

## DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN SUELOS DEL SECTOR MINERO LAS CLARITAS, ESTADO BOLÍVAR, MEDIANTE PROCESOS ANALÍTICOS DE ESPECIACIÓN Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

### MERCURY DETERMINATION IN SOIL OF THE MINING AREA OF LAS CLARITAS, BOLIVAR STATE, BY ANALYTICAL PROCESSES OF SPECIATION AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

LUISA ROJAS DE ASTUDILLO<sup>1,2</sup>, JOSÉ LUIS PRIN<sup>1</sup>, JESÚS NORIEGA<sup>2</sup>, LUIS ALBERTO ALBORNOZ<sup>3</sup>,  
BENJAMÍN HIDALGO-PRADA<sup>1</sup>, ARMANDO RAMÍREZ<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciencia de los Materiales. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCAUDO). <sup>2</sup>Departamento de Química. Escuela de Ciencias. Núcleo de Sucre. Universidad de Oriente. Cumaná. <sup>3</sup>Centro de Química. IVIC. Km 11, Carretera Panamericana. Altos de Pipe. Municipio Los Salias. Apdo. postal 1020-A. Edo. Miranda. <sup>4</sup>Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. Venezuela. e-mail: lrojas@sucre.udo.edu.ve / prinjose2004@yahoo.com

#### RESUMEN

Las concentraciones de mercurio total y en cada fracción geoquímica fueron determinadas en suelos, en la superficie y hasta una profundidad de 20 cm, de nueve localidades alrededor del río Cuyuní de Las Claritas, ciudad minera del estado Bolívar, usando espectrometría de absorción atómica al vapor frío y microscopía electrónica de barrido (MEB), mediante electrones retrodispersados (BSE) y microanálisis por dispersión de energía (EDS). Las concentraciones de Hg estuvieron entre 0,05 y 1,90 µg.g-1, siendo la más elevada encontrada alrededor del río San Isidro. Las mayores concentraciones del metal en seis localidades estuvieron a nivel superficial (de 0 a 5 cm) y en las partículas de suelos más finas ( $\leq 63$  µm). Mayoritariamente, el mercurio estuvo asociado a las sustancias húmicas y al azufre. Es de resaltar que el mercurio, a pesar de ser un contaminante tóxico, forma parte de los elementos mayoritarios en el suelo del sector estudiado. Los valores de Hg estuvieron por encima de los límites internacionales establecidos para suelos, por lo que es necesario tomar medidas para minimizar la presencia de Hg en la zona. Por otra parte, los resultados demuestran que la MEB puede ser una técnica viable para evaluar contaminación mercurial en suelos en forma preliminar, debido a la rapidez de análisis.

**PALABRAS CLAVE:** Contaminación, Fraccionamiento, Mercurio, MEB, Minería, Suelo, Venezuela.

#### ABSTRACT

Total mercury concentrations and in each geochemistry fraction, were determined at the surface and at a depth of up to 20 cm, in nine locations around the Cuyuni river at Las Claritas, mining area, Bolivar state, using cold vapor atomic absorption spectrometry and scanning electron microscopy (SEM-BSE) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The concentrations of Hg were between 0.05 and 1.90 µg.g-1. Being the most elevated concentration found around the San Isidro river. The highest concentrations of the metal in six localities were at superficial level (of 0 to 5 cm) and in the finest particles ( $\leq 63$  µm). Mercury was mostly associated to humic substances and sulfur. It is important to point out that mercury, in spite of being a toxic polluting agent, forms part of the major elements in the soil of the studied sector. The values of Hg were above the established international limits for soils. For this reason, it is necessary to take measures to diminish the presence of Hg in the zone. On the other hand, the results demonstrate that the SEM can be a viable technique to evaluate mercury in contaminated soils, due to the speed of analysis.

**KEYWORDS:** Pollution, Mercury, SEM, Gold mining, soil, Venezuela.

#### INTRODUCCIÓN

El mercurio es un elemento ampliamente utilizado en la minería para extraer oro de sedimentos y suelos, produciendo así uno de los principales problemas de contaminación por metales pesados. El mercurio se añade

a los suelos que contienen partículas de oro, formándose una amalgama, la cual es luego quemada, para separar el oro y liberar los vapores de mercurio. En el proceso de amalgamamiento un exceso de Hg siempre es utilizado. El exceso del metal pesado se pierde como pequeñas gotas y pasa a contaminar los suelos y los ríos (Lacerda

y Salomons 1992). Asimismo, el Hg volatilizado regresa al suelo por la acción del agua de lluvia y la asociación del metal pesado con las partículas más finas hace que la erosión hídrica y/o eólica contribuyan a su dispersión (Carrasquero y Adams 2001).

Esta actividad minera se realiza en el sector Las Claritas, estado Bolívar. El mercurio utilizado para esta actividad contamina a los pobladores, tanto directamente como a través de los ríos y suelos que se encuentran en las adyacencias del sector Las Claritas. Esta incidencia negativa ha sido un factor determinante para la realización de esta investigación.

La técnica más utilizada para la determinación de mercurio es la espectrometría de absorción atómica al vapor frío (CV-AAS), basada en el uso de un agente reductor (Rio Segade y Tyson 2003). Generalmente, se usa borohidruro de sodio, debido a su poder para reducir las especies mercuriales, tanto las inorgánicas como orgánicas, a mercurio elemental (Rio Segade y Bendicho 1999). El mercurio volátil es arrastrado por un gas inerte a un tubo de observación situado en la trayectoria óptica del instrumento.

