,680 Ton. Posteriormente, de 1970 a 1974, se registró una producción de 3,712 Ton y una generación de residuos del 25%, es decir, aproximadamente 1000 Ton en este último periodo (Belmont-Bernal, 2008; Navarro-García, 2009; Patiño-Martínez, 2011; SGM, 2010; Volke et al., 2005).

El mercurio se encuentra en la naturaleza en yacimientos de cinabrio (sulfuro mercúrico) que a lo largo de la historia han sido la fuente mineral para la extracción comercial de mercurio metálico o elemental (Hg^0). Para obtenerlo se calienta el mineral a temperaturas superiores a los 540°C. De esta manera, al vaporizar el metal contenido en el mineral, se captan y se enfrían los vapores para obtener el mercurio elemental líquido (PNUMA, 2005; Yarto et al., 2004).

En el área de estudio, así como en las cercanías del estado de Querétaro, México, se realizó una especiación de Hg en una zona fuertemente explotada y que contiene sus residuos mineros conocidos como jales por la palabra náhuatl *xalli*, arenas o partículas finas, donde se empleó el método de patio y la extracción del metal en estudio. Hay otros estados (Guanajuato, Hidalgo, Zacatecas, entre otros) con concentraciones mayores con respecto del límite máximo permisible (23 y 310 mg/kg para zonas urbanas e industriales, respectivamente) en la normativa mexicana (DOF, 2004). Para este estudio se obtuvieron muestras del municipio de Pinal de Amoles, Querétaro (Tabla 1).

Tabla 1. Concentración de las especies de mercurio en suelos de Querétaro, México

Especie	Concentración (mg/kg)			
	Urbana	Ex-mina	Ex-mina*	Ex-mina*
Hg_{SOL}	0.02	0.01	0.16	0.02
Hg_{ELEM}	396.05	196.63	402.78	997.92
Hg_{INTER}	0.11	1.73	6.92	0.23
Hg_{FE}	4.28	7.07	2.88	2.66
Hg_{ORG}	0.95	0.06	2.44	0.11
Hg_{RES}	58.94	13.17	22.81	98.05
Hg_S	54.09	19.29	4.61	105.32
Hg_{TOT}	514.44	237.96	442.60	1204.31

Navarro-García (2009); Santos-Santos y Cruz-Gavilán (2008)

*Se utilizaron para el estudio

Las especies en las que se pueden determinar el mercurio de muestras sólidas son (Belmont-Bernal, 2008; Lechler, 1999; Navarro-García, 2009; Olmos-Espejel, 2006; Santos-Santos y Cruz-Gavilán, 2008):

- **Total (Hg_{TOT}):** Es la cantidad de todas las especies de mercurio presentes en la muestra
- **Soluble (Hg_{SOL}):** Es la cantidad de mercurio unido a iones cloruro
- **Elemental (Hg_{ELEM}):** Es la cantidad de mercurio metálico unido a otro metal y presente en forma de amalgama
- **Intercambiable (Hg_{INTER}):** Corresponde a la porción de Hg total que puede ser intercambiado de sitios activos en suelos o sedimentos, por ejemplo, lodos, materia orgánica y óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso

- **Fuertemente enlazadas (Hg_{FE}):** En ella se encuentran especies unidas a compuestos de Fe y Mn, además de una porción de Hg orgánicamente enlazado y que puede ser extraído a la solución mediante acidificación de los sitios orgánicos y liberar de esta forma al mercurio
- **Orgánicas (Hg_{ORG}):** Representa la cantidad de Hg unido a los ácidos húmicos y fúlvicos contenidos en la materia orgánica de los suelos. El ácido húmico es el material orgánico generalmente oscuro, que puede ser extraído del suelo por medio de varios disolventes y que es insoluble en ácidos diluidos. Por su parte, el ácido fúlvico es el material colorido que queda remanente en la solución, después de remover el ácido húmico acidificando el medio
- **Fracción residual (Hg_{RES}):** Cantidad de Hg que no se logró extraer en ninguna de las etapas
- **Sulfuro mercúrico (HgS):** La fracción sulfuros representa principalmente la cantidad de Hg en forma de *cinabrio* que contiene la muestra.

El ciclo del mercurio en el ambiente se realiza por etapas múltiples de emisión-recepción (Figura 1). La atmósfera o atmósfera es donde se realiza el mecanismo principal de transferencia y continúa con su transporte, depositación en el suelo o agua y su reemisión. Se habla de tres tipos de especies de mercurio en su ciclo: Hg^0 , tiene una duración que puede variar de semanas a meses (vida media de un año), su oxidación puede verse afectada por las concentraciones de contaminantes como el O_3 , SO_2 o el hollín; Hg^{+2} , resultante de la oxidación de Hg^0 puede durar en la atmósfera de 5 a 14 días y es la especie más soluble, y; $Hg_{(p)}$, se puede someter a la depositación directa húmeda o seca en la superficie del suelo cerca de la fuente de emisión. En el agua, las especies de mercurio pueden ser transportadas por la lluvia hacia suelos, sedimentos o estar disueltas en el medio. A través del contacto con microorganismos el mercurio puede transformarse a especies orgánicas y entrar en la cadena trófica o transformarse en HgS y depositarse en sedimentos (Ariya et al., 2009; de-Jesús-García, 2007; Ebinghaus et al., 1999; Estado de Utah-EE.UU., 2010; Patiño-Martínez, 2011).

