

11. Rehabilitación de suelos contaminados y jales mineros con mercurio empleando tratamiento electrocinético, fitorremediación y barreras permeables reactivas de hierro

DIANA IRENE TREJO MARTÍNEZ*

IRMA ROBLES GUTIÉRREZ**

ERIKA BUSTOS BUSTOS***

DOI: <https://doi.org/10.52501/cc.196.11>

Resumen

En México se encuentra el poblado denominado San Joaquín, en la Sierra Gorda de Querétaro. En ese lugar, la población se dedica a la extracción de mercurio y al turismo, también ahí se desarrolla el Festival del Huapango, evento con reconocimiento a nivel internacional. El atractivo de esta región ha hecho que en años recientes se desarrollen deportes extremos entre las montañas y ríos que conforman la Sierra Gorda. Sin embargo, desde el punto de vista ambiental, la extracción de mercurio ha sido de importancia por el impacto que genera y porque la población y los turistas conviven con las emisiones de mercurio. Por tal motivo, es el interés de este capítulo de libro mostrar una alternativa tecnológica para disminuir las concentraciones actuales de mercurio en el suelo y en los jales mineros de la región de San Joaquín, con la ayuda de métodos electroquímicos, como el tratamiento electrocinético del suelo contaminado con mercurio en presencia del ácido etilendiaminotetracético acoplado a la fitorremediación del suelo con *La vándula vera*, y también el consecuente tratamiento de agua con mercurio empleando barreras permeables reactivas de hierro.

* Maestra en Ciencia y Tecnología con especialidad en Ingeniería Ambiental. Coordinadora de carreras de la Universidad Tecnológica Minera de Zimapán, México. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5883-6650>

** Doctora en Ingeniería Ambiental. Investigadora en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C., México. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6026-9501>

*** Doctora en Electroquímica en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0955-7684>

Palabras clave: *san Joaquín, tratamiento electrocinético, Lavándula vera, barrera permeable reactiva, hierro.*

Introducción

El mercurio elemental (N° CAS 7439-97-6) es un elemento de color plateado, inodoro, pesado, 13.5 veces más denso que el agua; su punto de ebullición es de 356.72 °C y emite vapores a temperatura ambiente (INSHT, 2001). También es buen conductor de la electricidad y su coeficiente de dilatación es prácticamente constante. Es el único metaloide que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente. El mercurio puede ser encontrado en forma elemental (metal), como parte de compuestos inorgánicos y orgánicos, en estado de oxidación 1+y 2+, y es el que se encuentra con más frecuencia en suelos (Yarto-Ramírez *et al.*, 2004; Weinberg, 2007). La principal fuente de mercurio es el cinabrio o sulfuro de mercurio (HgS), un compuesto estable e insoluble, usualmente recuperado como subproducto del procesamiento de minerales. El mercurio en esta forma se encuentra en la corteza terrestre con concentraciones promedio de 0.5 ppm. El mercurio es un elemento tóxico que afecta el sistema nervioso central y, en su forma gaseosa, es absorbido por los tejidos pulmonares (Mason *et al.*, 1995; Selin, 2009; Walvoord *et al.*, 2008).

El primer registro escrito del mercurio fue realizado por Aristóteles en el siglo IV a. C., quien describió su uso en ceremonias religiosas. El cinabrio se usaba como pigmento para decoración corporal y en pinturas rupestres en distintas culturas, dada su alta calidad como colorante (Yarto-Ramírez *et al.*, 2004; Weinberg, 2007). Las dos fuentes posibles de contaminación por mercurio son las naturales y las antropogénicas. Las naturales comprenden las erupciones volcánicas, los incendios y la evaporación desde cuerpos de agua contaminados y la erosión de las rocas. En cuanto a las fuentes antropogénicas, estas se encuentran asociadas a la extracción de recursos naturales, disposición de residuos y combustión (Weinberg, 2007).

Una de las características más importantes del mercurio radica en su capacidad para disolver muchos otros metales, entre ellos la plata, para formar soluciones llamadas amalgamas, usadas por muchos años por den-

tistas y, actualmente, descontinuadas por sus efectos tóxicos (Ebinghaus *et al.*, 1999; Selin, 2009). El mercurio elemental (Hg^0) se usa principalmente para la producción de gas cloro y sosa caustica, y forma parte de algunos tipos de baterías alcalinas, lámparas fluorescentes, contactos eléctricos, e instrumentos como manómetros y termómetros. Las sales de mercurio se usaban en cremas y ungüentos antisépticos y para aclarar la piel (Jelusic y Lestan, 2014).

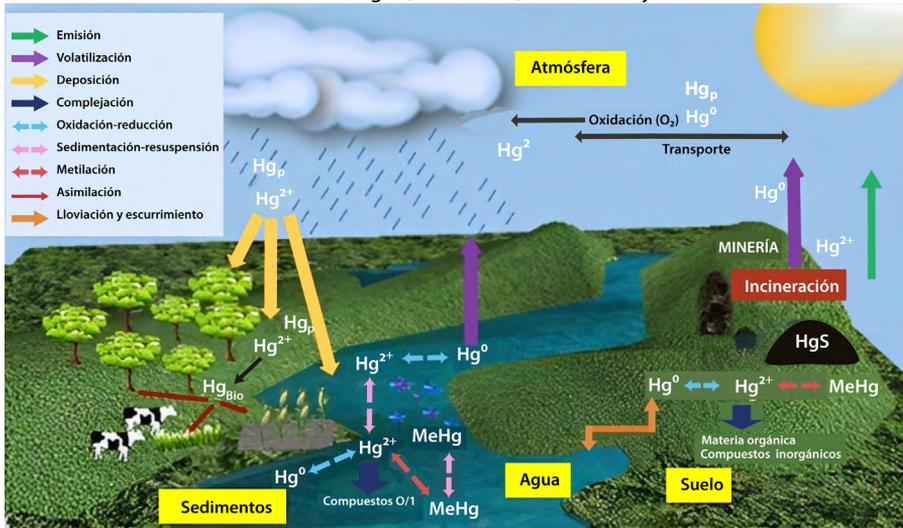
Entre las actividades que generan la mayor contaminación por mercurio, se encuentra la combustión de carbón y las plantas cloro-álcali, otras fuentes importantes son la minería y la metalurgia, así como la quema de residuos sólidos municipales, que pueden contener instrumentos como manómetros, termómetros, baterías alcalinas y lámparas fluorescentes. El mercurio liberado al aire tiende a depositarse y adherirse a la materia orgánica del suelo (Volke-Sepúlveda *et al.*, 2005).

El mercurio presente en el medio ambiente puede existir en forma elemental (Hg^0), reducida como mercúrica (Hg^{2+}) o mercuriosa (Hg_2^{2+}), y alquilada como metilmercurio (CH_3Hg^+) o etilmercurio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$). Las formas mercúrica y mercuriosa son estables bajo condiciones oxidantes. En condiciones reductoras, el Hg orgánico o inorgánico puede reducirse a su forma elemental y ser convertido a formas alquiladas por procesos bióticos o abióticos, estas son las formas más tóxicas del mercurio, además de ser solubles y volátiles. El Hg^{2+} forma fuertes complejos solubles con una variedad de ligandos orgánicos e inorgánicos en sistemas acuosos oxidados. La adsorción de mercurio en suelos, sedimentos y materiales húmicos es un proceso que ocurre de manera natural, puesto que sus componentes pueden fácilmente complejarse con el mercurio (Volke-Sepúlveda *et al.*, 2005).

El ciclo biogeoquímico del mercurio se lleva a cabo en la atmósfera, en el compartimento terrestre, el acuático y el biótico de manera interconectada. Cada compartimento está ligado entre sí por una serie de ciclos biológicos que se controla por la especiación y el flujo de mercurio (figura 11.1; Mason *et al.*, 1994; Selin, 2009). En la atmósfera, la especie predominante es el mercurio elemental (Hg^0), aunque existen también algunas partículas asociadas al mercurio inorgánico (Hg^{2+}), así como el denominado mercurio reactivo gaseoso (Selin, 2009). El óxido de mercurio (II) (Hg^0) presenta una

alta volatilidad y baja reactividad, por lo que presenta menores tasas de deposición, en comparación con las formas oxidadas del Hg^{2+} .

Figura 11.1. Ciclo biogeoquímico del mercurio en el que se presenta la minería como una de las principales fuentes de emisión de mercurio y sus interacciones en los diferentes compartimentos ambientales de agua, atmósfera, sedimentos y suelo



Fuente: Adaptado de Government of Canada (2016).