Operacionalmente, la especiación es definida, a menudo y a conveniencia, como la cuantificación de los elementos en una fase específica del suelo o sedimento. Pero este procedimiento puede hacerse más selectivo empleando varios extractantes en una sucesión secuencial (Ure *et al.*, 1993). Esta actividad analítica de cuantificar la distribución del mercurio en las diferentes fracciones del suelo da más información de su toxicidad y movilidad (Templeton *et al.*, 2000). Por lo anteriormente expuesto, el objetivo de este trabajo fue la determinación de las concentraciones totales del mercurio en los suelos de Las Claritas mediante el proceso analítico de especiación (Templeton *et al.*, 2000, D'Amore *et al.*, 2005), siguiendo la metodología propuesta por Campanella *et al.*, (1995). Por otra parte, se evaluó el uso del microscopio electrónico de barrido (MEB) mediante electrones retrodispersados (BSE) y (EDS), como una alternativa para realizar microanálisis semicuantitativo de mercurio metálico en muestras de suelos. Esta técnica y otras similares se están utilizando recientemente para determinar metales contaminantes en muestras ambientales (Bluhm *et al.*, 2006, Chen *et al.* 2007, Srivastava y Jain 2007). Una ventaja del uso de un microscopio electrónico de barrido es que la muestra puede colocarse con muy pocos preparativos, sólo se requiere que la muestra a ser analizada en el microscopio electrónico sea conductora, que soporte el alto vacío y que no sea dañada por el haz

de electrones. La MEB consiste en la interacción del haz de electrones con la muestra, la cual genera una serie de señales que proporcionan tanto información de la superficie como información química de la muestra.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Muestreo de suelos

Las muestras de suelos fueron recolectadas en diez localidades alrededor de río Cuyuní, San Isidro y sus afluentes cercanos al sector Las Claritas, estado Bolívar (Figura 1). En cada localidad, en un área de 100 m<sup>2</sup>, se seleccionaron tres puntos más o menos equidistantes, distribuidos por toda la superficie de la parcela con condiciones edáficas homogéneas en lo que se refiere a textura y color del suelo. Se tomaron las muestras, extraídas con una azada y recogidas con pequeñas palas plásticas, previamente descontaminadas con agua desionizada, desde la superficie hasta una profundidad máxima de 20 cm (ASTM – D6282-98). En cada punto, se marcó un cuadrado de 20 cm de ancho por 20 cm de largo. Tomando en consideración las diferentes profundidades, se recolectaron 150 muestras de suelos. Una vez recolectadas las muestras de suelos, éstas se secaron a temperatura ambiente; luego fueron tamizadas a  $\leq 63 \mu\text{m}$  y, finalmente, fueron almacenadas en frascos de vidrio, para luego subdividir las para análisis de espectroscopia y microscopia electrónica de barrido (MEB).

### Determinación de la concentración total de mercurio en muestras de suelo

El análisis de cada muestra se hizo por triplicado, como sigue: Se pesó aproximadamente 1,0 g de muestra de suelo en un erlenmeyer de 50 mL, se le añadieron 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y, luego, se sometieron a digestión durante 8 horas a temperatura ambiente y dentro de una campana de extracción. Previo a la digestión, un pequeño embudo de vidrio fue colocado en la boca de cada erlenmeyer, para disminuir la evaporación de las muestras, y luego fueron colocadas en reflujo en un bloque de calentamiento a 60°C durante 1 hora, incrementando la temperatura progresivamente hasta 100°C, durante 3 horas. Al suspender el reflujo, se agregó 2,5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, seguido de 1,0 mL de HCL concentrado a cada muestra, para ser colocadas en reflujo nuevamente a 100°C durante 3 horas. Pasado este tiempo, se agregó KMnO<sub>4</sub> (10% m/v), gota a gota, a cada muestra, hasta que una coloración rosada permaneció constante. Posteriormente, se añadió clorhidrato de hidroxilamina (50  $\mu\text{L}$ , 10% m/v). Las muestras digeridas se filtraron