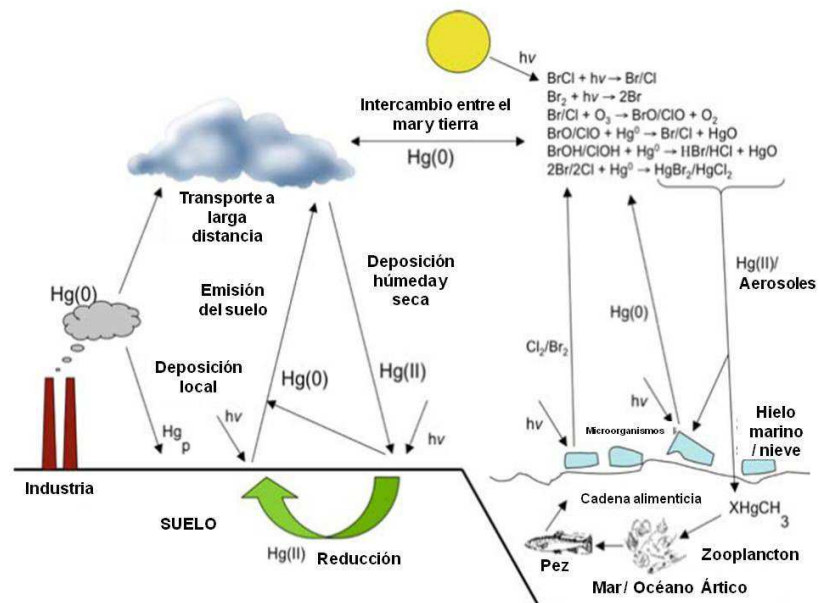


Figura 1. Ciclo biogeoquímico del mercurio: Esquema simplificado de la transformación del mercurio en el ambiente (Ariya et al., 2009²⁸)

En los suelos está unido a diferentes fases sólidas o elementos; por lo que, la selección de los mecanismos de extracción es importante para limpiar un sitio. Las formas iónicas de mercurio se absorben fuertemente por los suelos y sedimentos y se desorben lentamente. Los minerales de las

²⁸ Aún cuando la referencia señala la cadena trófica en el Océano Ártico los mecanismos de transferencia son válidos para cualquier cuerpo de agua [Nota de las y los editores(as)]

arcillas pueden absorber iones de mercurio a un pH de 6 de forma óptima (EPA, 2007; Hempel y Thoeming, 1999).

La contaminación por la capacidad de lixiviación de los metales y metaloides pesados en los jales mineros puede llegar a cuerpos de agua causando daños a la flora y fauna; además, aumentando su biodisponibilidad y los riesgos a la salud (Navarro-García, 2009; Olmos-Espejel, 2007; Ruiz-López, 2009).

López-Tejedor et al. (2010) citan a autores como Lindsay (1979); Andersson (1979); Schuster (1991) que mencionan sobre "la movilidad y biodisponibilidad del mercurio, va a estar determinada por una serie de factores fisicoquímicos entre los que se encuentra: El pH, el potencial redox, los iones cloro, bromo y yodo presentes, así como, los óxidos de Fe y Mn y la materia orgánica". Los autores también mencionan que "según Higuera et al. (2003) los valores de pH más elevados están relacionados con las mayores concentraciones de mercurio, ya que se ve favorecida la retención de éste en forma de cinabrio (HgS)", añadiendo que "la estabilidad del mercurio en los suelos se ve influenciada por el pH. De modo que en suelos con calizas o margas a los que se les añade HgCl_2 , se ve incrementada la reducción de las sales de Hg a Hg^0 y de este modo aumentan a su vez las pérdidas de mercurio por volatilización cuando el pH aumenta de 5.3 a 6.4".

Gemici (2008) reporta sobre la movilidad de los metales en agua, residuos mineros y flujo de sedimentos por una mina de cinabrio. Se determinaron los valores de pH ácidos 2.55 y 2.7, concentraciones de Hg de 0.25 y 0.274 $\mu\text{g/L}$.

Patiño-Martínez (2011) caracterizó la lluvia proveniente del municipio de San Joaquín, Querétaro en tres zonas: Zona arqueológica Ranas, Toluquilla y la Cabecera municipal. En su estudio reporta concentraciones de mercurio total soluble e insoluble de 36.49 y 60.47 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Además, valores de pH de la lluvia de 4.96 a 6.

Para elegir la tecnología adecuada para su estabilización es necesario considerar los procesos y fenómenos fisicoquímicos y microbiológicos que ocurren en su entorno original, el suelo. Por estas razones, la evaluación de algunas propiedades clave de un suelo que lo contenga, ya sean físicas, químicas y/o microbiológicas, contribuye al mejoramiento del proceso de remediación. Esta evaluación, además de ser útil para tomar acciones pertinentes en el mejoramiento de dichos procesos, permite ubicar las zonas más importantes para evitar problemas potenciales de dispersión de este metal (EPA, 2007). Por ello, este trabajo tiene como objetivo evaluar o caracterizar algunas propiedades físicas y químicas claves de dos muestras de materiales sólidos tomados de una zona del estado de Querétaro, México, donde se han detectado problemas de salud en la población que reside en sus alrededores con el fin de poder predecir e interpretar la posible movilidad del metal a diferentes fases (agua, aire, vegetación).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomaron dos muestras de suelos contaminados con mercurio en una zona del Municipio de Pinal de Amoles, Querétaro, México, en la temporada de secas (mayo) con el apoyo de la autoridad ambiental federal y de la Presidencia del Municipio. Las determinaciones físicas y químicas experimentales se realizaron por triplicado en cada muestra:

➤ Muestreo

Se realizó una toma de muestra de los suelos bajo estudio de tipo superficial aleatorio simple aproximadamente a 20 o 30 cm de profundidad (DOF, 2000; Sas-Nowosielska et al., 2008). Se tamizó la muestra a un tamaño de partícula menor a 0.7 cm con una malla antes de colocarla en los recipientes sellados con respecto al plan de muestreo sugerido en las normas mexicanas (DOF, 2003; 2006). Para la ubicación geográfica de los sitios se utilizó un *GPS* (GARMIN-GPSmap60), por sus siglas en inglés.

