

García-Martínez, R., Hernández Solís, J.M., Muñoz-Torres, C., Carrillo-Chávez, A. 2025. Caso de Estudio. Acumulación de Mercurio en Suelos Agrícolas de San Joaquín, Sierra Gorda Queretana (SGQ), Zona Rural: Distribución Espacial y Modelación de la Varianza Temporal del Mercurio (Hg), p. 337-346. En: J.G. Cerón Bretón, R. M. Cerón Bretón y M. López Cisneros (ed.). Tópicos Selectos de Contaminación Ambiental. Universidad Autónoma de Campeche. 366 p. ISBN 978-607-8907-33-5. doi 10.26359/EPOMEX01202517.

Caso de Estudio. Acumulación de Mercurio en Suelos Agrícolas de San Joaquín, Sierra Gorda Queretana (SGQ), Zona Rural: Distribución Espacial y Modelación de la Varianza Temporal del Mercurio (Hg)

*R. García-Martínez¹, J. M. Hernández Solís¹,
C. Muñoz-Torres² y A. Carrillo-Chávez²*

¹Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático
Universidad Nacional Autónoma de México.

²Instituto de Geociencias
Universidad Nacional Autónoma de México

Resumen

Dada su amplia distribución en el medio ambiente natural y su potencial de transporte global, el mercurio (Hg) se considera un contaminante ubicuo en la zona minera más importante del centro de México: la Sierra Gorda de Querétaro. El objetivo de este trabajo es presentar información sobre la distribución de Hg en suelos agrícolas. Concentraciones de Hg en los suelos colectados en 2015 y 2016 en depósitos de mercurio en el área de San Joaquín. Las concentraciones de Hg en el suelo fueron significativamente más altas que el nivel de referencia, lo que pone de relieve los impactos de las actividades antropogénicas. El patrón de distribución vertical mostró un claro enriquecimiento en la superficie y una disminución con la profundidad de los suelos. Las características de los yacimientos en esta zona son típicas de zonas mineralizadas de origen hidrotermal, es decir zonas oxidadas en superficie como consecuencia de los procesos de meteorización que dejan vetas de cuarzo, oro y óxidos. **Palabras clave:** mercurio en el suelo, distribución espacial, difracción rayos X, tendencia temporal, San Joaquín, Querétaro.

Abstract

Mercury (Hg) is a widespread pollutant in the Sierra Gorda of Querétaro, the main mining area in central Mexico, due to its extensive presence in the natural environment and potential for global transport. This study aims to provide data on the distribution of Hg in agricultural soils. Soil samples were collected in 2015 and 2016 from mercury deposits in the San Joaquín area. The concentrations of Hg in the soils were notably higher than the reference level, indicating the impact of human activities. The vertical distribution pattern revealed significant enrichment at the surface, with concentrations decreasing with soil depth. The characteristics of the deposits in this area align with typical mineralized zones of hydrothermal origin, featuring oxidized surface zones created by weathering processes, leaving behind veins of quartz, gold, and oxides.

Keywords: Mercury on the ground, Spatial distribution, X-ray diffraction, Temporal trend, San Joaquín, Querétaro.

Introducción

La explotación de mercurio (Hg) en México es una actividad que se realiza desde la época prehispánica; los hornos generalmente son artesanales y el proceso puede variar en las diferentes minas. Dado que los equipos de producción artesanal no cuentan con ningún tipo de equipo de control, la actividad es altamente contaminante y está prohibida por la Agencia de Protección Ambiental (por sus siglas en inglés, EPA de EUA). El objetivo de este estudio fue presentar información sobre la distribución de Hg en suelos agrícolas recolectados en el periodo del 2015-2016 en sitios mineros en San Joaquín, Sierra Gorda Queretana (SGQ), ubicada a 135 km al noreste de la Ciudad de México a una altura promedio de 2440 msnm (msnm-metros sobre el nivel del mar). Al sur del SGQ se encuentran importantes yacimientos de cinabrio (HgS) a lo largo del gran territorio mesoamericano. Los diversos tipos de residuos producidos son fuentes potenciales de contaminación por metales y metaloides; así mismo, sus efectos tóxicos y su movilidad en el medio ambiente depende de diversos factores físicos – químicos que varían según el sitio, el metal de que se trate y la forma química y/o mineralogía en que se encuentre el residuo. El Hg es una amenaza para los ecosistemas naturales por su toxicidad a bajas concentraciones, bioacumulación y circulación en la atmósfera. La contaminación medioambiental por metales pesados es producida por una gran cantidad de actividades humanas, incluyendo la minería, práctica agrícola y disposición en el suelo, la aplicación de fertilizantes o fungicidas. En general los metales se distribuyen en

el suelo entre fracciones con distinto grado de labilidad, cambiables, ligados a materia orgánica, a óxidos de hierro y manganeso y a estructuras minerales. Así mismo, la liberación del mercurio elemental gaseoso desde la superficie terrestre hacia la atmósfera ocurre durante el intemperismo físico y químico de suelos y sedimentos.