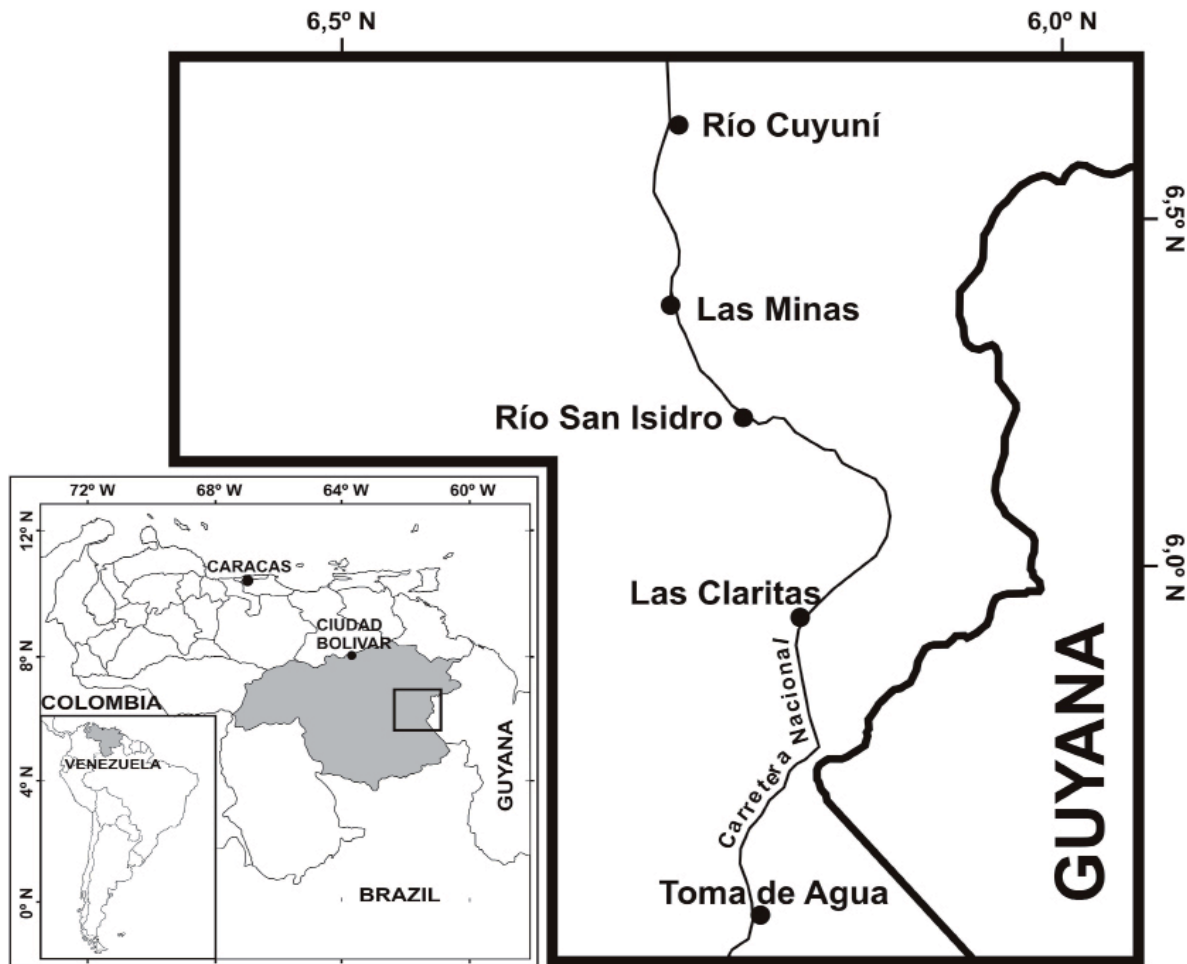


Figura 1. Zonas de recolección de muestras de los suelos de Las Claritas, estado Bolívar:  
(1) Toma de agua; (2) Las Claritas; (3) Río San Isidro; (4) Minas; (5) Río Cuyuní.

en matraces aforados de 25 mL; luego se diluyeron con agua desionizada. Finalmente, la concentración de mercurio total fue determinada mediante espectroscopia de absorción atómica al vapor frío.

#### Determinación de Hg en cada fracción de suelo

Para la extracción secuencial de mercurio en las diferentes fracciones de los suelos, se aplicó una modificación del procedimiento propuesto por Campanella *et al.*, (1995), la cual consistió en reducir las cantidades de muestras y los volúmenes en un 50% y modificar el proceso de extracción de mercurio asociado a las sustancias húmicas. Se siguieron los siguientes pasos:

Paso 1. A una muestra de suelo de 2,5 g, en un tubo de ensayo previamente lavado con HNO<sub>3</sub> diluido, se

añadieron 45 mL de acetato de amonio (1 mol/L, ajustado a pH 5 con CH<sub>3</sub>COOH) y se agitó durante 24 horas, a temperatura ambiente, con un agitador mecánico a una velocidad de 130 rpm. Luego, se centrifugaron durante 20 minutos y la solución se decantó, lavando los residuos con 2,5 mL de agua desionizada. Los lavados fueron agregados a la solución y ésta se diluyó a 50 mL. Esta solución fue denominada “solución A” (mercurio presente en forma de ión, asociados a los carbonatos).

Paso 2. Se tomó una alícuota de 45 mL de una solución 1:1 (v/v) de clorhidrato de hidroxilamina 1 mol/L y CH<sub>3</sub>COOH al 25% que fue añadido a los residuos A (paso 1). Esta mezcla se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente con un agitador mecánico a una velocidad de 130 rpm. A continuación, se centrifugó durante 20 minutos. La solución se decantó y los residuos se lavaron con 2,5

mL de agua desionizada. Los lavados fueron agregados a la solución, ésta fue diluida a 50 ml y fue denominada “solución B” (mercurio presentes en fase reductiva, asociados a oxihidróxidos de Fe-Mn).

Paso 3. Se añadió 12,5 ml de HCL 0,1 mol/L a los residuos B (paso 2). Se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente con un agitador mecánico a una velocidad de 130 rpm. Luego, se centrifugó durante 20 minutos. La solución se decantó y los residuos fueron lavados con 2,5 mL de agua desionizada. Los lavados fueron añadidos a la solución y ésta fue diluida con agua desionizada en un balón aforado de 25 mL. Esta solución de 25 mL se denominó “solución C” (mercurio unido a la materia orgánica).

Paso 4. Al residuo sólido, del paso 3, se le añadieron 12,5 mL de NaOH 0,5 mol/L y se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente con un agitador mecánico a una velocidad de 130 rpm. Seguidamente, se centrifugó durante 20 minutos. La solución se decantó y los residuos fueron lavados con 5 mL de agua desionizada. Los lavados fueron añadidos a la solución, y ésta fue reducida a un mínimo volumen (1-2 mL). Posteriormente, la solución se sometió a una digestión con 8 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, durante 30 minutos y con calentamiento moderado. La solución ácida resultante fue diluida a 25 mL con agua desionizada y fue denominada “solución D” (metales unidos a las sustancias húmicas).