➤ **Caracterización de propiedades físicas y químicas**

Se determinaron las propiedades físicas y químicas de los dos suelos para caracterizarlos a través de los métodos presentados en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Propiedad y método usado para determinar las características físicas y químicas en los suelos

Propiedad	Descripción
Valor de pH	Se utilizó el método potenciométrico para determinarlo. Se utilizaron 10 g de suelo con un diámetro de partícula menor de 0.1 cm (tamiz #18), 20 mL de agua desionizada con agitación manual con un agitador de vidrio por un periodo de 30 min (DOF, 2000; Sas-Nowosielska et al., 2008)
Humedad	Se determinó por el método gravimétrico (OHAUS Analytical plus ZG-1). Las muestras de material (tamiz #18) húmedas fueron pesadas, puestas a secar en un horno Precision Scientific Model 16EG por un periodo de 20±2 h. Posteriormente, fueron colocadas en un desecador y se midió la temperatura hasta alcanzar una masa constante (DOF, 2000; Fernández-L. et al., 2006)
Conductividad hidráulica (K)	Se utilizó un permeámetro diseñado para medir un gradiente hidráulico de carga variable de conformidad con el método D-2434. Las dimensiones del dispositivo eran: El área transversal, A, de 15.76 cm ² ; el área transversal del tubo de alimentación, a, de 3.61 cm ² ; la longitud o altura de la cama de suelo de 0.25 m, el tamaño de partícula menor a 0.7 cm hasta 149 µm (suelo pre-tamizado del muestreo). Se alimentó con agua corriente, se midieron el tiempo, volumen de llenado del 'rebosadero' y la diferencia de alturas (ASTM, 2006; FIURU, 2010; Geankoplis, 1998; GGRH, 2011; Quezada, 2006)
Materia orgánica	Se determinó a través del método de Walkley y Black (1934) que es la valoración volumétrica del K ₂ Cr ₂ O ₇ (Mallinckrodt AR) con una solución de FeSO ₄ .7H ₂ O (J.T. Baker ACS Reagent cat. 2070-01). Se utilizaron 0.5 g de suelo, diámetro de partícula menor a 0.1 cm (tamiz # 18) y para el cálculo de la cantidad se consideró un factor de corrección de 1.724 para los suelos de México (DOF, 1985, 2000)
Densidad real	Se utilizó el método del picnómetro. Se determinó a través del desplazamiento de volumen en el líquido provocado por una masa conocida de suelo (DOF, 2000). El tamaño de partícula del suelo fue menor de 0.1 cm (tamiz #18)
Potencial de Neutralización (PN)	Este parámetro indica el contenido másico de CaCO ₃ por tonelada de suelo en ppm. Se determinó a través de la reacción con HCl (J.T. Baker ACS cat. 9535-05) 1 N a temperatura ambiente por 24 horas y medir el valor de pH; después, valorar la mezcla con NaOH (J.T. Baker ACS cat. 3722-05) 0.1 N a un pH de 8.3. Se utilizó un tamaño de partícula menor a 0.74 mm (DOF, 2003)

➤ **Mercurio**

Se determinaron las concentraciones del mercurio total y sus especies, los productos de extracción de compuestos tóxicos (PECT) y los productos de extracción de metales y metaloides (PEMyM). Las muestras de suelos (o residuos mineros) se hicieron reaccionar con varios reactivos en secuencia para obtener las diferentes especies del Hg en suelos (**Tabla 3**). Se consultaron las páginas informativas de Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V. (2008, 2009, 2010a, 2010b, 2011).

El tamaño de partícula del suelo fue de 149 µm (Tamiz #100) y se utilizaron 10 g de suelo. Se utilizaron parrillas con agitación magnética y con calentamiento (Barnstead/Thermolyne Model 526C) y centrífuga (Eppendorf 5810R) para separar la fase sólida de la acuosa. Para determinar la concentración de mercurio en las fases acuosas se utilizó espectrofotometría de absorción atómica de flama (EAAF) marca Perkin-Elmer 3100 (Belmont-Bernal, 2008; Lechler, 1999; Navarro-García, 2009; Olmos-Espejel, 2006; Santos-Santos y Gavilán-Cruz, 2008; Sas-Nowosielska et al., 2008).

Para el análisis estadístico se utilizó la prueba "t", con un intervalo de confianza del 95%, para la comparación de las determinaciones fisicoquímicas de los materiales bajo estudio, todas las determinaciones se hicieron por triplicado y se presentan los datos promedios y su desviación estándar (Statgraphics Centurion XVI.I, 2012).

Tabla 3. Especiación de mercurio, PECT, PEMyM y PN en suelos

Especie	Reacción o medio de reacción
Hg _{TOT}	Se agregan 5 mL de HNO ₃ (J.T. Baker ACS cat. 9621-05) y 15 mL de HCl (J.T. Baker ACS cat. 9535-05) se calienta y agita la mezcla a 85°C por 45 minutos
Hg _{SOL}	Agregar 20 mL de agua desionizada y agitar por 2 horas
Hg _{ELEM}	Calentar la muestra de suelo a 180°C por 48 h; después, realizar el procedimiento para Hg _{TOT}
Hg _{INTER}	Agregar 40 mL de MgCl ₂ ·6H ₂ O (J.T. Baker ACS) 0.5 N, agitar la mezcla por 2 h y centrifugar a 3500 rpm por 10 min
Hg _{FE}	Agregar 40 mL de HCl 0.5 N (J.T. Baker ACS cat. 9535-05), agitar la mezcla por 2 h y centrifugar a 3500 rpm por 10 min
Hg _{ORG}	Agregar 20 mL de NaOH (J.T. Baker ACS cat. 3722-05) 0.5 N y agitar la mezcla por 2 h; después, agregar 20 mL de CH ₃ COOH (Baker Analyzed cat. 9507-61) al 4%, agitar la mezcla por 2 h y centrifugar a 3500 rpm por 10 min
Hg _S	Agregar 40 mL de una solución saturada de Na ₂ S·xH ₂ O (x=7-9, Merck 35%) por 24 h y centrifugar a 3500 rpm por 10 min
Hg _{RES}	Realizar el procedimiento para Hg _{TOT} después de la obtención de Hg _S
PECT	Se realiza determinando el pH del suelo (menor o mayor de 5.0) y, dependiendo de éste, se hace reaccionar el suelo con alguno de dos reactivos por un periodo de 18±2 h y temperatura de 23±2 °C con agitación magnética de 30 rpm. Reactivo 1, mezcla de CH ₃ COOH (Baker Analyzed cat. 9507-61) y NaOH (J.T. Baker ACS cat. 3722-05) para obtener un pH = 4.93. Reactivo 2, CH ₃ COOH (Baker Analyzed cat. 9507-61) para obtener el pH de 2.88 (DOF, 2008). El tamaño de partícula utilizado fue de 149 µm y se determinó el Hg por espectrofotometría de absorción atómica de flama (Perkin-Elmer 3100).
PEMyM	Utiliza como reactivo una mezcla de H ₂ O-CO ₂ a un pH de 5.5. La relación reactivo-suelo (20:1) se deja reaccionar por un periodo de 18±2 h y temperatura de 23±2°C con agitación magnética de 30 rpm y se separan las fases. La determinación de las concentraciones de Hg por espectrofotometría de absorción atómica de flama (Perkin-Elmer 3100) (DOF, 2003)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

➤ Muestreo

Se realizó del 2 al 3 de mayo en época de secas. En la **Tabla 4** y **Figura 2** se pueden observar las características de los sitios muestreados; así como, la ubicación geográfica de dichos sitios. Los sitios muestreados fueron los de las ex-minas "La Lorena" (QP/L) y "San José" (QP/SJ) donde se extrajo el mercurio a partir del cinabrio en las décadas de 1960-70. Para la ubicación geográfica de los puntos se utilizó un equipo tipo GPS (GARMIN-GPSmap60), por sus siglas en inglés.