Por su parte, los suelos representan un gran almacén de mercurio y la especie que domina es Hg^{2+} . Cuando existen procesos de oxidación en suelos y sedimentos, el mercurio puede estar asociado a la materia orgánica y a los óxidos de hierro, mientras que en un ambiente de reducción se asocia a la materia orgánica y a los sulfuros (Chen *et al.*, 2006; Skjellberg *et al.*, 2000). Estas propiedades del suelo influirán en reactividad y susceptibilidad de transporte. El mineral cinabrio (HgS) parece ser relativamente estable cuando está expuesto en el ambiente, manteniendo su estequiometría aún después de la exposición y el transporte (Walvoord *et al.*, 2008).

Cuando el mercurio se encuentra en el componente terrestre en forma iónica, una porción es adsorbida por las plantas (mediante bioacumulación), otra por el humus del suelo y finalmente, por los constituyentes minerales (Schuster, 1991; Biester *et al.*, 2002). La deposición de mercurio atmosférico en suelo se debe a la oxidación de Hg^0 a Hg^{2+} . La deposición de Hg^{2+} y su

incorporación a la vegetación, al suelo y/o a la hojarasca y, subsecuentemente, a los procesos de escorrentía, pueden incrementar substancialmente la incorporación de mercurio a las cuencas hidrológicas, mientras tanto, en el suelo se presentan reacciones de reducción de Hg^{2+} a Hg^0 gaseoso, lo que permite un flujo de intercambio del suelo a la atmósfera. La volatilización de Hg^0 del sistema terrestre puede estar influenciada por la humedad del suelo, la luz solar incidente (reducción fotoquímica de Hg^{2+}) y la retención de mercurio en las raíces de las plantas (Frescholtz y Gustin, 2004).

La actividad minera y sus procesos secundarios, como desechos de mina, provocan fuertes emisiones de mercurio que son potencialmente disponibles para el suelo y el cuerpo acuático. El flujo de mercurio de las aguas naturales, como ríos y lagos, a la atmósfera es similar al del compartimiento terrestre. En las aguas naturales hay una gran cantidad de Hg^0 ; sin embargo, existe una rápida fotooxidación de Hg^0 a Hg^{2+} , lo que disminuye la volatilización (Lalonde *et al.*, 2001). Más del 98% del mercurio en suelos se encuentra como compuesto no alcalino en forma de Hg^{2+} y otros complejos (Hintelmann *et al.*, 2002). La presencia de mercurio en el ambiente se origina a partir de procesos naturales como el intemperismo de suelos y rocas, no obstante, el exceso de mercurio en suelo, agua y atmósfera tiene su origen por las actividades antropogénicas, especialmente las referidas a la extracción minera (SGM y SE, 2021).

Como consecuencia, la exposición a niveles altos de mercurio en cualquiera de sus formas (metálico, inorgánico u orgánico), puede causar daño permanente en el cerebro y los riñones. Se ha observado también que durante el embarazo, afecta el desarrollo del feto, incluso meses después de la exposición de la madre. Entre los efectos nocivos que pueden pasar de la madre al feto están daño cerebral, retraso mental, ceguera e incapacidad para hablar (Weinberg, 2007). En lo que respecta al mercurio metálico, puede provocar graves daños a la salud si hay inhalación de sus vapores. Si esto llegara a suceder, sería introducido en el cuerpo a través del tracto respiratorio y llegaría, así, al sistema circulatorio para ser distribuido por todo el cuerpo, como siguiente paso pudiera llegar al cerebro y ocasionar daño neurológico (Castillo-Rodríguez, 2005).

Cuando el suelo se encuentra contaminado con mercurio (Hg), puede generar un alto grado de toxicidad en el ambiente y en la salud humana

(Hutchison y Atwood, 2003). Sin embargo, en el suelo se puede encontrar de forma natural como Hg^{2+} , así como derivado de distintas fuentes, como: depósito atmosférico, meteorización del sustrato litológico o por la descomposición de la vegetación (aunque en menor medida). De cualquier manera, el mercurio puede encontrarse en los suelos en alguno de sus tres estados de oxidación: Hg^0 , Hg^+ , y Hg^{2+} . Una vez depositado en el suelo, el mercurio es retenido por la materia orgánica (ácidos húmicos y fúlvicos) y por materiales arcillosos (Millán *et al.*, 2007). La adsorción de mercurio en suelos, sedimentos y materiales húmicos es un proceso que ocurre de manera natural, puesto que sus componentes pueden fácilmente acomplejarse con este metal (Walvoord *et al.*, 2008). Aunado a esto, el Hg^{2+} es considerada la especie más estable del mercurio (EPA, 1997).

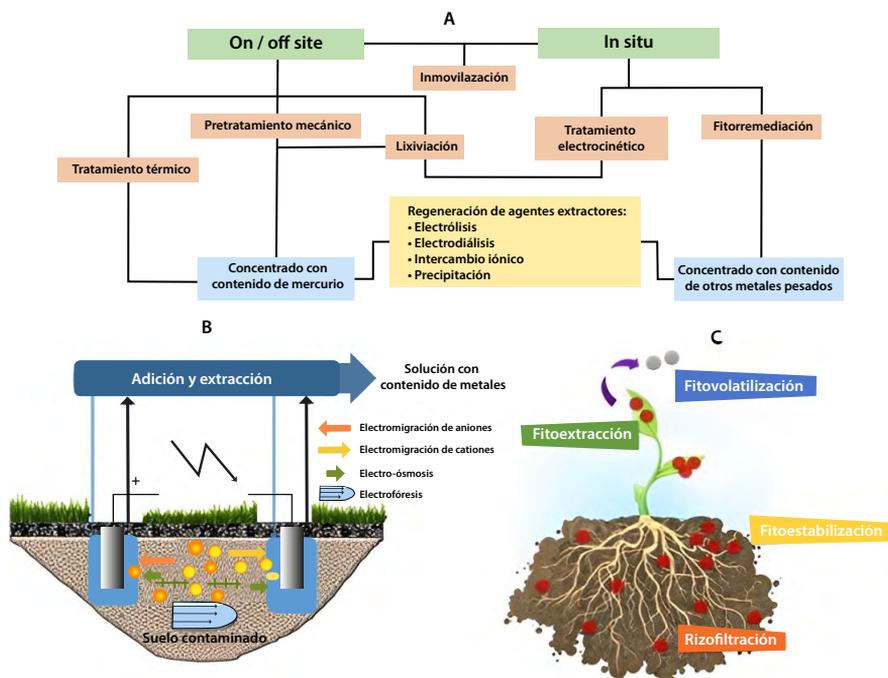
Los alimentos contaminados constituyen un factor importante de riesgo para la ingesta de mercurio por humanos y, puede deberse al consumo de granos o plantas que se han desarrollado en un medio con presencia de mercurio. Este es un claro ejemplo de la vulnerabilidad de los seres humanos ante este contaminante (Hutchison y Atwood, 2003). A través de las raíces, las plantas pueden extraer el mercurio presente en el suelo y traslocarlo en alguno de sus tejidos o partes aéreas. Si esto sucede, implica un riesgo elevado, ya que la mutación genética puede transferirse tanto a animales como a humanos cuando consuman estas plantas. De esta forma el mercurio entra a la cadena trófica (Sierra *et al.*, 2009).

Un riesgo importante para la ingesta de mercurio por humanos es a través de alimentos contaminados. El consumo de granos o plantas contaminadas con este metal es un claro ejemplo de la vulnerabilidad de los seres humanos ante el mercurio (Millán *et al.*, 2007). Por esta razón, es necesario implementar los tratamientos adecuados a los suelos contaminados, a través de métodos físicos, químicos y/o biológicos; sin embargo, para elegir la mejor opción es importante considerar varios factores, tales como la extensión del área contaminada, la topografía del lugar, la estructura y propiedades físico-químicas del suelo, así como el tipo y cantidad de contaminante presente (Dağhan, Öztürk, 2014).

Las técnicas más comúnmente utilizadas para la remediación de suelo contaminado con metales pesados, se pueden clasificar como se muestra en la figura 11.2A. Las tecnologías on/off site se refieren a los tratamientos que

se realizan extrayendo el suelo del sitio en que se encuentra, como ejemplo se pueden mencionar: la inmovilización, que consiste en impedir la movilidad del agente contaminante; el tratamiento térmico, es aquel en el que se hace uso de altas temperaturas para lograr la separación del contaminante al volatilizarlo; en cuanto a la lixiviación, es necesario el uso de agentes extractantes para lograr la remoción del metal (Stegman *et al.*, 2001). Las técnicas in-situ son menos invasivas para el suelo, por lo que suelen tener mayor grado de aceptación y costos asociados menores debido al mantenimiento (Cameselle, 2015), entre ellas se encuentran el tratamiento electrocinético (Manohar *et al.*, 2002; Reddy, 2008) y la fitorremediación (Tobergte y Curtis, 1996).