Paso 5. Al residuo sólido del paso 4, se añadieron 12,5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, se dejó digerir en baño de María, durante 3 horas a una temperatura de 80°C. Seguidamente, se filtró la solución y se diluyó a 25 mL, con agua desionizada, ésta se denominó “solución E” (mercurio unido al azufre).

Las concentraciones de mercurio de las diferentes fracciones fueron determinadas mediante espectroscopia de absorción atómica al vapor frío.

Las concentraciones de mercurio total y en las diferentes fracciones geoquímicas del suelo y del material de referencia se determinaron en un Espectrómetro Perkin Elmer de Absorción Atómica (modelo 3110) acoplado con un sistema de generador de hidruros para mercurio (MHS-10). Los patrones acuosos de la curva de calibración se prepararon a partir de una solución de 1,0 mg Hg/L, proveniente de una solución estándar certificada (ca. 1,00 g/L) que se obtuvo a partir del óxido de Hg (II) (Tritisol, Merck). Todas las soluciones se diluyeron con agua bidestilada y desionizada. También, blancos de

reactivos fueron usados para el monitoreo del control de calidad de las medidas.

Para la validación de cada método empleado se pesó por triplicado la misma cantidad que la empleada en cada batería de un material de referencia denominado Montana Soil 2711, el cual fue preparado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos de Norte América (NIST, siglas en inglés) que posee una concentración de Hg de  $(6,25 \pm 1,9) \mu\text{g/g}$ ; al cual se realizaron todos los procedimientos que el método requería.

#### **Determinación de mercurio (Hg) mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

Se tomaron 10 fracciones de muestras de 16 mg seleccionados de los frascos de vidrios, previamente secados y tamizados.

Luego se colocó cada una en un porta-muestra de aluminio con cinta conductora de carbón de doble adhesión.

A la cinta de doble adhesión se colocó pintura de carbón en los bordes, de manera que exista mayor conductividad entre la muestra y el porta-muestra. La pintura de carbón tardó en secarse aproximadamente 5 minutos a temperatura ambiente.

Finalmente se evaporó el carbón amorfo en un evaporador de alto vacío (10<sup>-6</sup> Torr) para hacerlas conductoras, este procedimiento es rápido, requiriendo menos de un minuto. Luego las muestras fueron observadas y analizadas en un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo PHILIP, marca XL-30, mediante electrones retrodispersados (BSE) y microanálisis de rayos X (EDS), operado a 25 KV.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los resultados experimentales obtenidos con el material de referencia certificado denominado Montana Soil (NIST 2711) demostraron que el método proporcionó una aceptable exactitud y precisión para la extracción del mercurio, en un 96,08% de la concentración de Hg especificada en el material. Para evaluar la calidad de las mediciones, fue medido el material de referencia junto con las muestras de suelos, con lo cual se garantizó que las concentraciones de Hg total, reportadas para cada localidad estudiada fueron confiables, es decir, con un margen de error mínimo.

Las concentraciones de Hg total de mercurio en suelos de Las Claritas estuvieron en el intervalo de 0,05 – 1,90 µg/g, siendo la más elevada alrededor del río San Isidro (1,90 µg/g) (Tabla 1), desde la superficie hasta la profundidad de 20 cm, con un promedio del total de mercurio, de 0,93 µg/g. Este valor promedio está por encima del límite crítico (0,3 µg/g) establecido para suelos orgánicos y puede estar haciendo algún efecto ecológico (Pirrone *et al.*, 2001), debido a que la presencia de Hg en el ambiente tiene implicaciones importantes por los efectos tóxicos que produce en los seres vivos, ya que es un metal que se acumula en los tejidos blandos y provoca enfermedades irreversibles e incluso la muerte (Carrasquero y Adams 2002).

Se puede observar en la Tabla 1, en relación con las localidades, en seis de ellas la mayor concentración del metal estuvo a nivel superficial (de 0 a 5 cm), con la excepción del río San Isidro en donde se encontraron concentraciones de mercurio elevadas en profundidades de 10, 15 y 20 cm y en Las Claritas a 20 cm. La presencia de mercurio a mayores profundidades puede ocurrir porque los residuos minerales enriquecidos con el metal pesado son depositados directamente en fosas cavadas en el suelo. Según Veiga *et al.*, (1999), estos depósitos llegan a acumular hasta 500 µg Hg g<sup>-1</sup> suelo de mercurio residual.

Los resultados obtenidos en este estudio de valores de mercurio en muestras de suelos superficiales (0 a 5

cm) y en partículas finas (≤63 µm), tamaño seleccionado para este estudio, deben ser tomados en consideración, debido a que son las partículas de más contacto con los seres vivos. Otros estudios han indicado que el tamaño de las partículas que se introducen en el cuerpo humano es menor de 250 µm (Kissel *et al.*, 1996), entran al cuerpo humano a través de los sistemas digestivo y respiratorio, y producen grandes riesgos para la salud humana (Cherdwongcharoensuk *et al.*, 2002, Midander *et al.*, 2007).

