

Desarrollo de metodología para la determinación de mercurio en suelos afectados por la actividad minera en las minas inactivas de El Arenal y Puente Roto, del Estado Bolívar, Venezuela

Fernando José Méndez Pereira^{1*}, Carlos Enrique Rondón¹, Carlos Daniel Ayala Montilla¹, Jorge Manrique², Luisana Miliani¹, Antonella Baldeón Ruiz¹

¹⁾ Laboratorio de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela

²⁾ Laboratorio de Química Agrícola, Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela

(* mendezpfj@gmail.com)

Recibido: 08/09/2024

Revisado: 15/11/2024

Aceptado: 30/12/2024

Resumen

La actividad minera ha provocado la contaminación por mercurio en los suelos. Para evaluar esta contaminación, se implementó una metodología para medir el mercurio a profundidades de 0-15 cm y 15-30 cm en las minas inactivas El Arenal y Puente Roto. Se utilizó el método de generación de vapor frío y detección por espectroscopia de absorción atómica (CV-AAS). Las características analíticas incluyeron un límite de detección de 0,15 µg/L, un límite de cuantificación de 0,5 µg/L y un rango lineal de (0,5-8) µg/L. Se examinaron tres áreas entre la mina inactiva de El Arenal y Puente Roto, encontrándose concentraciones de mercurio que oscilaban entre 156,8 µg/Kg y 1720,0 µg/Kg, niveles considerados contaminantes según el Programa de Protección Ambiental de las Naciones Unidas.

Palabras claves: absorción atómica; suelos; contaminación; mercurio

Abstract

Mining activity has resulted in mercury contamination in soils. To evaluate this contamination, a methodology was implemented to measure mercury at depths of 0 - 15 cm and 15 - 30 cm in the inactive mines El Arenal and Puente Roto. The cold vapor generation and atomic absorption spectroscopy detection (CV-AAS) method was used. Analytical characteristics included a detection limit of 0,15 µg/L, a quantification limit of 0,5 µg/L, and a linear range of (0,5 - 8) µg/L. Three areas between the inactive El Arenal mine and Puente Roto were examined, and mercury concentrations were found ranging from 156,8 µg/kg to 1720,0 µg/kg, levels considered contaminants according to the United Nations Environmental Protection Program.

Keywords: Atomic absorption; Soils; Contamination; Mercury

Introducción

El mercurio es uno de los metales pesados más tóxicos, y su movilidad y alta volatilidad en su forma elemental lo convierten en un grave problema medioambiental, según la Organización Mundial de la Salud¹, donde las masas de aire pueden transportar este metal tóxico, contribuyendo a su dispersión global². Además, los niveles de mercurio en el suelo pueden superar los límites establecidos por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), con un rango de 70 a 300 microgramos por kilogramo de suelo. En vista de este hecho, a lo largo del tiempo se han hecho investigaciones sobre el proceso de su depósito y paso por el ambiente, y medir el impacto que esto tiene para la biodiversidad y la salud de los seres humanos³.

Las investigaciones sobre las fuentes del mercurio en el ambiente arrojan cifras alarmantes respecto a la cantidad de este metal pesado, que es liberado al ambiente producto de las actividades humanas relacionadas a la industria minera⁴. Una vez que el mercurio es volatilizado al momento de ser procesado para la extracción de oro y alcanza la atmósfera, este metal puede permanecer y moverse en su forma elemental de [Hg(0)], aunque al ser depositado sea en el suelo o en el agua pasa a una forma de mercurio divalente [Hg(II)]⁵.

Aun así, aunque una cantidad de mercurio presente en el ambiente proviene desde el transporte en la atmósfera, mayoritariamente las contaminaciones del mercurio en agua y suelos proviene del desecho y tratamiento inadecuado por parte de los residuos de las actividades mineras, y origina la crea-

ción de un punto localizado de contaminación con el potencial de expandirse y perjudicar su entorno⁶. Sumado a este preocupante hecho, el mercurio al ser un metal pesado, por naturaleza no puede ser degradado de forma natural por los ecosistemas, lo que involucra que debe ser tratado con un protocolo adecuado, de forma de poder retirarlo y aislarlo del ambiente en que se encuentra, y una gran vertiente de investigaciones involucra la mejora continua de los procesos de adsorción, desorción, oxidación y reducción de esta especie química en cualquiera de las formas en que se encuentre⁷.