La concentración de Hg en el suelo varía como consecuencia del desequilibrio entre los índices de producción de Hg, su dilución y dispersión. Es decir, la concentración de Hg dependerá de la relación de fuerzas entre las fuentes contaminantes y las condiciones de autodepuración atmosférica (Mason *et al.*, 2000). El estudio del Hg, en términos de su concentración, características químicas y físicas, y su probable mecanismo de incorporación a la lluvia, permite crear un marco de referencia para prevenir, controlar y reducir la contaminación del aire provocada por actividades mineras que afectan directamente la salud. El problema de la contaminación por Hg, lo originan diversos factores, entre ellos, la cantidad y la variedad de las fuentes emisoras. Cabe señalar la emisión de elementos como manganeso (Mn), mercurio (Hg) y selenio (Se), provienen en su mayoría, de fuentes naturales; sin embargo, en el plano regional, las fuentes antropogénicas pueden contribuir de manera importante en un contaminante a escala local (Chen *et al.*, 2013). Un ejemplo de ello, es cómo el mercurio llega a los cuerpos de agua a través de la descarga de diversos efluentes. Entre los efluentes principales se encuentran los de la extracción minera, refinamiento de productos mineros o por la liberación al ambien-

te de corrosiones tanto industriales como vehiculares. La contaminación por Hg a la atmósfera será determinada por la diferencia entre lo presente en la naturaleza y lo que se elimina a través de los procesos de remo-

ción atmosférica que incluyen la disolución, deposición, precipitación y erosión de los suelos (Wängberg *et al.*, 2007; Masahiro & Asakura, 2007).

Metodología

Difracción de Rayos X

Un total de 30 muestras fueron sometidas a trituración para obtener partículas de 200 μm , las muestras fueron analizadas en un difractómetro marca D8 Advance marca Bruker AXS, acoplado a un tubo de rayos-X de ánodo de cobre (radiación $\text{CuK}\alpha$) λ : 1.5418 Å.

Fluorescencia de Rayos X

Parte de estas muestras (30) también se sometieron a una prensa hidráulica durante 30 segundos, las muestras fueron secadas a 110 °C durante 12 horas, las pastillas de polvo prensado fueron analizadas en el equipo de FRX marca SPECTROXEPOS, equipado con un tubo de Rodio y ventana de Berilo de 125 micras.

El modelo meteorológico WRF

Weather Research and Forecasting (por sus siglas en inglés, WRF-) es un sistema numérico de pronóstico del tiempo a mesoescala no-hidrostático, desarrollado para aplicarse en el estudio de fenómenos meteorológicos. Desarrollado por NCAR (National Center of Atmospheric Research), la National Oceanic and Atmospheric Administration, los National Centers for Environmental Prediction (NCEP) y el Forecast Systems Laboratory (FSL), la Air Force Weather Agency (AFWA), la Naval Research Laboratory, Oklahoma University, y la Federal Aviation Administration (FAA).

Resultados y discusión

En el proceso informal de producción de mercurio (Hg), el cinabrio se tritura y se cuece en un horno artesanal construido con tubos de acero y ladrillos de adobe y sellado con barro para evitar fugas. El horno no cuenta con una chimenea para la salida de los gases y estos salen por una apertura que se encuentra en extremos de tubo, emitiendo

y saliendo estos gases a cualquier dirección que tenga el viento en ese momento.

Distribución espacial del mercurio (Hg)

Las concentraciones de Hg en el suelo fueron significativamente más altas que el nivel de referencia de suelos agrícolas (0.5 a 314

mg kg⁻¹), lo que pone de relieve los impactos de las actividades antropogénicas. El patrón de distribución vertical mostró un claro enriquecimiento en la superficie y una disminución con la profundidad de los suelos. El municipio de San Joaquín presenta lamentables procesos de contaminación ambiental por metales traza, destacándose entre los problemas la inadecuada disposición de los residuos mineros abandonados alrededor de las bocaminas, botaderos o relaves, que constituyen un foco de contaminación permanente en perjuicio del hombre y el medio ambiente, por lo que no es difícil prever el aumento en los niveles de afectación de los cuerpos de agua naturales, como lo son los ríos Extoráz y Moctezuma, un ejemplo de esto es como el Hg llega a los cuerpos de agua a través de la descarga de diversos efluentes. Entre los principales efluentes se encuentran los procedentes de la extracción minera, el refinado de productos mineros o por la liberación al medio ambiente.