Se realizó una comparación estadística entre las concentraciones de mercurio de las muestras provenientes del lado este del río y las muestras provenientes del lado oeste del río, con el propósito de establecer si existe alguna diferencia entre la posición donde se recolectó la muestra (este u oeste del río) y la concentración de mercurio hallada en cada punto. Un Anova simple permitió inferir que los valores no son significativos; es decir, la posición de la muestra no afecta la concentración de mercurio (Fs=1,67; P=0,29).

También se trató de establecer si existían diferencias significativas tomando en consideración las diferentes profundidades de muestreo (0, 5, 10, 15 y 20 cm). Una Anova simple permitió inferir que los resultados obtenidos no son significativos, es decir, la profundidad no afecta la concentración de mercurio en el área estudiada (Fs=2,20; P= 0,07).

Tabla 1. Concentraciones de mercurio (µg/g) a diferentes profundidades en suelos (cm) de Las Claritas, estado Bolívar.

Localidad	Concentraciones de mercurio (µg/g)				
	0cm	5cm	10cm	15cm	20cm
Toma de agua (1A)	0,26	0,19	0,15	0,12	0,05
Toma de agua (1 B)	0,29	0,10	0,10	0,09	0,07
Las Claritas (2A)	0,15	0,07	0,08	0,15	0,13
Las Claritas (2B)	0,19	0,08	0,10	0,15	0,35
Río San Isidro (3A)	1,90	1,71	0,54	0,25	0,33
Río San Isidro (3B)	0,08	0,03	0,05	0,07	0,02
Las Minas (4A)	0,05	0,02	0,07	0,03	0,05
Las Minas (4B)	0,05	0,05	0,07	0,03	0,04
Río Cuyuní (5)	ND	ND	0,02	0,95	0,03

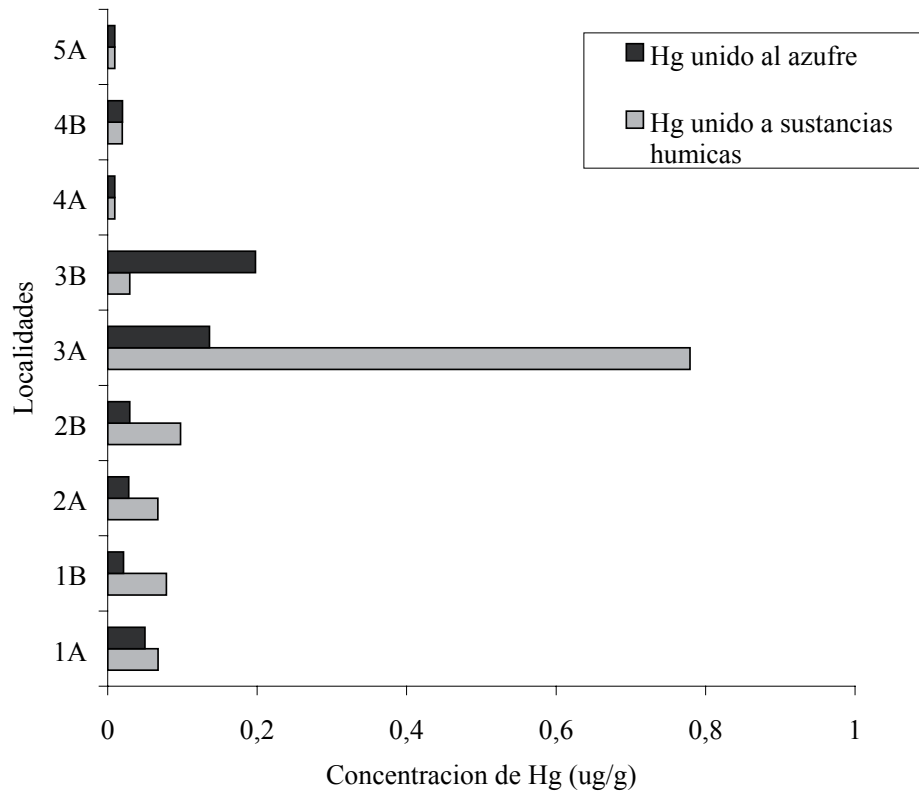


Figura 2. Contenido de Hg unido a las sustancias húmicas y al azufre en suelos del sector Las Claritas, estado Bolívar.

Por el procedimiento de extracción secuencial, usando el de Campanella *et al.*, (1995), se obtuvo que el mercurio está presente mayormente asociado a las sustancias húmicas y al azufre, con las máximas concentraciones en el río San Isidro (0,8  $\mu\text{g/g}$  y 0,2  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente) (Figura 2).

La movilidad y biodisponibilidad del mercurio depende de la forma química en que se encuentre, en este estudio, la mayor cantidad de mercurio estuvo asociado a la fase húmica del suelo. Esto es realmente preocupante debido que las sustancias húmicas representan el 70-80% de toda la materia orgánica del suelo, de allí se nutren las plantas y, como resultado, el mercurio ingresa al resto de la cadena alimentaria. Sin embargo, Rocha *et al.*, (2003) y Haitzer *et al.*, (2003) reseñan que las sustancias húmicas poseen una alta capacidad enlazante hacia los iones de metales pesados como el Hg (II). El enlace de Hg a las sustancias húmicas es dominado por interacciones con grupos tioles en combinación con grupos funcionales de fenoles y carboxílicos (Hesterberg *et al.*, 2001; Drexel *et al.*, 2002), los cuales pueden favorecer a la retención del metal en los ambientes terrestres, pero que puede ser removido con las inundaciones y el drenaje (Skylberg *et al.*, 2000).