Existen fuentes naturales de mercurio, como la actividad volcánica y la erosión de rocas superficiales. La cantidad de mercurio depositada en la superficie ha aumentado entre 2 y 10 veces en comparación con épocas pasadas, dependiendo de la región estudiada⁸. Por ello, es necesario realizar estudios para evaluar la presencia de este metal, utilizado como un indicador de contaminación medioambiental. La minería, según la demografía, puede movilizar el mercurio hacia otras áreas con mayor o menor facilidad, convirtiéndose en uno de los principales sitios de almacenamiento de este tóxico meta⁹. La interacción entre el mercurio y los seres vivos depende principalmente de si este se encuentra como “biodisponible”, este término hace referencia a todo aquel mercurio que no se encuentra vinculado de forma irreversible a algunos de los múltiples componentes que se encuentran en el suelo¹⁰⁻¹¹.

Metodología

En este trabajo se utilizó para tomar las medidas de absorbancia un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin – Elmer modelo 3100 Norwalk Ct USA, controlado mediante un programa Perkin – Elmer, modelo “3100 Enhanced Data System”. Como unidad de atomización se utilizó una celda de cuarzo en forma de ‘T’, y como fuente de radiación una lámpara de cátodo hueco de mercurio marca Perkin Elmer. La longitud de onda empleada fue de 253,7 nm para el elemento en estudio (Hg), con un ancho de rendija para todas las medidas de 0,7 nm. Los experimentos fueron realizados utilizando un sistema de flujo continuo, utilizando un separador de fases de 7 cm de longitud x 2 cm de d.i., con 22 mL de capacidad, fabricado en el laboratorio.

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos de la más alta pureza disponible y de grado analítico. Se utilizó ácido clorhídrico de Riedel-de Haen con un 37 % de pureza, borohidruro de sodio de Sigma con un 98 % de pureza, hidróxido de sodio de Riedel-de Haen, ácido nítrico Brian Chemical con un 70 % de pureza. El agua empleada para la preparación de soluciones y lavado de material de laboratorio fue doblemente destilada y desionizada con resistividad específica de 18 MΩ.cm, obtenida en un sistema Millipore Milli-Q plus. Se preparó una solución estándar de 1000 mg/L de Hg²⁺ a partir de óxido de mercurio (II) HgO sólido marca Merck con un 93% de pureza.

Los experimentos fueron realizados utilizando el sistema de flujo continuo mostrado en la figura 1, realizados mediante un procedimiento del Laboratorio de Espectroscopia Molecular, utilizando el sistema de flujo continuo¹². Las soluciones de los patrones o la muestra previamente procesada (flujo 6,0 mL/min) se acidifican con HCl 1M y luego esta se combina con el agente reductor NaBH₄ 0,5 % m/v y NaOH 0,25 % m/v, para pasar por los serpentines de mezclado y reacción L1 (5 cm de longitud) y L2 (5 cm de longitud), para la generación de las especies volátiles de mercurio. Luego de esto las especies metilmercurio y óxido de mercurio generadas son separadas de la fase líquida y transportadas con la ayuda del gas de arrastre (Nitrógeno, 150 mL/min) hacia la celda de cuarzo, para luego medir la absorbancia de los átomos del analito.

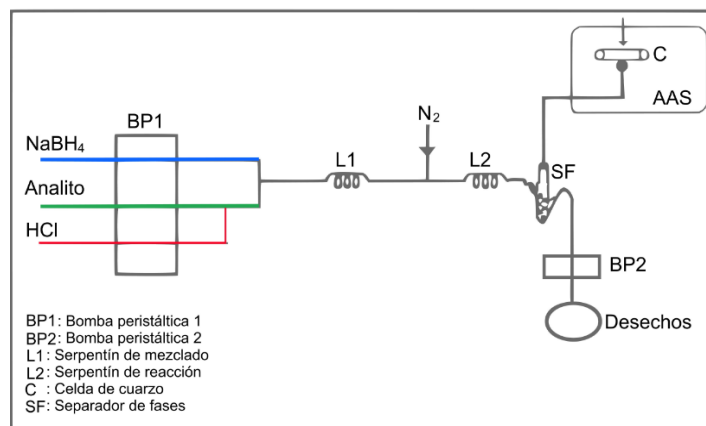


Fig. 1: Sistema de flujo continuo empleado en los experimentos realizados.