Figura 11.2. Técnicas de remediación para suelos contaminados con metales pesados. Tratamiento electrocinético en suelo



Fuente: Adaptado de Tobergte y Curtis (1996) y de Oviedo y Rodríguez (2003),

La remediación electroquímica, electrorremediación o tratamiento electrocinético, ha sido reconocida como una alternativa prometedora para la remoción de metales pesados y metaloides en suelos. El tratamiento electrocinético se basa en la generación de un campo eléctrico debido a la imposición de una corriente directa o un potencial mediante electrodos que son superficies conductoras de corriente eléctrica (figura 11.2), los cuales se colocan directamente en el suelo para promover fenómenos de transporte como electroforesis, electro-ósmosis, y electromigración (Page y Page, 2002). Durante este tratamiento se utiliza un electrolito soporte para mejorar el transporte de los contaminantes. El electrolito es una sal inerte que favorece los procesos de transporte de carga por el movimiento iónico entre los poros del suelo contenidos en la matriz sólida. Esta técnica ha mostrado tener eficiencias mayores a 80% en compuestos orgánicos e inorgánicos en tiempos cortos (horas o días), de acuerdo con el tipo, ubicación y extensión del suelo; también ha mostrado altas eficiencias en suelos de baja permeabilidad (> 90%; Giannis y Gidaracos, 2005; Glendinning *et al.*, 2007).

El tratamiento electrocinético presenta la flexibilidad de ser aplicado in-situ, on-site y ex-situ, puede ser aplicado tanto a suelos de baja permeabilidad, heterogéneos, como en suelos saturados o insaturados, y puede ser integrado con otro tratamiento para incrementar las eficiencias de remoción de contaminantes. Alguna de las limitaciones del tratamiento es promover la solubilidad de los metales entre las partículas del suelo, por lo que se adicionan sustancias removedoras, tanto complejantes como secuestradoras (Giannis y Gidaracos, 2005; Lestan *et al.*, 2008; Robles *et al.*, 2014).

Actualmente, se ha estudiado la incorporación de agentes complejantes para incrementar la eficiencia de remoción de metales pesados y metaloides presentes en el suelo, un ejemplo es el ácido etilendiaminotetraacético (PVC, por sus siglas en inglés). El PVC es un agente complejante que tiene como propiedades formar complejos estables en solución. Para el caso específico del mercurio, de acuerdo con la literatura, forma un complejo de gran estabilidad con el PVC ($K_f = 6.3 \times 10^{21}$; Giannis y Gidaracos, 2005; Robles *et al.*, 2014), el cual se ha empleado en una concentración de 0.1 M para ingresar al suelo y estar en contacto con los iones de mercurio, de esta manera, se forma un complejo estable con carga negativa y, posteriormente, si se aplica un campo eléctrico como en el caso del tratamiento electro-

cinético, los iones de $(\text{Hg}^{2+} - \text{EDTA})^{2-}$ son removidos hacia la zona cercana al ánodo (Hutchison y Atwood, 2003), y logra un porcentaje de remoción superior a 75% después de 72 h de tratamiento (Robles *et al.*, 2014), en donde pueden ser extraídos de la solución resultante, para luego someterla en algún tipo de tratamiento adicional.

Los metales pesados y metaloides en el suelo suponen un riesgo por su lixiviación hacia aguas superficiales y subterráneas, absorción por las plantas y, finalmente, el paso a la cadena trófica. Cuando se dan niveles muy altos de biodisponibilidad, tanto los elementos esenciales (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, y Mo) como los no esenciales (Cd, Pb, Cr, y Hg) pueden ser tóxicos. La amenaza que suponen para la salud humana y animal se agrava por su larga persistencia en el suelo. Es así como, para la descontaminación de elementos tóxicos en suelos, se han empleado las técnicas de fitoextracción y fitoestabilización o fitoinmovilización, que conforman la fitorremediación, además de la fitovolatilización, fitodegradación y rizofiltración (figura 11.2c).

Además, se ha reportado que la fitorremediación aprovecha la capacidad de ciertas plantas para absorber, acumular, metabolizar, volatilizar o estabilizar contaminantes presentes en el suelo, aire o sedimentos como: metales radioactivos, compuestos orgánicos y compuestos derivados del petróleo, metales pesados y metaloides. De esta manera, la fitorremediación aplicada al suelo contaminado con mercurio se ha probado en distintas partes del mundo, como en Almadén, España, que tiene una historia de explotación de minas de mercurio de más de 2 000 años (Robles *et al.*, 2014). Ante esta problemática, se optó por proponer como solución la implementación del tratamiento biológico con la especie *Lavándula stoechas* que dio resultados favorables, pues se lograron remociones de aproximadamente 30% de mercurio en tres años de aplicación de esta tecnología en campo, y se observó que tiene su mayor efecto sobre el mercurio biodisponible (Sierra *et al.*, 2009; Sierra *et al.*, 2012).

Una vez que se remueven los contaminantes del suelo, en algunas ocasiones pasan a formar parte de una matriz líquida, que se almacena o se trata para reducir la contaminación del agua. Se han reportado diversos tratamientos para eliminar metales y metaloides presentes en agua que han mostrado altas eficiencias (Fu y Wang, 2011; Matlock *et al.*, 2002), como la adsorción (Fu y Wang, 2011; Manohar *et al.*, 2002), electro-depósito (Mat-

lock *et al.*, 2002; Sirajuddin *et al.*, 2007;), electrocoagulación (Kumar *et al.*, 2009; Nanseu-Njiki *et al.*, 2009; Prica *et al.*, 2015) y barreras permeables reactivas de hierro (BPR-Fe⁰). Las BPR son un tipo de tratamiento semipasivo con un medio que promueve reacciones químicas, bioquímicas o de adsorción, para transformar o inmovilizar contaminantes, ya sea mediante precipitación, adsorción o degradación de los contaminantes.

Estas barreras reactivas pueden contener catalizadores metálicos para degradar contaminantes orgánicos volátiles, quelantes para inmovilizar metales y metaloides, nutrientes y oxígeno para que microorganismos mejoren la biorremediación, entre otros agentes. Las reacciones llevadas a cabo en estas barreras promueven la generación de productos inocuos. Las barreras de precipitación reaccionan con los contaminantes para generar productos insolubles. Las barreras de adsorción adsorben o acomplejan los contaminantes a la superficie de la barrera. Las reacciones que tienen lugar en las barreras son funciones de variables tales como concentración del contaminante, pH, potencial redox y reacciones cinéticas, con las que se han reportado eficiencias de hasta 97% (Fu y Wang, 2011; Ruíz *et al.*, 2011).

Diversos tratamientos de remoción de metales pesados y metaloides se han aplicado en suelos; sin embargo, el tratamiento electrocinético favorece la remoción de los contaminantes por tener la ventaja de ser una técnica relativamente rápida en la que se concentra el metal o metaloide en una de las zonas electródicas de donde puede posteriormente ser removido. Si, además de ello, se le adiciona una sustancia removedora como el complejo EDTA, las eficiencias de remoción se mejoran. Por esta razón, se propuso estudiar el tratamiento electrocinético para favorecer la remoción de mercurio presente en los suelos originarios de San Joaquín, Querétaro, donde la actividad minera propició la acumulación de este metaloide en zonas de cultivo y jales mineros, dejando expuestos a la población y al ecosistema ante la acumulación de mercurio (Glendinning *et al.*, 2007; Fu y Wang, 2011).

De este modo, el tratamiento de agua contaminada con mercurio empleando barreras permeables reactivas de hierro, puede ser fácilmente acoplado después del tratamiento electrocinético, con el fin de reducir el volumen de agua contaminada con mercurio, así como, desarrollar la fi-

torremediación con lavanda del suelo, una vez electrorremediado en presencia de EDTA.