Otros estudios plantean la influencia del pH en el comportamiento del mercurio presente en la materia orgánica (Haitzer *et al.*, 2003); básicamente, demuestran que un decrecimiento en el pH causa un incremento significativo en la competencia entre el protón ( $\text{H}^+$ ) y el Hg (II) por los sitios enlazantes. Por lo tanto, se esperaría con un decrecimiento del pH que los enlaces de Hg (II) y la materia orgánica se debiliten, produciendo mayor biodisponibilidad del mercurio al ambiente.

La Figura 2 indica la presencia del mercurio unido al azufre. Un metal débil como el mercurio interactúa fuertemente con ligandos débiles como los grupos tioles y sulfuros u otro ligando que contenga azufre (Stumm y Morgan 1995).

En la presencia de azufre, el mercurio puede formar complejos solubles, por ejemplo,  $\text{HgSH}^+$ ,  $\text{Hg}(\text{SH})_2$ ,  $\text{HgS}_2\text{H}^+$ ,  $\text{HgS}_2^{-2}$  o sólidos de sulfuro de mercurio ( $\text{HgS}$ ) que dependen del pH y las concentraciones de S y Hg. Generalmente, la formación de  $\text{HgS}$  sólido es favorecido a pH bajo o concentraciones de azufre bajas, mientras que los complejos de azufre-mercurio solubles se producen a pH alto y a altas concentraciones de azufre (Wang y Driscoll 1995).



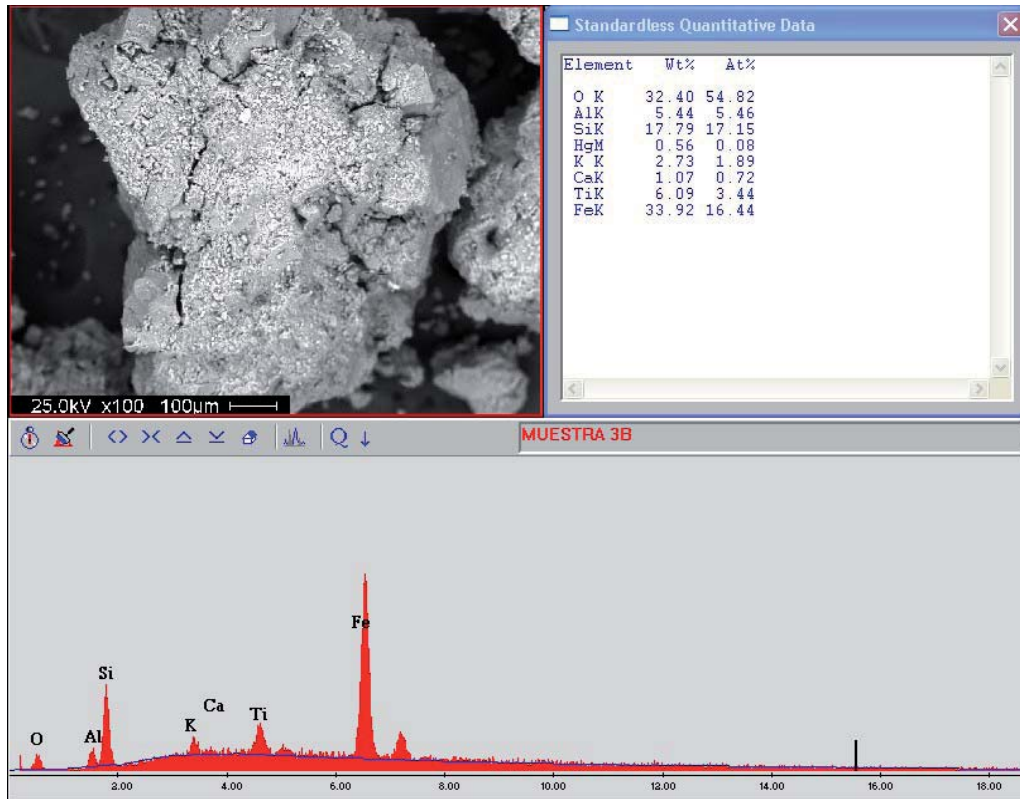


Figura 3. Micrografía por BSE y espectrograma por EDS en MEB de la muestra de suelo del río San Isidro sector Las Claritas, estado Bolívar.

Tabla 2. Porcentaje de Hg en masa (m%) y atómico (at%) en cada zona de estudio, determinado por Microscopía Electrónica de Barrido.

Muestra	m%	at%
Toma de agua	0,54	0,10
Las Claritas	0,52	0,09
Rio San Isidro	0,67	0,08
Las Minas	0,35	0,06
Rio Cuyuní	ND	ND

De acuerdo a los resultados encontrados, es necesario seguir realizando un fraccionamiento de las sustancias húmicas y de los compuestos con azufre, puesto que así se puede tener una apreciación cuantitativa de la cantidad de mercurio que se encuentra presente en las fracciones solubles y menos solubles de los mismos.

Al comparar los valores de mercurio total obtenido por digestión ácida con el Hg total que se obtuvo por

sumatoria de las distintas fracciones, se pudo evaluar que el esquema de extracción secuencial cuantifica en un 79,4% la totalidad del mercurio presente. Este porcentaje de recuperación se considera aceptable de acuerdo a Kyrk *et al.*, (2003), quienes evaluaron 5 materiales de referencia mediante procesos de especiación y obtuvieron para varios metales un intervalo de recuperación entre 72 y 95% de los valores certificados. El argumento de estos bajos valores de recuperación es debido a la litología del material de

referencia; el diferencial del porcentaje corresponde a los metales unidos a los silicatos que no son extraídos por los procesos de extracción secuencial (parte residual).