La concentración de Hg para las muestras de suelo recolectadas (figura 1) fue de 103.88 mg.kg⁻¹ valor máximo, un valor de 10.77mg kg⁻¹ como mínimo y una media de 51.77mg kg⁻¹. En nuestra área de estudio este valor promedio se encuentra por encima del límite permitido por la norma oficial mexicana NOM-I47-SEMARNAT/SSA-2004, para suelos de uso agrícola, residencial o comercial que es de 23 mg kg⁻¹ lo cual puede tener un efecto ecológico en el ambiente.

Por otro lado, se realizaron los análisis químicos elementales y mineralógicos, aplicando las técnicas de Fluorescencia de rayos X y Difracción de rayos X (FRX y DRX), a las muestras de suelo del interior de dos minas que operaran en la región, así como un microanálisis químico cualitativo mediante Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS) a muestras de suelo y rocas. El FRX indica que las muestras de suelos y rocas mineras están compuestas en su mayoría por CaO y SiO₂ seguido de MgO, Fe₂O₃, SO₃

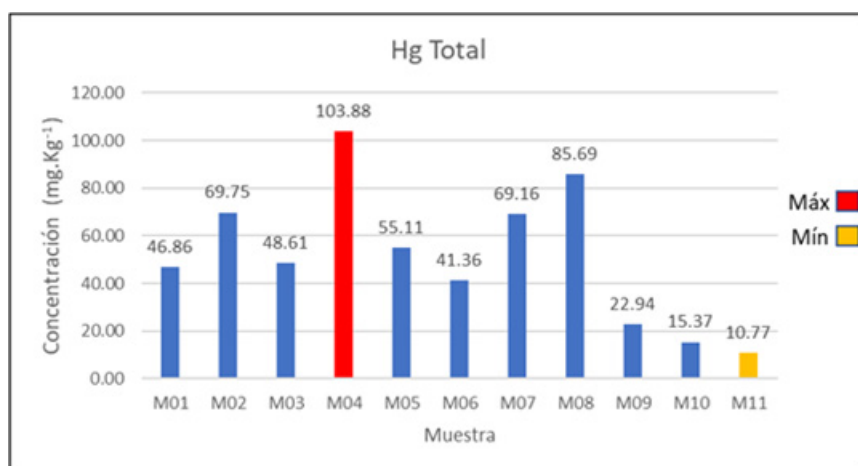


Figura 1. Concentración de Hg en mg kg⁻¹ en muestras de suelo de San Joaquín.

con una clara diferencia de porcentajes entre el suelo y la roca. Con el análisis DRX se identificaron minerales de calcita, cuarzo, yeso, hematita y caolinita. Las muestras fueron analizadas en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca JEOL JSM-IT300 LV con EDS marca Bruker XFlas 6/30.

Los análisis EDS muestran una composición en peso de 47.6–68.7 % Hg y entre 18–30.7 % S y otros óxidos, porcentajes que están relacionados con el mineral cinabrio. La cuantificación del mercurio total (HgT) en suelos muestra la remanencia de mercurio en la zona, el cual podría incorporarse a diferentes matrices de aire, agua y suelo. La figura 2A, B, C y D, presenta las muestras

M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 y M8 vistas en un microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM), en las imágenes se observan partículas de diferentes formas y tamaños, así como diferentes colores relacionados con su composición química. El tamaño de las partículas varía de 1 μm a 200 μm . En el mineral M1, los indican una composición de 60–68% Hg y 26–30 % S, que podría corresponder al mineral cinabrio (HgS), el porcentaje restante es una mezcla de óxidos afines a impurezas por contaminación resultante del contacto con otros minerales presentes. En el mineral M2 se realizó un análisis, los resultados muestran una composición entre el 94 a 98 % de SiO_2 , lo indica un mine-