Área de estudio

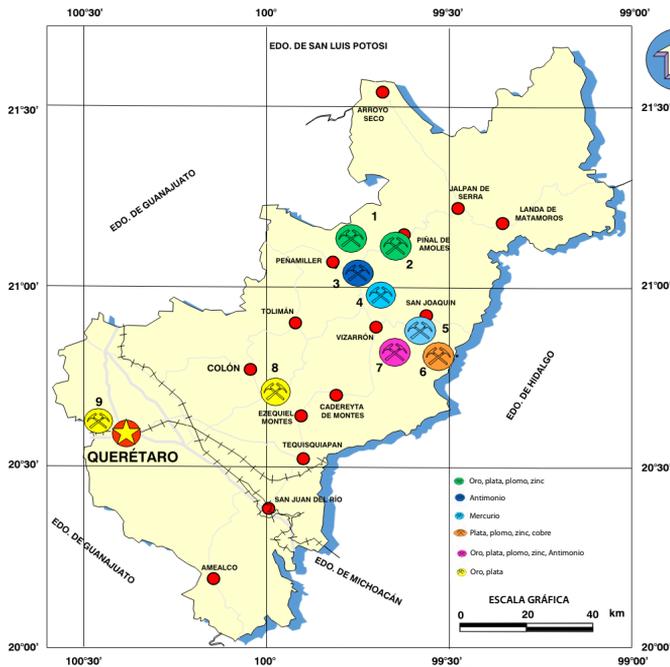
La extracción de mercurio en México se desarrolla principalmente en Guerrero, San Luis Potosí y Querétaro. En este último estado, las operaciones se localizan en la Sierra Gorda Queretana de San Joaquín y Peñamiller, que alcanza 2 680 m de altura y cuenta con cañones profundos de hasta 700 m (Vega-González y Vega-Reséndiz, 2010), en donde se encuentran varias minas grandes y pequeñas (Herrera-Muñoz, 2012). La Sierra Gorda Queretana es parte de la provincia geológica de la Sierra Madre Oriental, compuesta por numerosas formaciones marinas mesozoicas, por lo que esta región es relevante en la producción de mercurio a nivel nacional en México.

Una característica del sur de la Sierra Gorda son sus múltiples bocaminas de mercurio y se tienen registros arqueológicos que muestran que, desde el siglo IV, los habitantes de esa región llevaban a cabo actividades mineras relacionadas con la explotación y manejo del cinabrio (HgS) (Herrera-Muñoz, 2012). El municipio de San Joaquín se ubica entre los paralelos 21° 07' y 20° 52' de latitud norte; los meridianos 99° 21' y 99° 42' de longitud oeste; altitud entre 600 y 2 700 m; colinda al norte con los municipios de Pinal de Amoles, Jalpan de Serra y el estado de Hidalgo; al este con el estado de Hidalgo y el municipio de Cadereyta de Montes; al sur con el municipio de Cadereyta de Montes; al oeste con los municipios de Cadereyta de Montes y Pinal de Amoles.

En la figura 11.3 se muestra el mapa de Querétaro, en donde se ubica San Joaquín, que ocupa 2.4% de la superficie del estado, cuenta con 74 localidades y una población total de 7 634 habitantes (SGM y SE, 2011), así como una extensión territorial de 499 km² (Vega-González y Vega-Reséndiz, 2010). El río Extoraz es el más importante del municipio y atraviesa algunas de sus localidades. Este río nace en el estado de Guanajuato y su corriente es de origen pluvial con varios arroyos, de los cuales, el más importante es el de San Lorenzo. Además, existen 48 sistemas hidráulicos,

algunos de origen natural y otros artificiales, como bordos y ollas distribuidos por todo el municipio (Vega-González y Vega-Reséndiz, 2010).

Figura 11.3. Mapa del Estado de Querétaro con la ubicación de los principales minerales extraídos (SGM y SE, 2021) y ejemplo de los tipos de suelo predominantes en el municipio de San Joaquín: (a) Luvisol crómico, (b) Redzina, (c) Regosol calcárico, (d) Cambisol crómico



Fuente: FAO/UNESCO (1998).

En el municipio de San Joaquín se presentan cuatro tipos de suelo (Vega-González y Vega-Reséndiz, 2010): Luvisol crómico asociado con Cambisol crómico y Acrisol férrico, Redzina asociado con Luvisol crómico y Acrisol férrico, Regosol calcárico asociado con Litosol y, por último, Cam-

bisol crómico asociado con Luvisol crómico (la morfología de estos suelos se puede observar en la figura 11.3). En este sentido, es importante mencionar que alrededor de toda la región de San Joaquín se encuentra vegetación muy diversa como: bosque de encino, bosque de pino, selva baja caducifolia, matorral submontano, matorral inerme, bosque de táscate y pastizal inducido (INEGI, 1986).

Por su altura sobre el nivel del mar y por su ubicación en la Sierra Gorda, predomina en el municipio un clima de montaña, aunque con variaciones de temperatura y humedad durante las diferentes estaciones del año. La temperatura en invierno oscila entre $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ mientras que en los meses de abril y mayo la temperatura promedio es de $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con una precipitación pluvial de 1 150 mm anuales aproximadamente (Vidal-Durango *et al.*, 2010; Vega-González y Vega-Reséndiz, 2010).

En la región de San Joaquín en Querétaro, la actividad minera ha sido vital desde hace más de 200 años y representa una de las industrias más lucrativas, especialmente por la extracción de oro, plata y mercurio (Solís-Valdez *et al.*, 2009). En el caso particular del cinabrio (HgS), se sabe que fue un material ampliamente utilizado en ceremonias, ritos y decoraciones, entre otras actividades culturales de la sociedad mesoamericana que, por su pigmento rojizo, lo asociaron con los símbolos de la vida (Lalonde *et al.*, 2001; Scharek *et al.*, 2010; Slowey *et al.*, 2005). Desde épocas muy remotas, la explotación de mercurio ha sido la más importante actividad económica de la región. Entre los años 1940 y 1960, la región fue considerada como la más importante productora de mercurio a nivel nacional, tuvo un declive en la década de 1970, para resurgir en 2012. A la fecha existen más de 12 minas de mercurio operando de manera regular (Banda, 2013). Esta intensa actividad minera en San Joaquín ocasiona la generación de depósitos de desechos mineros (jales) con altos contenidos de diversos metales y metaloides, así como residuos de mercurio y, al no tener una disposición adecuada, han permanecido expuestos al ambiente y se han convertido en fuente de metales pesados y metaloides para los organismos y el ecosistema en general. En estas áreas, los pobladores llevan a cabo también la siembra y el cultivo de plantas como maíz y frijol principalmente, que entran en contacto con los metales pesados y el mercurio que se encuentran en el ambiente (Solís-Valdez *et al.*, 2009). Estudios realizados por el Centro de

Geociencias de la UNAM, en 2009 demostraron presencia importante de mercurio en las raíces, tallos, hojas y semillas del maíz (*Zea mays*), especie predominante en los cultivos locales, dado que se utiliza para alimento de personas y de ganado. Este maíz fue sembrado en la periferia de las minas, en donde los valores en raíz se encuentran en un intervalo de concentración de 0.010 a 4.35 mg/kg; en tallo van de 0.083 hasta 1.041 mg/kg; en hojas de 0.21 a 8.29 mg/kg y en granos de 0.048 a 0.951 mg/kg. Los valores más altos se localizaron en raíz (8.7 mg/kg) y hoja de maíz (8.3 mg/kg) (Solís-Valdez *et al.*, 2009). Como resultado de las actividades mineras en México a lo largo del tiempo, existe una cantidad importante de terreros a cielo abierto, lo que origina una fuente de contaminación para los ecosistemas acuáticos y terrestres. En la actualidad, la explotación de cinabrio está vedada en la región de San Joaquín, ya que la presencia de mercurio en bocaminas, terreros y jales —expuestos a las corrientes de agua y vientos— lo dispersan en toda el área, por lo que existe un alto nivel de contaminación debido a este elemento tóxico, que también es un factor de riesgo para la ingesta de mercurio a través de alimentos de procedencia agrícola (Gaona-Martínez, 2004; Martínez-Trinidad *et al.*, 2010; Martínez-Trinidad, 2013).