En la planificación del muestreo, se estimó el número de muestras utilizando una fórmula del tamaño de muestra para un diseño experimental de muestreo, considerando la desviación estándar y el error muestral para un intervalo de confianza del 95%. Esto indicó que, para un área de media hectárea, era necesario recolectar entre 13 y 14 muestras de suelo en cada zona estudiada¹³. Las muestras fueron recolectadas de forma estratificada para observar la distribución del mercurio en el suelo de cada estrato. Se tomaron dos estratos: de 0-15 cm y de 15-30 cm desde la superficie. Se recolectó 1 Kg de muestra con un barreno, esta fue envasada y transportada en una bolsa plástica para posteriormente ser tamizada y usada en la optimización y análisis para la determinación de mercurio en suelo, en cuanto a los mapas temáticos de distribución de concentración de mercurio se realizaron con el software ArcGIS versión 9. X y QGIS.

Resultados

Optimización de los parámetros experimentales.

El método de análisis propuesto requiere optimizar el proceso de digestión del suelo para extraer el mercurio. Para ello, se utilizó un diseño experimental multivariado, partiendo de un conjunto de muestras de suelo recolectadas en

minas inactivas. En el caso del desarrollo de esta investigación se utilizó un diseño factorial de 2 niveles con 5 factores: 2^5 , lo que significa que considera 2 niveles que serán evaluados a 5 factores cada uno, desarrollando un total de 28 experimentos. En este caso los factores que se evaluaron son: masa de la muestra (g), volumen de ácido (mL), tiempo de digestión 1 (min), temperatura de digestión ($^{\circ}\text{C}$), y tiempo de digestión 2 (min). Para construir el diseño factorial seleccionado 2^5 , se utilizó el software Statgraphics Centurion XVII.

Una vez realizado los distintos experimentos, utilizando una solución de mercurio que posee una concentración de $4\ \mu\text{g/L}$, los resultados obtenidos (absorbancias) se evaluaron mediante un análisis de varianza (tabla 1). Este estudio descompone la variabilidad de absorbancia en fragmentos separados para cada uno de los efectos comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental.

Tabla 1. Análisis de Varianza para absorbancia.

Fuente	G1	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: MASA DE MUESTRA	1	0,000152161	8,65	0,0572
B: VOLUMEN DE ÁCIDO	1	0,000391111	1,91	0,4174
C: TIEMPO DE DIGESTIÓN 1	1	0,00072425	3,53	0,2096
D: TEMPERATURA DE DIGESTIÓN	1	0,000315728	1,54	0,1022
E: TIEMPO DE DIGESTIÓN 2	1	0,000437829	2,14	0,2545
AB	1	0,0023472	11,45	0,4301
AC	1	0,0019794	9,66	0,0117
AD	1	0,0000726534	8,35	0,0171
AE	1	0,000328694	1,60	0,5703
BC	1	0,000191286	0,93	0,9524
BD	1	0,000595862	2,91	0,3662
BE	1	0,0001787	0,87	0,1320
CD	1	0,0000541702	0,26	0,4562
CE	1	0,000144571	0,71	0,6230
DE	1	0,000038343	0,19	0,4977
Error total	7	0,00020496		0,3990
Total (corr.)	27			

En este análisis se presenta un factor que tiene un valor-P menor que 0,05, indicando que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95 %, siendo este factor la masa de la muestra. Las interacciones que resultaron significativas son: masa con tiempo de digestión y masa con temperatura de digestión, esto debido a que es necesario un mayor tiempo de digestión y una temperatura elevada para que ocurra la digestión del suelo. En la figura 2, el diagrama de Pareto permite estudiar la variación y correlaciones entre los parámetros en forma gráfica, se observa que la interacción entre masa con volumen y masa con tiempo de digestión 1 son los efectos que explican el sistema, ya que ellos son los que superan el límite