Comparando las distancias para los suelos y/o residuos mineros de la ex-mina "La Lorena" la distancia de diferencia entre el muestreo de Navarro-García (2009) y el de este estudio fue de 50 m, mientras que para la ex-mina "San José" solamente fue de 17 metros.

➤ Caracterización de propiedades físicas y químicas

Los resultados obtenidos para las pruebas físicas y químicas realizadas a los materiales (**Tabla 5** y **Figura 3**) dieron valores de pH, para ambos suelos, moderadamente alcalinos (7.5<pH<8.5) con respecto de la normativa (DOF, 2000). Los suelos presentan diferencias significativas con respecto a la prueba t (95%). Los valores de la humedad resultaron ser menores del 3%, es decir, con un bajo contenido de humedad y sin diferencias estadísticamente significativas con respecto a la prueba t. La

conductividad hidráulica (K) de los materiales es intermedia ($10^{-3} > K > 10^{-5}$ cm/s), debido posiblemente al tamaño de partícula que, en su mayoría, es de algunos μm ; sin embargo, la fase acuosa puede atravesar el sólido provocando la lixiviación del metal. Este resultado es similar a la arena sucia o arena limosa (ASTM, 2006). Estas pruebas no presentaron diferencias estadísticamente significativas. La materia orgánica en ambos materiales dio valores bajos, menores al 2%, con respecto a las referencias (Boszke et al., 2007; DOF, 2000) y presentan diferencias estadísticamente significativas (DOF, 1985). La densidad real, determinada a los materiales, fue mayor a 2 g/cm^3 . El potencial de neutralización resultó tener una gran cantidad de carbonatos y ser alcalinos ($> 21 \text{ ppm}$) con respecto de la normativa (DOF, 2003).

Tabla 4. Cuaderno de bitácora de ubicación e identificación de las muestras tomadas en el Municipio de Pinal de Amoles, Querétaro

Muestra (código)	Ubicación del suelo contaminado*	Ubicación del suelo muestreado	Uso de suelo/ Vegetación / Cultivos
QP/L	N 21°09'43.7" O 99°36'25.8" Alt. 2028 m	N 21°09'43.5" O 99°36'24.1" Alt. 2013 m	Ex-mina "La Lorena", Comunidad El Perico Extracción de mercurio/Silvestre/Siembra de maíz
QP/SJ	N 21°10'14.7" O 99°36'39.4" Alt. 2028 m	N 21°10'15.2" O 99°36'38.9" Alt. 2032 m	Ex-mina "San José", Comunidad Puerto de Guadalupe Hornos de destilación de mercurio/Silvestre/Habitacional

*Navarro-García (2009); Santos-Santos y Gavilán-García (2008)



Figura 2. Ubicación de los sitios contaminados con mercurio, puntos negros, (Navarro-García, 2009) y ubicación de los suelos, cuadrados blancos, La Lorena (QP/L) y San José (QP/SJ) en Google-Earth (2015)

Tabla 5. Resultados obtenidos de propiedades físicas y químicas de los materiales recolectados de las ex minas "La Lorena" (QP/L) y "San José" (QP/SJ)

Parámetro	QP/L*	QP/SJ*
pH**	7.96 ± 0.05	8.29 ± 0.08
Humedad (%)	1.77 ± 0.28	1.15 ± 0.57
K (cm/s)	6.12X10 ⁻³ ± 2.64X10 ⁻³	8.34X10 ⁻³ ± 1.725X10 ⁻³
Materia orgánica (%)**	1.35 ± 0.3	0.58 ± 0.3
Densidad (g/cm ³)**	2.469 ± 0.015	2.621 ± 0.034
PN (ppm)**	162.5 ± 11.0	126.3 ± 7.8