Se realizaron microanálisis semicuantitativos del mercurio presente en los suelos, utilizando espectroscopía por dispersión de energía (EDS), tal como se ilustra en el espectrograma de la Figura 3.

Una ventaja del uso de MEB y EDS es que la muestra puede colocarse con muy pocos preparativos, solamente secarla y hacerla conductora. Los resultados por MEB y EDS mostraron altos contenidos de Hg (0,52-0,67 Vt%; 0,10-0,08 At%) en los suelos alrededor de la fuente de agua para consumo humano (Tabla 2), los cuales están por encima de los límites establecidos para suelos agrícolas (Pirrone *et al.* 2001).

Con los valores de Hg encontrados mediante MEB-EDS se corrobora la presencia del mercurio en mayor cantidad en la zona correspondiente al río San Isidro (Tabla 2), la cual fue previamente establecida como la zona de mayor concentración de mercurio  $\phi$  por el método de CV-AA (Tabla 1). Esto certifica que el MEB-EDS es una técnica viable y complementaria para la determinación de mercurio en suelos. Además del Hg, fueron detectados los elementos Al, Si, K, Ca, Fe y Ti; de los cuales el Fe se encontró en mayor porcentaje en masa (68,73 m%).

Es de resaltar que el mercurio, a pesar de ser un contaminante tóxico, es detectable por MEB-EDS, aunque en cantidades mínimas, junto con los elementos mayoritarios en el suelo del sector estudiado, el cual es una contribución exógena debido a la minería. Por lo que es necesario tomar medidas para disminuir la presencia de mercurio en el suelo, debido a que hay estudios que sugieren que el mercurio ocasiona una reducción de la actividad microbiológica vital para la red alimentaria en los suelos (Pirrone *et al.*, 2001). El mercurio también puede cambiar de forma en el suelo y convertirse en metilmercurio (principalmente por metabolismo microbiano), la cual es una de las especies más tóxicas de mercurio que tiene la capacidad de acumularse en los organismos vivos (Davis *et al.*, 2003).

Los resultados de este estudio corroboran la alta capacidad enlazante de las sustancias húmicas y del azufre hacia el mercurio, por lo que se sugiere, al igual que Carrasquero y Adams (2003), realizar prácticas de remediación y recuperación de áreas contaminadas con mercurio, haciendo un énfasis particular en el mantenimiento de una adecuada concentración de

materia orgánica humificada en los suelos, así como también podría considerarse el uso de enmiendas que aporten sulfurosos o moléculas orgánicas con grupos funcionales azufrados. De manera paralela también es necesario evitar la liberación del mercurio al ambiente. Un método sugerido es el uso retortas para capturar el mercurio volatilizado y condensarlo, lo cual permite reducir considerablemente las emisiones atmosféricas y las exposiciones ocupacionales, y reciclar el mercurio un par de veces antes de que su capacidad para recuperar oro haya disminuido demasiado. Las pérdidas de mercurio en la retorta dependen del tipo de conexiones o abrazaderas utilizadas, y la recuperación de este metal suele ser de 51-99% (Farid *et al.*, 1991, PNUMA 2005).

## CONCLUSIONES

A pesar que la MEB-EDS es una técnica puntual y puede analizar muestras sólidas y CV-AAS es una técnica que analiza muestras líquidas y depende de la matriz de las muestras a ser analizadas, ambas técnicas CV-AAS y MEB mostraron que la concentración de mercurio más elevada se encuentra en el río San Isidro.

Los resultados demuestran que la MEB-EDS puede ser una técnica viable para evaluar contaminación mercurial en suelos en forma preliminar, de manera complementaria a la espectrofotometría de absorción atómica al vapor frío. Debido a las altas concentraciones encontradas en los suelos agrícolas y alrededor de las aguas de consumo es necesario tomar las medidas sugeridas para minimizar la presencia de Hg en la zona.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue posible gracias al financiamiento del Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente (Proyecto N° 5/1004/1174/04), a la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y a Fundacite Sucre, Cumaná, Venezuela.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1998. (ASTM) D6282-98, Standard Guide for Direct-Push Soil Sampling for Environmental Site Characterizations, Designation:, 100 Barr Harbor Dr., W. Conshohocken, PA 19428.
- BLUHM H., ANDERSSON K., ARAKI T., BENZERARA K., BROWN G.E., DYNES J.J., GHOSAL S., GILLES M.K., HANSEN H., HEMMINGER J.C., HITCHCOCK A.P., KETTELER