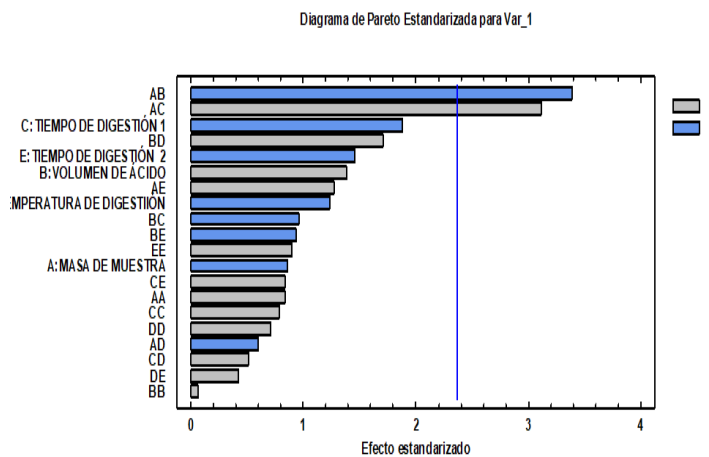


Fig. 2: Diagrama de Pareto. Diseño factorial 2^5

de tolerancia (línea azul en el Diagrama) con un 95 % de confianza.

Finalmente, los resultados arrojados por el algoritmo utilizado en cuanto a los valores observados y predichos, que permite la selección de los tratamientos adecuados para el análisis propuesto. Por ello, el procedimiento final recomendado consta en pesar una masa de muestra de $0,2503\ \text{g}$, agregar un volumen de ácido nítrico de $10\ \text{mL}$, colocar a digerir con un tiempo de $120\ \text{min}$, y temperatura para la digestión de $35\ ^{\circ}\text{C}$, seguidamente se coloca a temperatura ambiente durante un tiempo de digestión de $60\ \text{min}$.

Validación del método.

Una vez identificados todos los parámetros que influyen en el tratamiento de la muestra, se procede a establecer las figuras de mérito del método, así como los correspondientes estudios de precisión y exactitud¹⁴.

Características analíticas del método propuesto (figuras de mérito).

La curva de calibración se construyó para verificar que la respuesta instrumental del equipo se mantenga dentro de los mismos niveles de sensibilidad. Es utilizada para determinar la concentración de una sustancia (analito) en una muestra desconocida, sobre todo en disoluciones. El método se basa en la relación proporcional entre la concentración y una determinada señal analítica¹⁵. Conociendo esta relación será posible conocer la concentración en una muestra dada mediante la medida de esa señal. Se realizó una curva de calibración sencilla para la determinación de mercurio, partiendo del patrón individual, para las 6 diferentes concentraciones en ppb ($0,5, 1, 2, 4, 6$ y $8\ \mu\text{g/L}$). Por otra parte, con el objetivo de minimizar los efectos de la matriz, se utiliza el método de adición de estándar el cual consiste en la adición de un volumen fijo de la muestra a las soluciones estándares diluyendo a un volumen final constante.

Bajo las condiciones experimentales descritas anteriormente se presenta una tabla 2 con las figuras de mérito del método utilizado para la determinación de mercurio en suelo.

Tabla 2. Características analíticas del método utilizado.

Parámetro	Valor establecido
Límite de detección	0,15 µg/L
Límite de cuantificación	0,5 µg/L
Intervalo lineal	(0,5-8) µg/L

En cuanto a las curvas de calibración sencilla y adición estándar se presenta la siguiente tabla 3.

Tabla 3. Resultados de curva de calibración sencilla y curva de adición estándar 1

Curva de calibración sencilla		Curva de adición estándar	
Pendiente (m)	(0,0102 ± 0,0008)	Pendiente (m)	(0,0097 ± 0,0001)
Corte (b)	(0,0010 ± 0,0003)	Corte (b)	(0,0509 ± 0,0002)
Coefficiente de Determinación Lineal (r²)	0,9996	Coefficiente de Determinación Lineal (r²)	0,9991

Se llevó a cabo un estudio estadístico con el fin de comparar la pendiente entre la curva de calibración sencilla y la curva de adición estándar. El estudio efectuado corresponde al estadístico “t” de Student, el cual consiste en la asociación de dos variables comparando dos coeficientes de regresión o pendientes para estimar con un 95 % de confianza¹⁶. Una vez aplicado la prueba estadística se tiene que la zona de aceptación (ZA) para hipótesis de igualdad de las pendientes: ZA: {0,44 < 2,12} Debido a que el valor de “t” calculado es menor que el “t” teórico, se acepta la hipótesis nula de igualdad de pendientes indicando que no existe diferencia significativa entre las pendientes bajo evaluación, asimismo se puede indicar que el método propuesto está libre de interferencias de tipo físico y químico por parte de la matriz¹⁷. Esto se ve favorecido por la técnica de Generación de Vapor Frío, que le aporta más especificidad al método propuesto, ya que son muy pocos los metales que forma este tipo de especies volátiles.