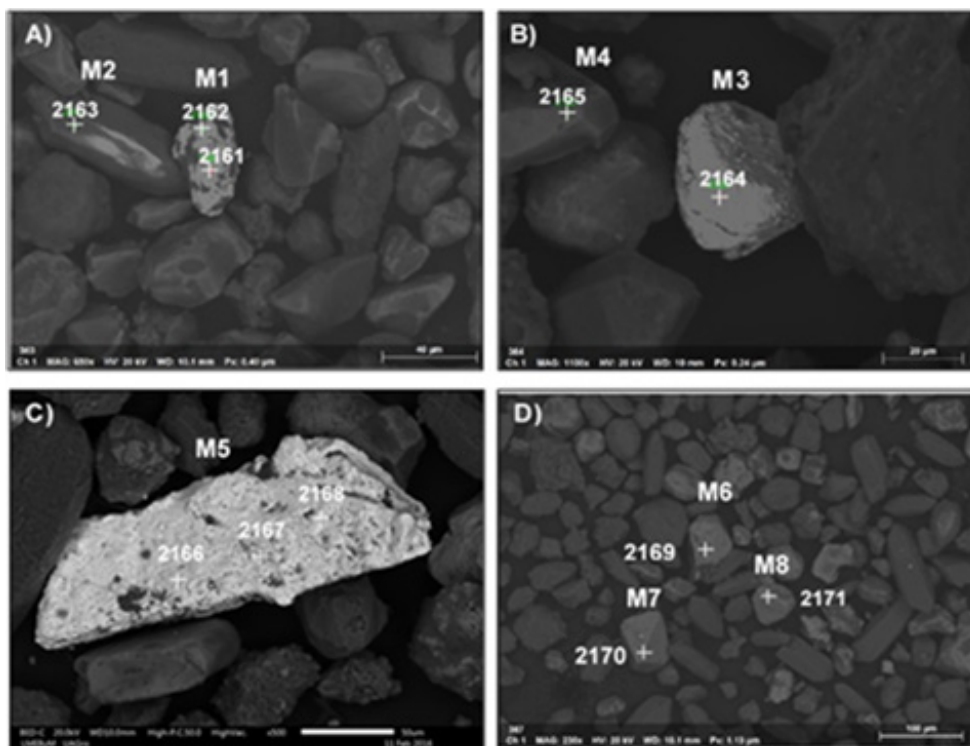


Figura 2. Presenta las muestras M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 y M8, vistas en un Microscopio Electrónico escaneando (MEB o SEM).

ral de cuarzo, el 2 % restante son óxidos de aluminio, hierro y titanio, relacionados con impurezas de otros minerales. Para M3 los resultados indican que el mineral está compuesto por un 75% Hg y 19 % S, característica de al mineral de HgS, el 6 % restante es una mezcla de óxidos relacionados con contaminación de otros minerales. Para el caso de M4, los resultados muestran que el mineral está constituido por 51 % Fe y 21% Ti; esto podría corresponder a un mineral de ilmenita, un óxido de hierro y titanio (FeTiO_3), también observamos una mezcla de óxidos (28 %), relacionados con otros minerales presentes, observando un potencial geológico minero en situ. Para M5, los resultados indican que el mineral está compuesto en promedio por un 60% Hg y un 22% S, al igual que M1 y M3, presenta una componente de HgS, el 18% restante es una mezcla de óxidos. M6, M7 y M8, presentan similitud en composición de acuerdo con un nivel de significancia (α) del 5 % lo que podría indicar un sistema geopolimérico cuyos módulos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ son de 70.0 % y 30 %, respectivamente.

Modelo de transporte de Hg

La concentración natural de mercurio en el suelo se debe principalmente a la meteorización y erosión de los materiales originales, como el cinabrio, el metacinabrio (De Temmerman *et al.*, 2003; Rodríguez *et al.*, 2006); y el nivel de Hg en el suelo puede verse influenciado por las propiedades del suelo, incluido el contenido de materia orgánica, el pH del suelo y los microbios del suelo (Randall & Chattopadhyay, 2004; Vega *et al.*, 2004; Mirlean *et al.*, 2008; Lu *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2013; Bavec *et al.*,

2014). Los aportes de Hg de origen antropogénico al suelo dominan sobre la contribución de fuentes naturales (Jiao *et al.*, 2012; Li & Feng, 2012; Teng *et al.*, 2014). Se estimó que la deposición atmosférica relacionada con los procesos industriales representó el 60,8% del aporte anual total de Hg en los suelos agrícolas, y la aplicación de diversos fertilizantes se identificó como el segundo mayor aportador de Hg en los suelos. Estas actividades han llevado a un aumento general de la concentración de Hg a escala local, regional y global (Henriques *et al.*, 2013; Hagan *et al.*, 2015). El suelo agrícola es un importante depósito de Hg y sirve como eslabón de la cadena alimentaria humana (Zhang *et al.*, 2010a; Meng *et al.*, 2014; Pan *et al.*, 2016b).