- G., KNEEDLER E., LAWRENCE J.R., LEPPARD G.G., MAJZLAM J., MUN B.S., MYNENI S.C., NILSSON A., OGASAWARA H., OGLETREE D.F., PECHER K., SALMERON M., TONNER B., TYLISZCZAK T., YOON T.H., SHUH D.K. 2006. Soft X-ray microscopy and spectroscopy at the molecular environmental science beamline at the advanced light source J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 150(1): 86-104.
- CAMPANELLA L., D'ORAZIO D., PETRONIO B., PIETRANTONIO E. 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments Anal. Chim. Acta. 309(1-3):387-393.
- CARRASQUEÑO A., ADAMS M. 2002. Comparación de métodos para el análisis de mercurio en suelos procedentes de El Callao, estado Bolívar, Venezuela. Interciencia 27: 191-194.
- CHEN S., XU M., MA Y., YANG J. 2007. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. Ecotoxicol. Environ. Saf. 67(2): 278-285.
- CHERDWONGCHAROENSUK D, CUNHA E.M, UPATHAM S., PEREIRA A.S., OLIVEIRA M.J., AGUAS A.P. 2002. In vivo ingestion of heavy metal particles of Se, Hg and W by murine macrophages. A study using scanning electron microscopy coupled with X-ray microanalysis. Toxicol Ind Health. 18(8): 397-403.
- DAVIS J., YEE, D., COLLINS, J., SCHWARZBACH, S., LUOMA, S. 2003. Potential for Increased Mercury Accumulation in the Estuary Food Web. San Francisco Estuary and Watershed Science.1:1-36.
- D'AMORE J. J., AL-ABED S. R., SCHECKEL K. G., RYAN J. A. 2005. Methods for speciation of metals in soils: A review. J. Environ. Qual. 34:1707-1745.
- DREXEL R.T., HAITZER M., RYAN J.N., AIKE N.G., NAGY K. 2002. Mercury (II) sorption to two Florida Everglades peats: Evidence for strong and weak binding and competition by dissolved organic matter released from the peat. Environ. Sci. Technol. 36(19): 4058-64.
- FARID L.H., MACHADO J.E.B., DA SILVA A.O. 1991. Controle da emissão e recuperação de mercúrio em rejeitos de garimpo, in Veiga, M.M. and Fernandes, F.C.R. (eds), Poconé: Um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo, Tecnologia Ambiental, 1, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, Brazil, pp. 27-43.
- HAITZER M., AIKEN G., RYAN J. 2003. Binding of mercury(II) to aquatic humic substances: influence of pH and source of humic substances. Environ. Sci. Technol. 37(11): 2436-2441.
- HESTERBERG D., CHOU J.W., HUTCHINSON K.J., SAYERS D.E. 2001. Bonding of Hg(II) to reduced organic sulfur in humic acid as affected by S/Hg ratio. Environ. Sci. Technol. 35 (13): 2741-45.
- KYRC K., MURRAY R., MURRAY D. 2003. Elemental fractionation of Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mn, P y Ba in five marine sedimentary reference materials: results from sequential extractions. Anal. Chim. Acta, 487: 117-128.
- KISSEL J., RICHTER K., FENSKE R. 1996. Soil and sediment contamination. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 56(6): 722-28.
- LACERDA L.D., SALOMONS W. 1992. Mercurio na amazonia. Serie Tecnologia Ambiental: 3 Rio de Janeiro. 78pp.
- MIDANDER K., PAN J., WALLINDER I.O., LEYGRAF C. 2007. Metal release from stainless steel particles in vitro-influence of particle size. J. Environ. Monit, 9(1):74-81.
- PIRRONE N., COSTA P., PACYNA J.M., FERRARA R. 2001. Atmospheric mercury emissions from anthropogenic and natural sources in the mediterranean region. Atmos. Environ. 35:2979-2986.
- PNUMA. 2005. Evaluación Mundial sobre el mercurio. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Versión en español publicada en Junio 2005.
- RIO SEGADE S., BENDICHO C. 1999. A selective reduction method for separate determination of inorganic and total mercury in mussel tissue by flow-injection cold vapor technique. J. Spectrochim. Act. (Part B). 54 (8):1129- 1139.
- RIO SEGADE S., TYSON J.F. 2003. Determination of inorganic mercury and total mercury in biological

- and environmental samples by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry using sodium borohydride as the sole reducing agent. *J. Spectrochem. Act. Part B.* 58 (5):797–807.
- ROCHA J., SARGENTINI E., ZARA L., ROSA A., DOS SANTOS A., BURBA P. 2003. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro)-Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur). *Talanta.* 61(5): 699-707.
- SRIVASTAVA A., JAIN V.K. 2007. A study to characterize the suspended particulate matter in an indoor environment in Delhi, India. *Build. Environ.* 42(5): 2046-2052.
- SKYLLBERG U., XIA K., BLOOM P., NACER E.A., BLEAM W. 2000. Binding of mercury(II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat transects *J. Environ. Qual.* 29: 855-65.
- STUMM W., MORGAN J. J. 1996. *Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, John Wiley and Sons. 3rd Ed, New York.1040 pp.
- TEMPLETON D.M., ARIESE F., CORNELIS R., DANIELSSON L., MUNTAU H., VAN LEEUWEN H.P., LOBIŃSKI R. 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. IUPAC Recommendations 2000. *Pure Appl. Chem.* 72(8):1453–70.
- URE A., QUEVAUVILLER PH., MUNTAU H., GRIEPINK, B. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 135-151.
- VEIGA M. M., HINTON J., CAMERON L.. 1999. Mercury in the Amazon: A Comprehensive review with special emphasis on bioaccumulation and bio indicators. *Proc. National Institute for Minamata Disease. Forum 99.* p. 19-39. Japan.
- WANG W., DRISCOLL C.T. 1995. Effects of humic acid on transport and transformation of mercury in soil-plant systems. *Environ. Sci. Technol.* 29(9):2261-66.
- WHITE N., DIXON B. 1995. Micro analysis of environmental swipe, spiked and particle samples as safeguards tool. *TSEMJ.* 26 (1): 9-11.