*Resultados por triplicado

** Diferencias estadísticamente significativas

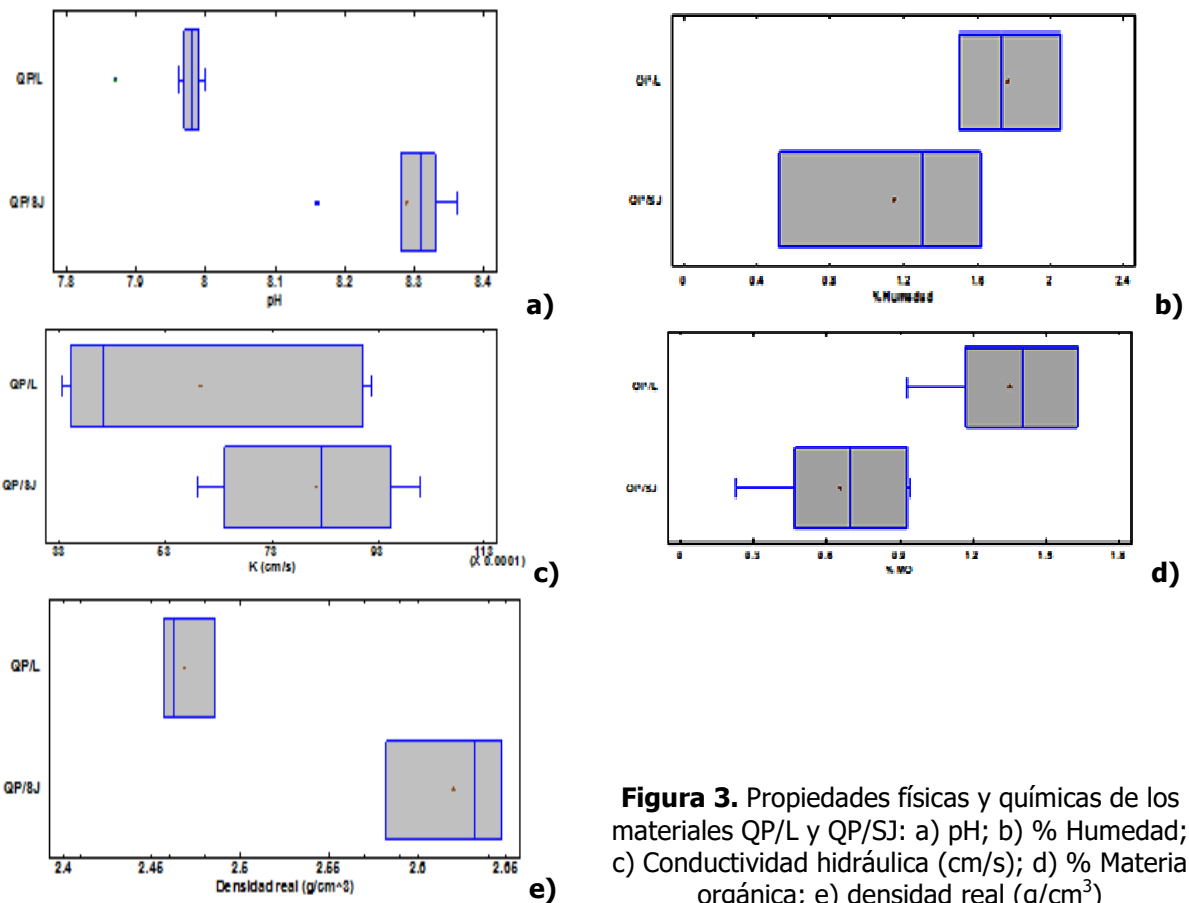


Figura 3. Propiedades físicas y químicas de los materiales QP/L y QP/SJ: a) pH; b) % Humedad; c) Conductividad hidráulica (cm/s); d) % Materia orgánica; e) densidad real (g/cm³)

Para obtener las concentraciones de mercurio y sus especies (**Tabla 6** y **Figura 4**) en los materiales bajo estudio los datos indican que hubo poca variabilidad. Estadísticamente, entre las especies solubles (Hg_{SOL}), intercambiables (Hg_{INTER}), fuertemente enlazadas (Hg_{FE}), orgánicas (Hg_{ORG}) y residual (Hg_{RES}) no se detectaron diferencias ($p < 0.05$). Sin embargo, los resultados en los que los dos materiales en estudio difieren estadísticamente fueron las especies de mercurio elemental (Hg_{ELEM}) y sulfuro (HgS).

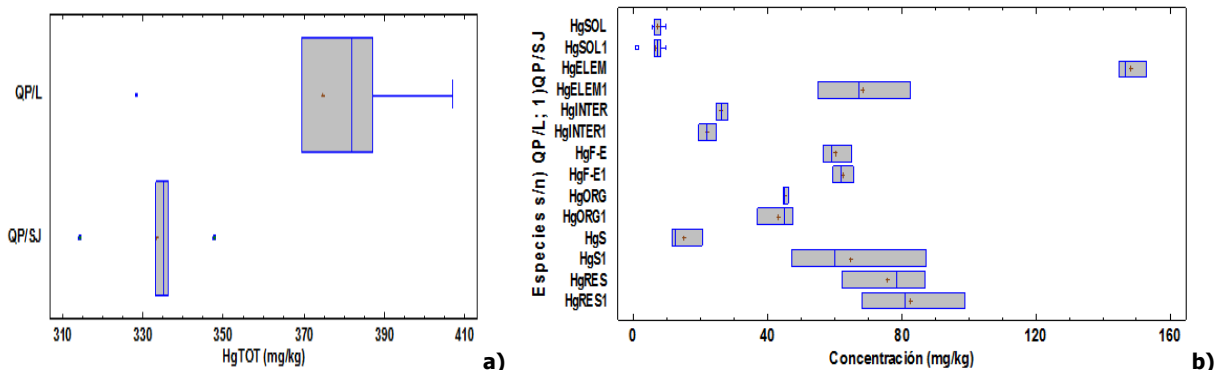
Los lixiviados generados a través de la metodología PECT (Hg_{LIX-139}) para ambos materiales fueron hechos reaccionar con el reactivo 2. El valor del pH de la solución, de CH₃COOH que se agregó a cada material era de 2.49. Ambos materiales resultaron ser estadísticamente iguales ($p < 0.05$).

Tabla 6. Especiación de mercurio en suelos del estado de Querétaro, México

Parámetro	QP/L (mg/kg)*	Porcentaje con respecto a Hg _{TOT} (%)	QP/SJ (mg/kg)*	Porcentaje con respecto a Hg _{TOT} (%)
Hg _{TOT}	374.72 ± 29.16		333.43 ± 12.04	
Hg _{SOL}	7.00 ± 1.70	1.87	6.30 ± 3.23	1.88
Hg _{ELEM} **	148.11 ± 4.21	39.52	68.20 ± 13.82	20.45
Hg _{INTER}	26.16 ± 1.75	6.98	21.99 ± 2.49	6.59
Hg _{FE}	60.14 ± 4.38	16.05	62.31 ± 3.02	18.68
Hg _{ORG}	45.15 ± 0.76	12.04	43.15 ± 5.47	12.94
Hg _S **	14.86 ± 4.83	3.96	64.79 ± 20.64	19.43
Hg _{RES}	75.80 ± 12.69	20.22	82.63 ± 15.54	24.78
Hg _{LIX-139}	108.29 ± 17.70	28.89	111.68 ± 8.77	33.49
Hg _{LIX-141} **	30.52 ± 5.71	8.14	21.30 ± 3.03	6.38

*Resultados por triplicado

**Diferencias estadísticamente significativas

**Figura 4.** Especiación química secuencial de Hg en los materiales bajo estudio (QP/L y PQ/SJ): a) Mercurio total; b) Especies

El contenido de mercurio total presente en los lixiviados generados a través de la metodología de PEMyM (Hg_{LIX-141}) para ambos materiales, considerando la intemperización del agua de reacción agregada a cada material (la cual tenía un valor de pH de 5.53), presentan diferencias estadísticamente significativas.