Nuestro objetivo era revelar el patrón de distribución espacial a nivel nacional del Hg en suelos agrícolas, evaluar el estado de la contaminación utilizando un índice de geoacumulación, examinar la influencia de las propiedades del suelo y los parámetros meteorológicos en la acumulación de Hg en el suelo, e identificar las principales fuentes de Hg. La modelación permitió ver el impacto de la actividad minera en la región y las zonas aledañas a las minas, ya que se detectaron altas concentraciones, que pueden ser perjudiciales para la población local. Se indican las localidades cercanas a la zona; las minas que fueron consideradas dentro del modelamiento están señaladas con una cruz roja y los puntos de monitoreo de Hg dentro del poblado de San Joaquín con un punto azul. También presenta la región de estudio que se consideró para analizar el impacto local de las minas de mercurio dentro de las comunidades donde operan. Por otro

lado, para analizar la afectación de la región minera en las localidades más importantes, también se realizaron corridas dentro de un segundo dominio de modelación.

Se estimó que la deposición atmosférica era responsable del 60.8 % del aporte anual total de Hg a los suelos agrícolas (Meng *et al.*, 2014). La quema de carbón es una de las fuentes antropogénicas más importantes de Hg a la atmósfera, especialmente en la región de San Joaquín que cuenta con casi el 60 % de las minas que operan con hornos artesanales a cielo abierto en la región. Las propiedades del suelo y los parámetros meteorológicos explicaron con más detalle la

distribución geográfica de la concentración de Hg.

En las figuras 3a y 3b, muestran la concentración máxima horaria y máxima diaria encontrada en el área, durante el período de modelado comprendido entre el 3 y el 24 de marzo de 2015, respectivamente. Las concentraciones horarias máximas observadas rondan los $130 \mu\text{g m}^{-3}$, mientras que los valores diarios son de $8 \mu\text{g m}^{-3}$. El modelado preliminar nos permite ver el impacto de las empresas mineras en la región y las zonas aledañas a las minas, ya que se detectaron altas concentraciones, que pueden ser perjudiciales para la población local.

Conclusiones

Los análisis con la técnica FRX en las muestras de suelo y roca evidencian compuestos SiO_2 , TiO_2 , MgO , CaO , Na_2 , P_2O_5 , SO_3 y altos valores de volátiles los cuales presentan gran diferencia con los desechos de mina. Con los análisis de DRX se identificaron minerales calcita, cuarzo, yeso, hematita y cao-

linita. Los análisis MEB con EDS, muestran la asociación de Hg en minerales del suelo posiblemente por adsorción con la materia orgánica, debido a la alta composición porcentual de cinabrio/(HgS), minerales de arcilla y óxidos de manganeso y hierro formando complejos coloidales.

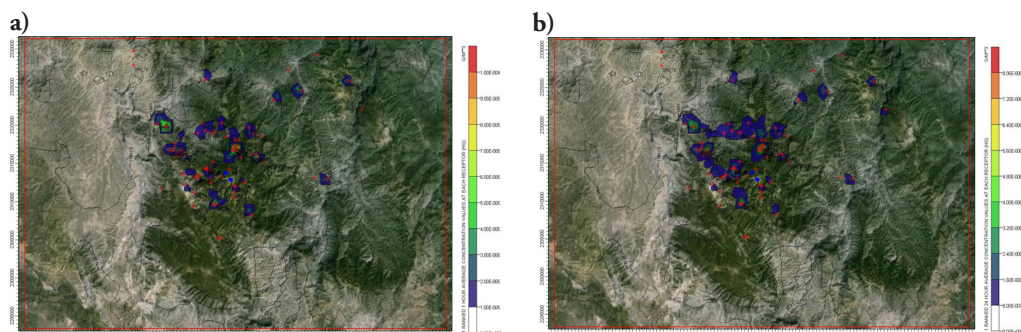


Figura 3. a) Concentración máxima horaria de Hg en el área, marzo 3–24, 2015. b) Concentración máxima diaria de Hg en el área, marzo 3–24, 2015.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA), a los habitantes y mineros de la Sierra Gorda de Qro. Al Ingeniero Carlos Linares López, integrante del Laboratorio Universitario de

Petrología (LUP) a cargo de la operación de microscopio electrónico y de la operación de la microsonda electrónica de barrido del Instituto de Geología.