Estudios de precisión: La precisión del método se evaluó a través de la desviación estándar relativa (RSD), para ello se procedió a realizar el cálculo de los valores de una muestra de suelo certificada Standard Reference Sample S3 River Sediment N° 07, a tres distintas concentraciones 2, 4 y 6 µg/L. Se realizó el proceso de medida por triplicado con el método antes mencionado, posteriormente en la tabla 4 se pueden observar las concentraciones con su desviación estándar relativa. Los resultados de la desviación estándar relativa porcentual se encuentran en 1 %.

Adicional se realizó una medición por triplicado con la metodología anteriormente descrita durante 10 días para un total de 30 réplicas, en la tabla 05 se observa las concentraciones con su desviación estándar relativa. Los resultados de la desviación estándar relativa porcentual se encuentran en 1%.

Tabla 4. Valores de una muestra de suelo certificada Standard Reference Sample S3 River Sediment N° 07, a tres distintas concentraciones 2, 4 y 6 µg/L.

Porcentaje %	Concentración (µg/L)		
	2*	4*	6*
Réplica 1	(2,02 ± 0,02)	(4,02 ± 0,07)	(6,09 ± 0,07)
Réplica 2	(2,04 ± 0,04)	(4,06 ± 0,04)	(6,08 ± 0,08)
Réplica 3	(2,04 ± 0,04)	(4,08 ± 0,04)	(6,08 ± 0,05)
Promedio %	(2,03 ± 0,02)	(4,05 ± 0,02)	(6,08 ± 0,01)
%RDS	1	1	1

* n = 3, ($\bar{X} \pm DS$)

Tabla 5. Valores de una muestra de suelo certificada Standard Reference Sample S3 River Sediment N° 07, a tres distintas concentraciones 2, 4 y 6 µg/L de 10 réplicas durante 10 días.

Porcentaje %	Concentración (µg/L)		
	2*	4*	6*
Réplica 1	(2,01 ± 0,02)	(4,04 ± 0,06)	(6,07 ± 0,02)
Réplica 2	(2,04 ± 0,03)	(4,04 ± 0,07)	(6,08 ± 0,04)
Réplica 3	(2,03 ± 0,03)	(4,06 ± 0,05)	(6,08 ± 0,03)
Réplica 4	(2,04 ± 0,04)	(4,06 ± 0,06)	(6,07 ± 0,06)
Réplica 5	(2,04 ± 0,04)	(4,07 ± 0,04)	(6,07 ± 0,02)
Réplica 6	(2,03 ± 0,03)	(4,06 ± 0,04)	(6,08 ± 0,02)
Réplica 7	(2,04 ± 0,02)	(4,07 ± 0,05)	(6,10 ± 0,03)
Réplica 8	(2,04 ± 0,02)	(4,06 ± 0,05)	(6,05 ± 0,04)
Réplica 9	(2,05 ± 0,02)	(4,06 ± 0,06)	(6,06 ± 0,04)
Réplica 10	(2,05 ± 0,02)	(4,07 ± 0,06)	(6,07 ± 0,03)
Promedio %	(2,04 ± 0,01)	(4,06 ± 0,02)	(6,07 ± 0,02)
%RDS	1	1	1

* n = 10, ($\bar{X} \pm DS$)

En cuanto a los estudios de exactitud se procedió a realizar el cálculo de los porcentajes de recuperación a tres muestras de suelo certificado Standard Reference Sample S3 River Sediment N° 07. Así como se observa en la siguiente tabla 6. Allí el error porcentual relativo se encuentra entre 2 y 3 %, además se observa los porcentajes de recuperación los cuales se encuentran entre 102 y 104% con respecto a la muestra real.

Tabla 6. Valores de porcentajes de recuperación de muestra certificada.