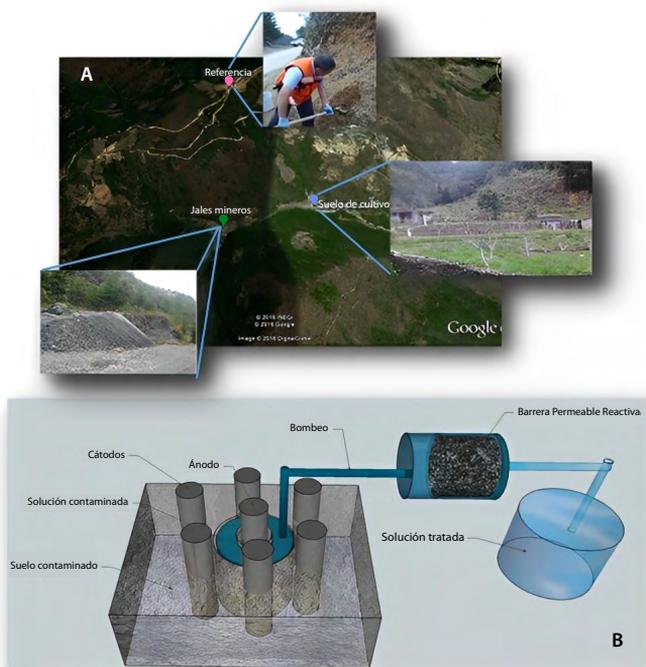
Materiales y métodos

Para este estudio se tomaron muestras de suelo provenientes de la mina El Otatal, ubicada entre las coordenadas 20°56' 51.23" al Norte y 99°32' 54" al Oeste, del municipio de San Joaquín, Querétaro (figura 11.4a), con el fin de realizar los análisis correspondientes y determinar la concentración de mercurio en el suelo. Las muestras recolectadas corresponden a tres distintas zonas:

1. Área de cultivo (20°56'38.46" N, 99°32'42.63" O, altura: 1 941 msnm) que corresponde a un sitio de cultivo que se encuentra dentro de la periferia de la mina El Otatal. Es utilizado para cultivo de manzana, calabaza, maíz, frijol, con riego temporal; y es abonado principalmente por estiércol de ganado bovino y compost elaborado por los agricultores.

2. Jales mineros ($20^{\circ}56'31.70''$ N, $99^{\circ}32'59.36''$ O, altura: 2 045 msnm) se trata de una muestra que no se considera como suelo propiamente, ya que son residuos procedentes del proceso de incineración del cinabrio HgS. Estos desechos son depositados en la periferia de las minas sin ningún tratamiento adicional y terminan por convertirse en terreros, algunos, incluso, con antigüedad de más de 50 años.
3. Fuera del sitio ($20^{\circ}56'57.97''$ N, $99^{\circ}33'00.60''$ O, altura: 2 336 msnm) es la muestra que se consideró para tomarse como referencia, ya que, por ubicarse lejos de la mina, no se esperaba encontrar presencia de mercurio.

Figura 11.4. Imagen satelital de los sitios de muestreo de suelo y fotografías de los sitios de toma de muestra en la mina El Otatal, en el municipio de San Joaquín, Querétaro



Todas las muestras fueron almacenadas en recipientes plásticos sellados herméticamente para su traslado, posteriormente las muestras fueron refrigeradas por un periodo de 15 días hasta su utilización en el Tec. Para el

seguimiento de la concentración de mercurio —tanto en solución como en el suelo— se utilizó la técnica de AAS. Posteriormente, se implementó el arreglo circular en 2D para el tratamiento electrocinético del suelo contaminado con mercurio, de esta forma, el ánodo (Ti) fue colocado al centro de la celda y seis cátodos (Ti) alrededor, con un espacio de 6 cm entre cada electrodo. El esquema de la configuración se observa en la figura 11.4B, en donde además se utilizaron dos piezas de acrílico que funcionaron como separadores de la zona anódica, para recolectar posteriormente la solución resultante (Pérez-Corona *et al.*, 2013; Robles *et al.*, 2015).

(A). Esquema del Tec en arreglo circular acoplado a una BPR para la rehabilitación de suelo contaminado con mercurio (B)

Con este tipo de arreglo, se implementó el Tec en dos de las tres muestras de suelo obtenidas del municipio de San Joaquín. Las muestras fueron seleccionadas conforme a su importancia y disponibilidad de materiales, por lo que se decidió trabajar con las muestras de suelo que mayor y menor cantidad de Hg^{2+} presentaron, estos fueron jales mineros y suelo de cultivo respectivamente. Para el desarrollo de estas pruebas, una vez montada la celda electroquímica para el Tec, se pesaron 1.2 kg de muestra sin cribar, la cual se hidrató con 350 ml de EDTA 0.1 M hasta saturarlo y se dejó reposar durante 24 horas. Posteriormente se insertaron los separadores circulares de PVC en el centro del sistema, dejando espacio para la zona anular, donde se colectó la solución resultante después de aplicar el tratamiento electrocinético. Después se insertaron los electrodos conectados a los caimanos —protegidos con cinta de teflón para evitar la corrosión del caimán— dichos electrodos se dispusieron en un arreglo circular y posteriormente se conectaron a la fuente de poder. En el Tec se aplicó un potencial de 20 v durante 90 min. En estas pruebas se estuvo siguiendo la corriente de celda con un multímetro al minuto 0, 30, 60 y 90 min. Después de los 90 min se detuvo el paso de corriente eléctrica y se extrajo la solución de la zona anular con ayuda de una bomba peristáltica, con el fin de hacer pasar toda la solución a través del reactor que contenía una BPR con 18 g de Fe° (hierro) para, posteriormente, almacenar la solución etiquetada en refrigeración hasta su

análisis. Se repitió el mismo procedimiento hasta tener 72 horas de tratamiento en el sistema completo: suelo y solución (Robles *et al.*, 2015).

En cuanto a la fitorremediación de suelo contaminado, la propagación de plántulas de lavanda se llevó a cabo mediante crecimiento de esquejes, que fueron tomados de una planta madre, colocados posteriormente uno en cada receptáculo de la caja de germinación, usando como sustrato peat moss. Este tipo de sustrato se utiliza para que la semilla o esqueje tenga una óptima penetración en el medio para germinar y pueda enraizar adecuadamente, puesto que proporciona la humedad, temperatura y porosidad adecuadas para el desarrollo de los cultivos. La caja de germinación fue colocada dentro de una cámara de crecimiento, adaptada con luz artificial con 8 horas de luz y 16 horas de oscuridad al día y riego constante cada 2 días con agua corriente. Transcurrieron entre 21 y 25 días desde que se trasplantaron los esquejes de lavanda —tomados de la caja de crecimiento— hasta que crecieron sus raíces. Una vez desarrolladas las raíces en los esquejes y, con el fin de implementar el proceso de fitorremediación, se inició con el trasplante a los diferentes tipos de suelo para evaluar su desarrollo y crecimiento durante cinco semanas. También se evaluó la capacidad de esta planta para fitorremediar el suelo contaminado con mercurio procedente de San Joaquín, Querétaro. Para este análisis, al final del tratamiento se estudió la concentración de mercurio presente en distintas partes de la planta, así como la concentración final en la muestra de suelo. Para estas pruebas, se utilizaron dos recipientes por muestra, para tener un total de 12 plantas de lavanda en cada tipo de muestra, así como 12 plantas creciendo en el suelo de control. De igual forma, las plantas fueron regadas cada dos días con agua corriente y se mantuvieron en la cámara de crecimiento con 8 horas de luz y 16 de oscuridad durante el desarrollo de todo el experimento. Se siguió el crecimiento de la lavanda durante cinco semanas, tomando la medida del tallo con Vernier, cada siete días se tomaba una planta de cada recipiente para posteriormente ser secada a temperatura ambiente con la finalidad de obtener el peso seco, con estos datos se calcularon los índices de crecimiento y de tolerancia al contaminante.

Resultados y discusión

Durante el Tec, se observó una disminución en la respuesta de corriente en ambos tipos de suelo conforme el tiempo de tratamiento transcurrió, con un ligero aumento cerca de las 30 horas, pero con tendencia a disminuir después de las 50 horas, de 3.5 μA a 1.0 μA , en donde la variación en la medida de corriente está asociada al movimiento de los iones presentes en la celda, que migran hacia el ánodo o cátodo según su carga, a causa de la aplicación del campo eléctrico. Para comprobar que dentro de este movimiento de iones se encontraba el Hg^{2+} , la solución extraída de Tec, se analizó mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés, Atomic Absorption Spectroscopy). De igual manera, se observó que la señal de corriente aumentó para la muestra de jales mineros tratados mediante Tec, en arreglo circular con un máximo de 47 μA respecto a la respuesta obtenida de la solución extraída del sistema Tec, en arreglo 1D con sólo un par de electrodos (aproximadamente 8 μA), lo que indica un aumento en la eficiencia del tratamiento con el arreglo propuesto. Esto se comprobó posteriormente con el análisis de Hg total presente en las muestras tratadas con AAS, en donde se observó que —la eficiencia de remoción en la muestra de jales mineros que fue tratada electrocinéticamente— presentó un mayor porcentaje de remoción (83.38%) respecto a la muestra de suelo de cultivo (29.80%; tabla 11.1). El comportamiento que se observó en la remoción de Hg^{2+} en cada zona de la celda, distinto para cada tipo de muestra, se debe principalmente a la composición de cada una de estas, mientras que en los jales mineros la remoción fue similar en cada zona de la celda. En cuanto a la muestra de suelo de cultivo, presentó modificaciones muy evidentes en la zona cerca del ánodo respecto a la zona de media celda, fenómeno que se asocia a la manera en que el contaminante fue removido dentro de la celda por la carga negativa del complejo $(\text{Hg}^{2+} - \text{EDTA})^{2-}$, el cual migra hacia el ánodo (Robles *et al.*, 2014). Y, finalmente, la solución es colectada en la zona anular. Esta puede ser una de las causas de que la eficiencia de remoción en la zona cerca del ánodo de la celda resulta ser menor.