También, se puede observar que el mercurio soluble (Hg_{SOL}) en el estudio previo (Navarro-García, 2009) era de 0.02 y 0.16 mg/kg y en este estudio de 7 y 6.3 mg/kg para los suelos de las ex-minas "La Lorena" y "San José", respectivamente, lo que conlleva a suponer que aumentaría la movilidad del mercurio. El trabajo previo no reporta el valor de pH para los suelos estudiados. Aunque, en el trabajo de López-Tejedor et al. (2010) se menciona que "se ha demostrado que cuando el pH aumenta, el Hg(OH)₂ aparece como especie dominante mientras que Hg(OH)Cl aparece como especie en transición y el HgCl₂ disminuye". En el mismo estudio de López-Tejedor (2010) se menciona "según Higuera *et al.* (2003) los valores de pH más elevados están relacionados con las mayores concentraciones de mercurio, ya que se ve favorecida la retención de éste en forma de cinabrio (HgS). También se ha comprobado que la estabilidad del mercurio en los suelos se ve influenciada por el pH". Todos estos datos son mostrados en la **Figura 5**.

Otro factor es la diferencia de mercurio elemental (Hg_{ELEM}) con respecto del estudio previo (Navarro-García, 2009) y el actual que pasaron de 998 y 403 ppm, aproximadamente, a 148 y 68 mg/kg para los suelos y/o residuos mineros de las ex-minas "La Lorena" y "San José", respectivamente. En el trabajo de López-Tejedor (2010) comenta que "de modo que en suelos con calizas o margas a los que se les añade HgCl₂, se ve incrementada la reducción de las sales de Hg a Hg⁰ y de este modo

aumentan a su vez las pérdidas de mercurio por volatilización cuando el pH aumenta de 5.3 a 6.4". Esto haría suponer que el mercurio elemental fue transportado a la atmósfera y/o intercambiado en otras especies dentro del suelo, que será motivo para una siguiente investigación.

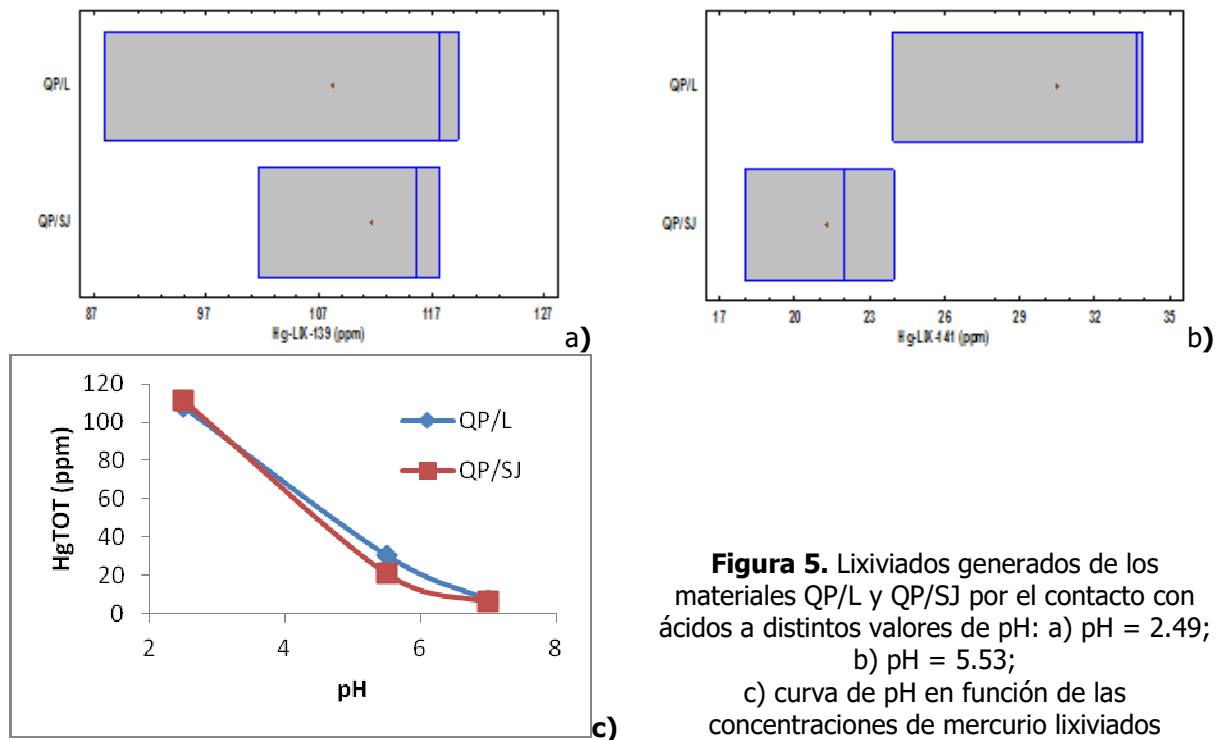


Figura 5. Lixiviados generados de los materiales QP/L y QP/SJ por el contacto con ácidos a distintos valores de pH: a) pH = 2.49; b) pH = 5.53; c) curva de pH en función de las concentraciones de mercurio lixiviados

Para finalizar, nuevamente, en el trabajo de López-Tejedor (2010) llaman a la suma de las fracciones soluble (Hg_{SOL}) e intercambiable (Hg_{INTER}) fracción fácilmente disponible. Para el presente estudio, estas dos fracciones están entre 8 y 9% del mercurio total, es decir, la concentración está entre 28 y 33 mg/kg de suelo, aproximadamente, que podrían movilizarse ya sea a través de plantas, microorganismos, lixiviarse en el agua, etc. Esa concentración está por encima del LMP con respecto de la normativa de uso de suelo residencial de 23 mg/kg (DOF, 2004).