Porcentaje %	Concentración (µg/L)		
	2*	4*	6*
Réplica 1	(103 ± 1)	(102 ± 1)	(102 ± 2)
Réplica 2	(102 ± 1)	(103 ± 1)	(102 ± 1)
Réplica 3	(104 ± 1)	(103 ± 1)	(104 ± 1)
Promedio %	(103 ± 1)	(103 ± 1)	(102 ± 2)
Error porcentual relativo	2	3	3

* n = 3, (% de recuperación ± DS)

Análisis del contenido de mercurio en las muestras de suelo en las minas inactivas de Puente Roto y El Arenal.

El método validado se aplicó satisfactoriamente para determinar la concentración de mercurio en suelos para las minas inactivas El Arenal y Puente Roto. A continuación, se presenta en las siguientes tablas los resultados de las determinaciones de mercurio en las muestras de suelo de la mina inactiva El Arenal, la cual fue dividida en dos zonas y evaluada en dos intervalos de profundidad, ya que se desea conocer la distribución de mercurio en los distintos perfiles de suelo y en las distintas zonas. De esta forma, las tablas con los resultados de la primera zona de la mina El Arenal son las tablas 7 y 8.

Tabla 7. Resultados obtenidos de la presencia de mercurio en muestras de suelo tomados en la mina inactiva El Arenal en el 1er sitio de (0-15) cm de profundidad.

Código	Concentración (µg/Kg)*	Código	Concentración (µg/Kg)*
MEA1IS01	(200,4 ± 9,2)	MEA1IS08	(190,8 ± 11,6)
MEA1IS02	(233,6 ± 6,8)	MEA1IS09	(228,4 ± 7,2)
MEA1IS03	(203,6 ± 6,8)	MEA1IS10	(236,4 ± 7,2)
MEA1IS04	(200,0 ± 5,2)	MEA1IS11	(154,4 ± 4,4)
MEA1IS05	(200,0 ± 5,2)	MEA1IS12	(195,2 ± 6,8)
MEA1IS06	(156,8 ± 3,8)	MEA1IS13	(182,0 ± 7,2)
MEA1IS07	(198,8 ± 8,8)		

* n = 5, ($\bar{X} \pm DS$)

Tabla 8. Resultados obtenidos de la presencia de mercurio en muestras de suelo tomados en la mina inactiva El Arenal en el 1er sitio con (15-30) cm de profundidad.

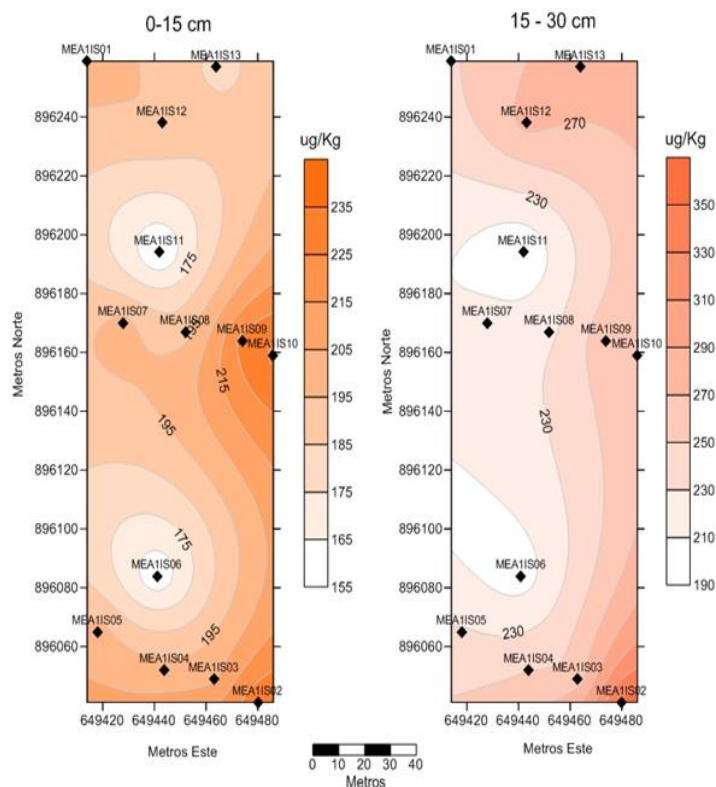
Código	Concentración (µg/Kg)*	Código	Concentración (µg/Kg)*
MEA1IIS01	(247,2 ± 5,2)	MEA1IIS08	(225,6 ± 4,4)
MEA1IIS02	(359,2 ± 5,6)	MEA1IIS09	(263,6 ± 7,2)
MEA1IIS03	(258,8 ± 6,4)	MEA1IIS10	(267,6 ± 5,6)
MEA1IIS04	(250,0 ± 11,2)	MEA1IIS11	(191,2 ± 4,8)
MEA1IIS05	(232,4 ± 5,2)	MEA1IIS12	(275,6 ± 6,4)
MEA1IIS06	(199,6 ± 8,4)	MEA1IIS13	(274,4 ± 6,4)
MEA1IIS07	(218,4 ± 4,8)		