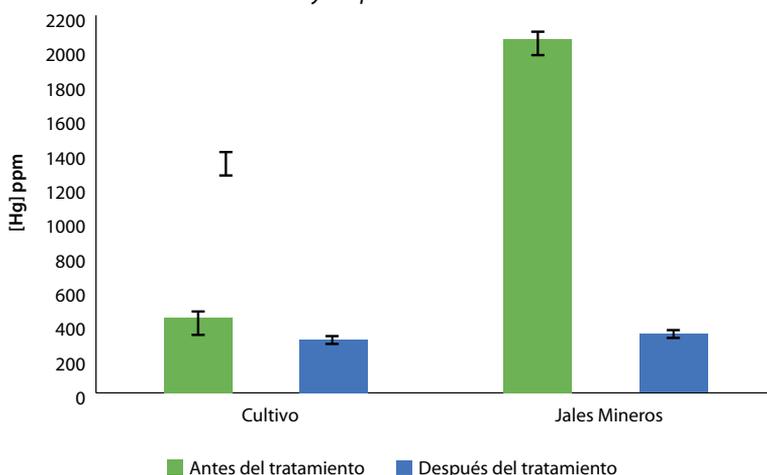
La gráfica 11.1 muestra la concentración de mercurio total en ambas muestras antes y después del Tec. La diferencia que se presenta se atribuye

a la distinta composición de cada una y se observa que la concentración de Hg^{2+} (que es finalmente el elemento que la técnica implementada puede remover), es mayor en los jales mineros. Es decir, que esta forma de mercurio no puede retirarse fácilmente del suelo de cultivo, como consecuencia de la complejación que se presenta del mercurio con la materia orgánica (Ernst, 1996). En cuanto a la solución que se hizo pasar por la BPR- Fe^0 para la remoción de mercurio, fue analizada mediante AAS, con lo que se comprobó una eficiencia de remoción de 84.47% (Robles *et al.*, 2015). En lo que respecta a los resultados del proceso de fitorremediación, se evaluó el crecimiento de las plantas en condiciones de suelo contaminado con mercurio, durante las cinco semanas programadas, tomando los datos correspondientes de altura y peso seco tanto de las plantas que fueron trasplantadas al suelo de cultivo, como de jales mineros y su respectivo control.

Tabla 11.1. Concentración de Hg^{2+} en muestras de suelo y jales mineros, antes y después del Tec, así como las eficiencias de remoción obtenidos por AAS

Muestra	[Hg] (ppm)		Eficiencia (%)
	Antes Tec	Después Tec	
Cultivo	440.462	309.189	29.80
Jales mineros	2061.771	342.766	83.38

Gráfica 11.1. Concentración de mercurio (ppm) en las muestras de cultivo y jales mineros antes y después del Tec



El índice de tolerancia (TI) se encuentra definido como la relación que existe entre el peso seco de la biomasa producida por las plantas que crecieron en suelo contaminado, con respecto al peso seco de la biomasa producida por las plantas que crecen en un suelo no contaminado (Audet y Charest, 2007). En este caso, el índice de tolerancia es igual al peso seco de la biomasa que fue producida por las plantas de lavanda en las muestras de suelo de cultivo y jales mineros, ambas contaminadas con Hg, el cual se midió en función del rendimiento en biomasa de lavanda en el suelo no contaminado (control).

De acuerdo a Audet y Charest (2007), valores de TI menores a uno significan estrés en la planta debido a la contaminación por metales. Si el valor de TI es igual a uno, se considera que no existe diferencia respecto al control. En contraste, si TI es mayor que uno, significa que la planta no está siendo afectada por el contaminante y que puede ser un hiperacumulador del metal.

De acuerdo con los resultados que se muestran en la tabla 11.2, la lavanda que creció en condiciones de extrema contaminación —es decir, en la muestra de jales mineros— no pudo adaptarse realmente a las condiciones a las que fue sometida, solamente presentó crecimiento la primera semana después del trasplante y, para los días posteriores, el índice de tolerancia de la planta disminuyó a menos de uno, lo que indica que la planta sufrió estrés en el tiempo que fue evaluado su crecimiento, por lo que no fue capaz de adaptarse realmente al tipo de sustrato.

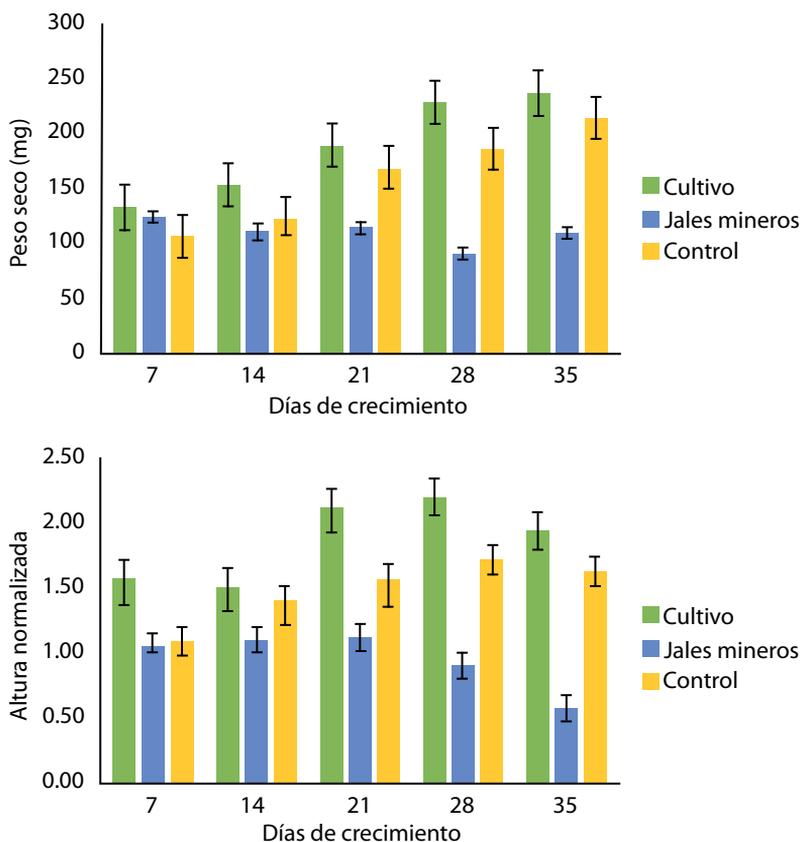
Tabla 11.2. Índice de tolerancia de las plantas de lavanda utilizadas para fitorremediación en jales mineros y de suelo de cultivo

<i>Índice de tolerancia</i>					
<i>Tabla 9: Índice de tolerancia de las plantas de lavanda utilizadas para fitorremediación en suelo de cultivo y jales mineros</i>	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d
Cultivo	1.258	1.251	1.119	1.230	1.106
Jales mineros	1.163	0.921	0.679	0.491	0.514

Por otro lado, las plantas que se trasplantaron al suelo de cultivo tuvieron una excelente respuesta (gráfica 11.2), ya que el índice de tolerancia se muestra mayor que uno en cada uno de los períodos de tiempo. Por tanto,

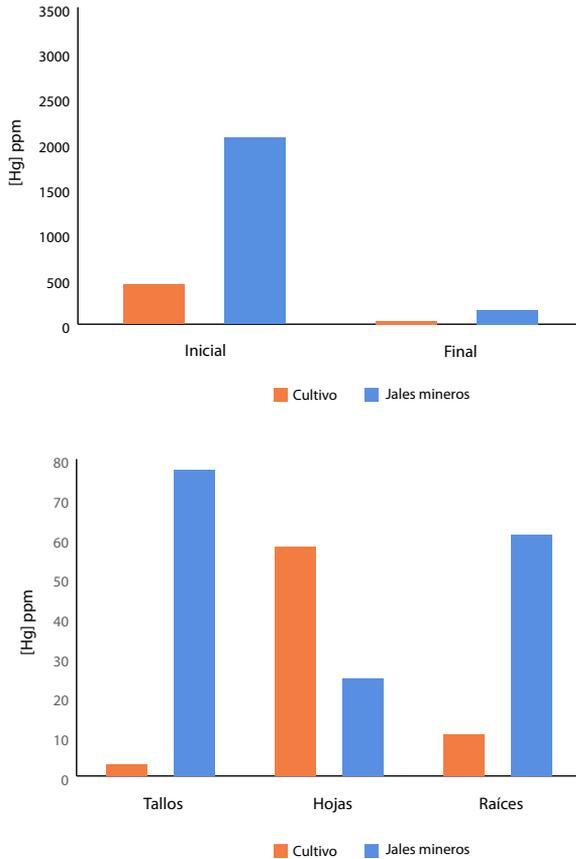
se puede inferir sobre una propiedad hiperacumuladora de la especie de lavanda utilizada. Lo que favorece su uso para fitorremediación, ya que se trata de una característica deseable en las plantas que son utilizadas para tal fin.