CONCLUSIONES

Ambos materiales tienen similitudes en sus propiedades fisicoquímicas como su lixiviación, Hg_{TOT} , potencial de hidrógeno alcalino, densidad mayor a 2 g/cm^3 , baja conductividad hidráulica y un alto potencial de neutralización. Sin embargo, estadísticamente, son muy distintos y para dar conclusiones definitivas se requiere conocer más sobre el ciclo biogeoquímico del Hg.

Una de las características que se presentó con respecto de estudios anteriores (Navarro-García, 2009; Santos-Santos y Gavilán-García, 2008) es el cambio en las concentraciones de mercurio en un espacio relativamente reducido entre ambos muestreos, especialmente en la determinación de mercurio total de 1,204.3 y 442.60 mg/kg a las concentraciones determinadas actualmente 374.72 ± 29.16 y 333.43 ± 12.04 mg/kg para QP/L y QP/SJ, respectivamente. Hay una reducción del contenido de mercurio de los dos sitios. Además, se encontró que las especies del mercurio en suelos (Hg_{SOL} , Hg_{INTER} , $\text{Hg}_{\text{F-E}}$, Hg_{ORG}) han aumentado y el Hg_{ELEM} ha disminuido su concentración con respecto al tiempo. Esto pudiera deberse a su posible emisión a la atmósfera o a que haya sido absorbido en el subsuelo o haya llegado a algún cuerpo de agua cercano por escorrentías o cambios en el enlace (o especie) provocados por microorganismos y plantas que se han adaptado al lugar.

Por ello, la siguiente fase de esta investigación sería someter estos materiales a un proceso biológico de remediación usando especies vegetales resistentes y evaluando la traslocación del mercurio a la atmósfera (Ebinghaus et al., 1999; Estado de Utah-EEUU, 2010).

Otra de las posibles causas del cambio de concentraciones de las especies de mercurio podría ser debida a que el agua de lluvia ha cambiado sus valores de pH (4.9-6.0) por las actividades industriales y la quema de combustibles fósiles, teniendo concentraciones de SO_4^{2-} y NO_3^- de 1.76 y 7.72 mg/L, respectivamente (Patiño-Martínez, 2011). También, se han reportado concentraciones de mercurio total soluble e insoluble de 36.49 y 60.47 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, en la lluvia del estado de Querétaro (Patiño-Martínez, 2011) que pudieran provocar los cambios de las concentraciones y lixiviación del mercurio fuera mayor. Otros mecanismos serían los de re-emitir a la atmósfera y/o incorporar a un cuerpo de agua el mercurio. La siguiente fase experimental también podría incluir la adición de "lluvia ácida". Se espera que, con estos experimentos pudieran esclarecerse algunas de las dudas que emergieron de esta fase de la investigación.

Teniendo en cuenta que, con el tiempo, algunos minerales se comportan como ácido productores y otros como generadores de alcalinidad que neutralizan la acidez, conociendo esta característica se puede predecir la calidad de los drenajes de mina cuando se produzca la alteración de los materiales excavados. Para ello se recurre al empleo de uno o varios *ensayos estáticos* en los que se determina el potencial ácido/base de los materiales. También se acostumbra emplear *ensayos cinéticos* (principalmente métodos de lixiviación) *in-situ* o en laboratorio en los que se reproducen las condiciones ambientales de campo (físicas, químicas y biológicas). Y, en otros casos, se recurre al empleo de técnicas que incluyen procedimientos geofísicos y/o geoquímicos (Aduviri, 2018). Con respecto al PN se obtuvieron, experimentalmente, valores altos por lo que no se generarían drenajes ácidos o se amortiguaría la acidez de la lluvia que reporta Patiño-Martínez (2011).

GLOSARIO DE SIGLAS Y DEFINICIONES

GPS	Global Point Source
ND	No detectable
NFPA	National Fire Protection Agency
QP/L	Ex mina La Lorena
QP/SJ	Ex mina San José
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales de México
UNAM	Universidad Autónoma Nacional de México

RECONOCIMIENTOS

El autor agradece al Programa de Maestría y Doctorado de Ingeniería de la UNAM por el apoyo financiero para realizar el trabajo de campo y por permitir el presente trabajo. La beca de doctorado fue otorgada por la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM. El autor y su comité tutorial agradecen al personal de la Delegación Querétaro de la SEMARNAT, particularmente al Dr. Gerardo Serrato-Ángeles y al Sr. Eduardo Sarmiento-Aguilar, así como al personal de la Presidencia Municipal de Pinal de Amoles, Ing. Jesús Mota y Jesús Aguas-Hernández, por el apoyo brindado para realizar el muestreo de suelos contaminados con mercurio en Pinal de Amoles, Querétaro, México.

REFERENCIAS

- Aduviri, O. 2018. Técnicas de prevención y control de la generación ácida minera. Rev. Medio Ambiente y Minería. (4):24-31. ISSN 2519-5352.
- Andersson, A. 1979. Mercury in soil. In: *The Biogeochemistry of mercury in the Environment*. Nriagu, J.O (Ed.). Elsevier, pp. 79-112. Amsterdam, Países Bajos.
- Ariya, P.A., Peterson, K., Snider, G., Amyot, M. 2009. Mercury chemical transformation in the gas, aqueous and heterogeneous phases: State of the art science and uncertainties. Springer Science – Business Media. New York, EE.UU.