Literatura citada

- Bavec S, Biester H, Gosar M (2014) Urban sediment contamination in a former Hg mining district, Idrija, Slovenia. *Environ. Geochem. Health*, 36, 427-439.
- Chen HF, Li Y, Wu HX, Li F (2013) Characteristics and risk assessment of heavy metals pollution of farmlandsoils relative to type of land use. *J. Ecol. Rural Environ.*, 29, 164-169.
- De Temmerman L, Vanongeval L, Boon W, Hoenig M, Geypens M (2003) Heavy metal content of arable soils in Northern Belgium. *Water Air Soil Pollut.*, 148, 61-76.
- Hagan N, Robins N, Hsu-Kim H, Halabi S, Espinoza Gonzales RD, Ecos E, Richter D, Vandenberg J (2015) Mercury hair levels and factors that influence exposure for residents of Huancavelica, Peru. *Environ Geochem Health*, 37(3), 507-14.
- Henriques B, Rodrigues SM, Coelho C, Cruz N, Duarte AC, Römkens PF, Pereira E (2013) Risks associated with the transfer of toxic organo-metallic mercury from soils into the terrestrial feed chain. *Environ In*, 59, 408-417.
- Jiao W, Chen W, Chang AC, Page AL (2012) Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: a review. *Environ Pollut.*, 168, 44-53.
- Li XP and Feng LN (2012) Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China. *Atmos. Environ.*, 47, 58-65.
- Lu CA, Zhang JF, Jiang HM, Yang JC, Zhang JT, Wang JZ, Shan HX (2010) Assessment of soil contamination with Cd, Pb and Zn and source identification in the area around the Huludao Zinc Plant. *J. Hazard Mater*, 182, 743-748.
- Masahiro Sakata and Kazuo Asakura (2007) Estimating contribution of precipitation scavenging of atmospheric particulate mercury to mercury wet deposition in Japan. *Atmospheric Environment*, 41(8), 1669-1680.
- Mason RP, Lawson NM, Sheu GR (2000) Annual and seasonal trends in mercury deposition in Maryland. *Atmospheric Environment*, 34, (11), 1691-1701.
- Meng M, Li B, Shao JJ, Wang T, He B, Shi JB, Ye ZH, Jiang GB (2014) Accumulation of total mercury and methylmercury in rice plants collected from different mining areas in China. *Environ Pollut.*, 184, 179-86..
- Mirlean P, Baisch I, Machado E. Shumilin (2008) Mercury contamination of soil as the result of long-term phosphate fertilizer production. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 81, 305-308.
- Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMAR-NAT/SSA1-2004.
- Randall, P., Chattopadhyay, S (2004) Influence of pH and oxidation-reduction potential (Eh) on the dissolution of mercury-containing mine wastes from the Sulphur Bank Mercury Mine. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 21, 93-98.

- Rodrigues S, Pereira ME, Duarte AC, Ajmone-Marsan F, Davidson CM, Grcman H, Hos-sack I, Hursthouse AS, Ljung K, Martini C, Otabbong E, Reinoso R, Ruiz-Cortes E, Urquhart GJ, Vrscaj B (2006) Mercury in urban soils: a comparison of local spatial variability in six European cities. *Sci. Total Environ*, 368, 926-936.
- Pan L, Ma J, Hu Y, Su B, Fang G, Wang Y, Wang Z, Wang L, Xiang B (2016) Assessments of levels, potential ecological risk, and human health risk of heavy metals in the soils from a typical county in Shanxi Province, China. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 23, (19), 19330-19340.
- Teng Y, Wu J, Lu S, Wang Y, Jiao X, Song L (2014) Soil and soil environmental quality monitoring in China: A review. *Environ. Int.*, 69, 177-199.
- Vega FA, Covelo EF, Andrade ML, Marcet P (2004) Relationships between heavy metals content and soil properties in minesoils. *Anal. Chim. Acta*, 524, 141-150.
- Wängberg I, Munthe J, Amouroux D, Andersson ME, Fajon V, Ferrara R, Gårdfeldt K, Horvat M, Mamane Y, Melamed E (2008) Atmospheric mercury at Mediterranean coastal stations. *Environmental Fluid Mechanics*, 8, 101-116.
- Zhang H, Feng X, Larssen T, Qiu G, Vogt RD (2010) In inland China, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure. *Environ Health Perspect.*, 118(9), 1183-1188.