Gráfica 11.2. *Peso seco y crecimiento normalizado de las plantas de lavanda que fueron utilizadas para fitorremediación de suelo de cultivo, jales mineros y suelo control durante cinco semanas*



Posteriormente, la eficiencia de remoción del mercurio presente en el suelo se evaluó mediante AAS, de igual forma que para el tratamiento electrocinético. Los resultados de este análisis se muestran en la gráfica 11.3, tomando en cuenta la concentración inicial ya conocida.

Gráfica 11.3. Concentración del mercurio total inicial y final de suelo fitorremediado, así como el contenido de mercurio en cada sección de la lavanda utilizada para fitorremediación de suelo de cultivo y jales mineros



De esta forma, se observa que para el caso del suelo de cultivo, la mayor concentración de mercurio se presentó en las hojas. Por otro lado, las plantas que fueron desarrolladas en los jales mineros tuvieron una acumulación mayor en las raíces y los tallos, así se comprueba que la lavanda tiene una acción fitorremediadora en el suelo, porque hace uso del proceso de fitoacumulación, mientras que las muestras de jales mineros y suelo de cultivo obtenidas en el municipio de San Joaquín contienen entre 7 y 15% de mercurio biodisponible para algunas especies vegetales como la lavanda.

Conclusiones

Se implementó el Tec en arreglo circular 2D con seis cátodos de TI alrededor y el ánodo del mismo material al centro, en dos muestras de suelo contaminado procedentes de San Joaquín. La eficiencia de remoción para el suelo de cultivo fue de 32.4% mientras que para los jales mineros fue de 84.2%, utilizando EDTA 0.1M en 72 horas de tratamiento. El proceso de fitorremediación con lavanda fue evaluado mediante el índice de tolerancia al contaminante. Las plantas que fueron utilizadas para remediar jales mineros presentaron estrés a partir de la segunda semana de crecimiento, en cambio, las plantas de lavanda sembradas en la muestra de suelo de cultivo mostraron índices de tolerancia por encima de uno, lo que demuestra una posible acción hiperacumuladora de esta planta. Finalmente, se demuestra la eficiencia del Tec acoplado a la BPR-Fe⁰ para tratamiento de jales mineros, con una alternativa para ofrecer un tratamiento adecuado a los residuos que son desechados por la industria minera y, que son, finalmente, la fuente principal de contaminación ambiental por Hg. Por otro lado, el Tec acoplado a la BPR-Fe⁰ y la fitorremediación con lavanda son una opción adecuada si se pretende remediar un suelo de cultivo, ya que presenta un elevado índice de tolerancia al Hg, además de ser una tecnología limpia y socialmente aceptada. Podría evaluarse posteriormente el aprovechamiento de la planta para producción de infusiones y/o esencias.

Perspectivas

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, el tratamiento electrocinético acoplado a la fitorremediación con lavanda es una alternativa más para la rehabilitación de suelos contaminados con mercurio por las eficiencias obtenidas, así como el posterior tratamiento del agua residual con mercurio, empleando barreras permeables reactivas de hierro. Hasta el momento se ha desarrollado este sistema a nivel laboratorio, el cual se puede escalar a nivel piloto para su aplicación en México y demás países interesados.

Agradecimientos

Agradezco a todas/os las/os alumnas/os que han apoyado las diferentes actividades teóricas y experimentales necesarias para lograr los resultados que en este capítulo de libro se plasmaron, así como a todas/os las/los colaboradoras/es a nivel nacional e internacional que también han contribuido al desarrollo del tratamiento electrocinético en México, a través de proyectos comercializados y/o patrocinados.

Referencias

- Audet, P., y Charest, C. (2007). Heavy metal phytoremediation from a meta-analytical perspective. *Environmental Pollution*, 147(1), 231-237. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.08.011>
- Biestner, H., Müller, G., y Schöler, H. F. (2002). Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *Science of The Total Environment*, 284(1-3), 191-203. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00885-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00885-3)
- Cameselle, C. (2015). Electrokinetic remediation and other physico-chemical remediation techniques for in situ treatment of soil from contaminated nuclear and NORM sites. En L. van Velzen (Ed.), *Environmental remediation and restoration of contaminated nuclear and norm sites* (pp. 161-184). New York: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-231-0.00008-9>
- Castillo-Rodríguez, F. (2005). *Biotecnología ambiental*. España: Tébar Flores.
- Chen, Y., Gat, P., Frimmel, F. H., y Abbt-Braun, G. (2006). Metal binding by humic substances and dissolved organic matter derived from compost. En I. Twardowska, H. E. Allen, M. M. Häggblom, y S. Stefaniak (Eds.), *Soil and water pollution monitoring, protection, and remediation* (pp. 275-297). Dordrecht: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4728-2_18
- Dağhan, H., y Öztürk, M. (2014). Soil pollution in Turkey and remediation methods. En K. R. Hakeem, M. Öztürk, M. Sabir, y A. R. Mermut (Eds.), *Soil remediation and plants: prospects and challenges* (pp. 287-312). New York: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-799937-1.00010-3>
- Ebinghaus, R., Turner, R. R., Lacerda, L. D., Vasiliev, O., y Salomons, W. (1999). *Mercury contaminated sites: characterization, risk assessment and remediation*. Dordrecht: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03754-6>
- Environmental Protection Agency (EPA). (1997). *Locating and estimating air emissions from sources of mercury and mercury compounds*. USA: Environmental Protection Agency.

- Ernst, W. H. O. (1996). *Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants*. *Applied Geochemistry*, 11(1-2), 163-167. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00040-2](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00040-2)
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO). (1998). *World reference base for soil resources*. Wageningen, The Netherlands: International Soil Reference and Information Centre, World Soil Information.
- Frescholtz, T. F., y Gustin, M. S. (2004). Soil and foliar mercury emission as a function of soil concentration. *Water, Air, and Soil Pollution*, 155, 223-237. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000026530.85954.3f>
- Fu, F., y Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Gaona-Martínez, X. (2004). *El mercurio como contaminante global desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente*. Tesis de licenciatura. Universitat Autònoma de Barcelona Barcelona, España.
- Giannis, A., y Gidaracos, E. (2005). Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 123, 165-175. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.050>
- Glendinning, S., Lamont-Black, J., y Jones, C. J. F. P. (2007). Treatment of sewage sludge using electrokinetic geosynthetics. *Journal of Hazardous Materials*, 139(3), 491-499. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.046>
- Government of Canada. (2013). *The biogeochemical cycle of mercury*. *Environment and climate change Canada*. <https://bit.ly/3IOX0So>
- Herrera-Muñoz, A. J. (2012). *Minería de cinabrio en la región El Doctor, Querétaro, México: una mirada desde la Arqueología*. España: Editorial Académica Española.
- Hintelmann, H., Harris, R., Heyes, A., Hurley, J. P., Kelly, C. A., Krabbenhoft, D. P., Lindberg, S., Rudd, J. W. M., Scott, K. J., y St. Louis, V. L. (2002). Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study. *Environmental Science and Technology*, 36(23), 5034-5040. <https://doi.org/10.1021/es025572t>
- Hutchison, A. R., y Atwood, D. A. (2003). Mercury pollution and remediation: the chemist's response to a global crisis. *Journal of Chemical Crystallography*, 33, 631-645. <https://doi.org/10.1023/A:1024906212586>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). (1986). *Nomenclator síntesis geográfica y anexo cartográfico del estado de Querétaro*. México: Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). (2001). *Fichas Internacionales de Seguridad Química-Mercurio*. México: Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo.
- Jelusic, M., y Lestan, D. (2014). Effect of EDTA washing of metal polluted garden soils.