* n = 5, ($\bar{X} \pm DS$)

Realizando una representación gráfica de los niveles de mercurio en las figuras 3 y 4 para la mina de El Arenal en la primera zona, diferenciando dos rangos de profundidad, que va de color naranja oscuro que significa concentraciones altas de mercurio a naranja claro que son concentraciones bajas de mercurio, se obtienen los mapas de las figuras 3 y 4.

Por su parte, en las tablas 9 y 10 se presentan los resultados de las determinaciones de mercurio en las muestras de suelo del segundo sitio de la mina inactiva El Arenal.

Por otro lado, al realizar una representación gráfica de los niveles de mercurio en la figura 5 y 6 para la segunda zona de la mina de El Arenal, diferenciando dos rangos de profundidad, que va de color naranja oscuro que significa concentraciones altas de mercurio a naranja claro que son concentraciones bajas



Figs. 3 y 4: Mapas temáticos para las concentraciones de mercurio en las muestras de suelo a (0-15) cm de profundidad (izquierda) y (15-30) cm de profundidad (derecha) en la primera zona de la mina El Arenal.

Tabla 9. Resultados obtenidos de la presencia de mercurio en muestras de suelo tomados en la mina inactiva El Arenal en el segundo sitio a una profundidad de (0-15) cm.

Código	Concentración (µg/Kg)*	Código	Concentración (µg/Kg)*
MEA2IS01	(326,0 ± 10,2)	MEA2IS07	(262,4 ± 16,0)
MEA2IS02	(290,0 ± 12,3)	MEA2IS08	(251,2 ± 11,4)
MEA2IS03	(296,4 ± 15,2)	MEA2IS09	(302,4 ± 14,8)
MEA2IS04	(327,2 ± 16,9)	MEA2IS10	(346,4 ± 11,6)
MEA2IS05	(256,4 ± 12,8)	MEA2IS11	(347,6 ± 12,0)
MEA2IS06	(276,4 ± 14,6)	MEA2IS12	(348,8 ± 12,8)

* n = 5, ($\bar{X} \pm DS$)

Tabla 10. Resultados obtenidos de la presencia de mercurio en muestras de suelo tomados en la mina inactiva El Arenal en el 2do sitio con (15-30) cm de profundidad.

Código	Concentración (µg/Kg)*	Código	Concentración (µg/Kg)*
MEA2IIS01	(371,6 ± 8,8)	MEA2IIS07	(300,4 ± 12,8)
MEA2IIS02	(332,4 ± 10,2)	MEA2IIS08	(304,8 ± 16,3)
MEA2IIS03	(302,4 ± 16,4)	MEA2IIS09	(342,0 ± 16,3)
MEA2IIS04	(376,8 ± 15,2)	MEA2IIS10	(374,0 ± 15,5)
MEA2IIS05	(292,8 ± 12,4)	MEA2IIS11	(383,2 ± 12,8)
MEA2IIS06	(339,6 ± 10,8)	MEA2IIS12	(386,0 ± 10,6)

* n = 5, ($\bar{X} \pm DS$)

de mercurio, se obtienen los mapas de las figuras 5 y 6.