- ASTM. 2006. Método D2434 – 68: Standard Test Method for Permeability of Granular Soils (Constant Head). American Society for Testing and Materials. Washington, EE.UU.
- Belmont-Bernal, F. 2008. Especiación química secuencial de mercurio en suelos contaminados del Estado de Hidalgo. Tesis de Licenciatura. UNAM. México D.F., México.
- Boszke, L., Kowalski, A., Astel, A., Baranski, A., Gworek, B., Sienkiewicz, J. 2007. Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated area. *Environ. Geol.* 55:1075-1087.
- de-Jesús-García, R. 2007. Bioacumulación de mercurio en plantas silvestres de zonas mineras de México. Tesis de Licenciatura. UNAM. Ciudad de México, México.
- DOF. 1985. NOM-AA-021-1985: Protección al ambiente – contaminación del suelo: Determinación de materia orgánica. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Ciudad de México, México.
- DOF. 2000. NOM-021-SEMARNAT-2000: Establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos: Estudios, muestreo y análisis. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Ciudad de México, México.
- DOF. 2003. NOM-141-SEMARNAT-2003: Procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post-operación de presas de jales. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Ciudad de México, México.
- DOF. 2004. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Ciudad de México, México.
- DOF. 2006. NOM-AA-132-SCFI-2006: Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, manejo de la muestra. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Ciudad de México, México.
- DOF. 2008. NOM-AA-139-SCFI-2008: Residuos. Prueba de extracción para compuestos tóxicos (PECT). Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Ciudad de México, México.
- Ebinghaus, R., Tripathi, R.M., Wallschläger, D., Lindberg, S.E. 1999. Mercury sites contaminated: Natural and antropogenic mercury sources and their impact on the air-surface exchange of mercury on regional and global scales. Springer-Verlag. Heidelberg, Alemania.
- EPA. 2007. Treatment technologies for mercury in soil, waste and water. Environmental Protection Agency. EE.UU.
- Estado de Utah-EE.UU. 2010. Atmospheric transport of mercury. http://www.mercury.utah.gov/atmospheric_transport.htm.
- Fernández-L., L.C., Rojas-A., N.G., Roldán-C., T.G., Ramírez-I., M.E., Zegarra-M., H.G., Uribe-H., R., Reyes-A., R.J., Flores-H., D., Arce-O., J.M. 2006. Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados. IMP-INE-SEMARNAT. Ciudad de México, México.
- FIURU. 2010. Métodos para determinar el coeficiente de conductividad hidráulica. Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Uruguay. <http://www.fing.edu.uy/iet>
- Geankoplis, J.C. 1998. Procesos de transporte y operaciones unitarias. Ed. Continental S.A. de C.V. Ciudad de México, México.
- Gemici, Ü. 2008. Evaluation of the water quality related to the acid mine drainage of abandoned mercury mine (Alaşehir, Turkey). *Environ. Monit. Assess.* 147:93-106.
- GGRH. 2011. Hidrogeoquímica: Lecciones. Grupo de Gestión de Recursos Hídricos. <http://www.agua.uji.es>
- Google Earth. 2015. Mapas versión 5.2.1.1588.
- Hempel, M., Thoeming, J. 1999. Mercury contaminated sites: Remediation Techniques for Hg-Contaminated sites. Springer-Verlag. Heidelberg, Alemania.
- Lechler, P.J. 1999. Mercury contaminated sites: Modern mercury contamination from historic amalgamation milling of silver-gold ores in the Carson River, Nevada and Jordan Creek, Idaho, importance of speciation analysis in understanding the source, mobility, and fate of polluted materials. Springer-Verlag. Heidelberg, Alemania.
- López-Tejedor, I., Sierra, M.J., Rodríguez, J., Millán, R. 2010. Estudio de la absorción y distribución del mercurio en *Nerium oleander* L. en la rivera del Río Valdeazogues (Estación de Chillón-Almadén). Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Madrid, España. ISSN1135-9420.
- Lindsay, W.L. 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons, 449 pp. New York, EE.UU.
- Navarro-García, R. 2009. Estudio de los suelos contaminados por mercurio del estado de Querétaro, sus especies y ensayos de biodisponibilidad. Tesis licenciatura. UNAM. Ciudad de México, México.
- Olmos-Espejel, J.J. 2006. Estudio de los métodos de especiación química secuencial de mercurio en jales de minería. Tesis de Licenciatura. UNAM. Ciudad de México, México.
- Patiño-Martínez, P. 2011. Distribución y deposición de Hg_{TOTAL} en agua de lluvia en la zona de San Joaquín, Qro. en el periodo de secas frías y secas calientes. Tesis de Maestría. UNAM. Ciudad de México, México.
- PNUMA. 2005. Evaluación mundial sobre el mercurio. Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Suiza.
- Quezada, L.C. 2006. Darcy y su contribución a la hidráulica. *Revista Ciencia Ahora (Colombia)*. 18:1-6 <http://en.calameo.com/read/0023624259e51e1feb0f6>
- Ruiz-López, V. 2009. Remoción de cadmio y zinc de aguas residuales de una industria minera mediante reactores biológicos que simulan un humedal artificial. Tesis de Maestría. UNAM. Ciudad de México, México.
- Santos-Santos, E., Cruz-Gavilán, I. 2008. Project sequential chemical speciation of mercury in contaminated sites of México. Proyecto MC/4030-01-02. UNEP-UNAM. Ciudad de México, México.
- Sas-Nowosielska, A., Galimska-Stypa, R., Kucharski, R., Zienlonka, U., Malkowski, R., Gray, L. 2008. Remedation aspect of microbial changes of plant rhizosphere in mercury contaminated soil. *Environ. Monit. Assess.* 137:101-109.
- Schuster, E. 1991. The behaviour of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes. A review of the literature. *Water Air and Soil Pollution*. 57: 667-680.
- SGM. 2010. Panorama minero del estado de Querétaro. Servicio Geológico Mexicano, Secretaría de Economía, Coordinación General de Minería. Ciudad de México, México.
- Sigma-Aldrich Química S.A. de C.V. 2011. MSDS: Mercury (II) Chloride. sigma-aldrich.com
- Sigma-Aldrich Química S.A. de C.V. 2010a. MSDS: Dimethylmercury. sigma-aldrich.com

-
- Sigma-Aldrich Química S.A. de C.V. 2010b. MSDS: Mercury (I) Chloride. sigma-aldrich.com
Sigma-Aldrich Química S.A. de C.V. 2009. MSDS: Mercury. sigma-aldrich.com
Sigma-Aldrich Química S.A. de C.V. 2008. MSDS: Mercury (II) Sulfide. sigma-aldrich.com
Statgraphics Centurion XVI.I. 2012. Página electrónica: <https://www.statgraphics.com/download-statgraphics-centurion-xvi>.
Volke, T., Velasco, J.A., de-la-Rosa, D.A. 2005. Suelos contaminados por metales y metaloides: Muestreo y alternativas para su remediación. Ed. INE – SEMARNAT. Ciudad de México, México.
Yarto, M., Gavilán, A., Castro, J. 2004. La contaminación por mercurio en México. Gaceta Ecológica (INE, Ciudad de México, Mexico). 72:21-34.