- Part I: Toxicity hazards and impact on soil properties. *Science of The Total Environment*, 475, 132-41. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.049>
- Kumar, M., Ponselvan, F. I. A., Malviya, J. R., Srivastava, V. C., y Mall, I. D. (2009). Treatment of bio-digester effluent by electrocoagulation using iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 345-352. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.041>
- Lalonde, J. D., Amyot, M., Kraepiel, A. M., y Morel, F. M. (2001). Photooxidation of Hg(0) in artificial and natural waters. *Environmental Science & Technology*, 35(24), 4961. <https://doi.org/10.1021/es0111840>
- Lestan, D., Luo, C., y Li, X. (2008). The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review. *Environmental Pollution*, 153(1), 3-13. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.11.015>
- Manohar, D. M., Krishnan, K. A., y Anirudhan, T. S. (2002). Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using. *Water Research*, 36(6), 1609-1619. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00362-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00362-1)
- Martínez-Trinidad, S., Hernández-Silva, G., Solís-Valdez, S., y Scharek, P. (2010). Data of total mercury content in soils and plants in San Joaquín, Querétaro, Mexico. *A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése*, 1, 141-147.
- Martínez-Trinidad, S. (2013). *Comportamiento del mercurio total en los sistemas terrestres del distrito minero de San Joaquín, Qro. Aplicación de modelos geoestadísticos y de regresión con árboles de decisión*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México, Juriquilla, México.
- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., y Morel, F. M. M. (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(15), 3191-3198. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90046-9)
- Mason, R. P., Reinfelder, J. R., y Morel, F. M. M. (1995). Bioaccumulation of mercury and methylmercury. *Water, Air, and Soil Pollution*, 80, 915-921. <https://doi.org/10.1007/BF01189744>
- Matlock, M. M., Howerton, B. S., y Atwood, D. A. (2002). Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research*, 36(19), 4757-4764. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00149-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00149-5)
- Millán, R., Carpena, R., Schmid, T., Sierra, M. J., Moreno, E., Peñalosa, J., Garrama, R., y Esteban, E. (2007). Rehabilitación de suelos contaminados con mercurio: estrategias aplicables en el área de Almadén. *Ecosistemas*, 16(2), 56-66.
- Nanseu-Njiki, C. P., Tchamango, S. R., Ngom, P. C., Darchen, A., y Ngameni, E. (2009). Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1430-1436. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.042>
- Oviedo, C., y Rodríguez, J. (2003). EDTA: the chelating agent under environmental scrutiny. *Química Nova*, 26(6), 901-905. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000600020>
- Page, M. M., y Page, C. L. (2002). Electroremediation of contaminated soils. *Journal of*

- Environmental Engineering*, 128(3), 208-219. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:3\(208\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(208))
- Pérez-Corona, M., Ochoa, B., Cárdenas, J., Hernández, G., Solís, S., Fernández, R., Teutli, M., y Bustos, E. (2013). Comparison of different arrangements of electrodes during the electrokinetic treatment of polluted soil with hydrocarbons and its final application in situ. *Transworld Research Network*, 661, 2.
- Prica, M., Adamovic, S., Dalmacija, B., Rajic, L., Trickovic, J., Rapajic, S., y Becelic-Tomin, M. (2015). The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 262-273. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.07.002>
- Reactivan 12 minas de mercurio en San Joaquín. (2013). *El Diario de Querétaro*.
- Reddy, K. R. (2008). Technical challenges to In-situ remediation of polluted sites. *Geotechnical and Geological Engineering*, 28, 211-221. <https://doi.org/10.1007/s10706-008-9235-y>
- Robles, I., Lozano, M. J., Solís, S., Hernández, G., Paz, M. V., Olvera, M. G, y Bustos, E. (2015). Electrokinetic treatment of mercury-polluted soil facilitated by ethylenediaminetetraacetic acid coupled with a reactor with a permeable reactive barrier of iron to recover mercury (II) from water. *Electrochimica Acta*, 181, 68-72. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.099>
- Robles, I., Serrano, T., Pérez, J. J, Hernández, G., Solís, S., García, R., Pi, T., y Bustos, E. (2014). Influence of EDTA on the electrochemical removal of mercury (II) in soil from San Joaquin, Queretaro, Mexico. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58(3), 332-338.
- Ruíz, C., Anaya, J. M., Ramírez, V., Alba, G. I., García, M. G., Carrillo-Chávez, A., Teutli, M. M., y Bustos, E. (2011). Soil arsenic removal by a permeable reactive barrier of iron coupled to an electrochemical process. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(3), 548-560.
- Scharek, P., Hernández-Silva, S., Solorio-Munguía, G., Vassallo-Morales, L., Vassallo-Morales, L., Bartha, A., Solís-Valdez, S., y Tullner, T. (2010). Total mercury content in soils, sediments and tailings in San Joaquin, Querétaro, Mexico. *A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése*, 125-129.
- Schuster, E. (1991). The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literature. *Water Air & Soil Pollution*, 56, 667-680. <https://doi.org/10.1007/BF00342308>
- Selin, N. E. (2009). Global biogeochemical cycling of mercury: A review. *Annual Review of Environment and Resources*, 34, 43-63. <https://doi.org/10.1146/annurev.environ.051308.084314>
- Servicio Geológico Mexicano (SGM) y Secretaría de Economía (SE). (2021). *Panorama Minero del estado del Estado de Querétaro*. Querétaro, México: Servicio Geológico Mexicano, Dirección de Investigación y Desarrollo, Secretaría de Economía.
- Sierra, M. J., Millán, R., y Esteban, E. (2009). Mercury uptake and distribution in Lavandula stoechas plants grown in soil from Almadén mining district (Spain). *Food and Chemical Toxicology*, 47(11), 2761-2767. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.08.008>

- Sierra, M. J., Rodríguez-Alonso, J., Millán, R. (2012). Impact of the lavender rhizosphere on the mercury uptake in field conditions. *Chemosphere*, 89(11), 1457-1466. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.017>
- Sirajuddin, Kakakhel, L., Lutfullah, G., Bhangar, M. I., Shah, A., y Niaz, A. (2007). Electrolytic recovery of chromium salts from tannery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 560-565. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.011>
- Skylberg, U., Xia, K., Bloom, P. R., Nater, E. A., y Bleam, W. F. (2000). Binding of mercury(II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects. *Journal of Environmental Quality*, 29(3), 855-865. <https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900030022x>
- Slowey, A. J., Rytuba, J. J., y Brown, G. E. (2005). Speciation of mercury and mode of transport from placer gold mine tailings. *Environmental Science & Technology*, 39, 1547-1554. <https://doi.org/10.1021/es049113z>
- Solís-Valdez, S., Pérez-Arvizú, O., y Anzar-Garcés, M. E. (2009). *Contenido de mercurio total en cultivos agrícolas de la zona minera de San Joaquín, al sur de la Sierra Gorda, Qro. Querétaro, México.*
- Stegman, R., Brunner, G., Calamano, W., y Matz, G. (2001). *Treatment of contaminated soil fundamentals, analysis, applications.* Germany: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04643-2>
- Tobergte, D. R., y Curtis, S. (1996). Soil pollution processes and dynamics. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53, 9.
- Vega-González, E., y Vega-Reséndiz, F. (2010). San Joaquín, Querétaro. *Enciclopedia de los Municipios y delegaciones de México.* México: Instituto para el Federalismo y el Desarrollo Municipal.
- Vidal-Durango, J. V., Marrugo-Negrete, J. L., Jaramillo-Colorado, B., y Pérez-Castro, L. M. (2010). Remediación de suelos contaminados con mercurio utilizando guarumo (*Cecropia peltata*). *Ingeniería y Desarrollo*, 27, 113-129.
- Volke-Sepúlveda, T., Velasco-Trejo, J. A., y De la Rosa-Pérez, D. A. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: Muestreo y alternativas para su remediación.* México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología.
- Walvoord, M. A., Andraski, B. J., Krabbenhoft, D. P., y Striegl, R. G. (2008). Transport of elemental mercury in the unsaturated zone from a waste disposal site in an arid region. *Applied Geochemistry*, 23(3), 572-583. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.12.014>
- Weinberg, J. (2007). *Introducción a la contaminación por mercurio para las ONG.* Suiza: Red Internacional de Eliminación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes.
- Yarto-Ramírez, M., Gavilán-García, A., y Castro-Díaz, J. (2004). La contaminación por mercurio en México. *Gaceta Ecológica*, 72, 21-34.