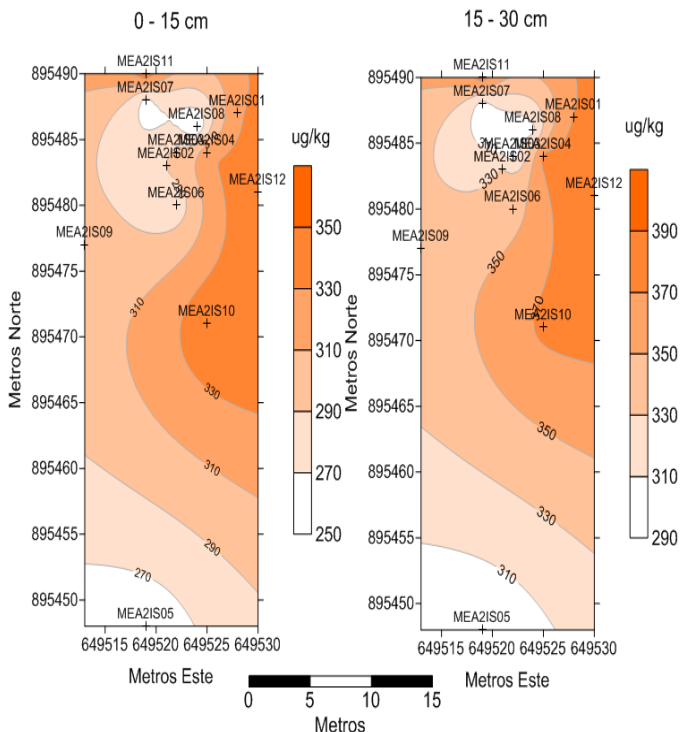


Fig. 5 y 6: Mapas temáticos para las concentraciones de mercurio en las muestras de suelo a (0-15) cm de profundidad (izquierda) y (15-30) cm de profundidad (derecha) en la segunda zona de la mina El Arenal.

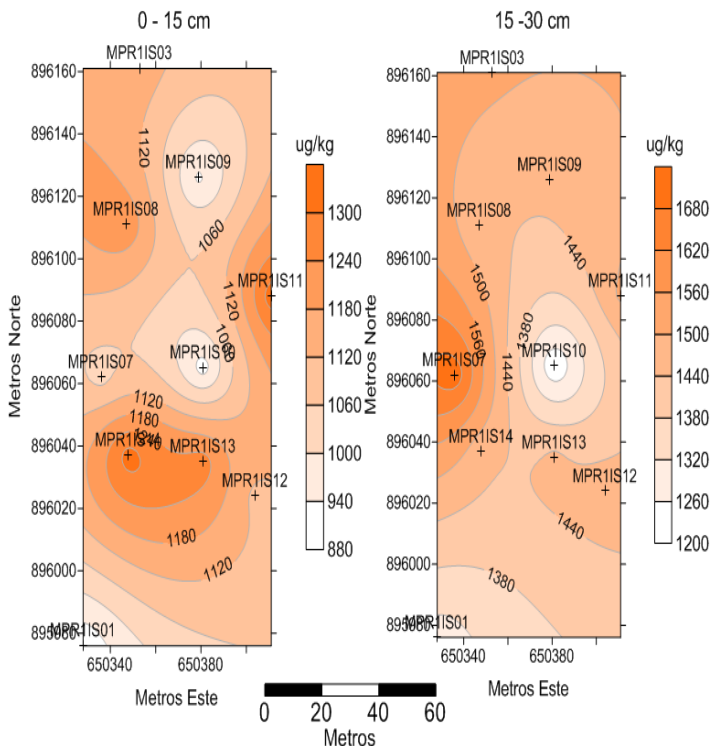


Fig. 7 y 8: Mapas temáticos para las concentraciones de mercurio en las muestras de suelo a (0-15) cm de profundidad (izquierda) y (15-30) cm de profundidad (derecha) en la zona de la mina Puente Roto.

Seguidamente se presenta en las siguientes tablas 11 y 12 los resultados de las determinaciones de mercurio en las muestras de suelo de la mina inactiva Puente Roto.

Tabla 11. Resultados obtenidos de la presencia de mercurio en muestras de suelo tomados en la mina inactiva Puente Roto a (0-15) cm de profundidad.

Código	Concentración (µg/Kg)*	Código	Concentración (µg/Kg)*
MPR1IS01	(890,4 ± 14,8)	MPR1IS08	(1231,2 ± 22,2)
MPR1IS02	(1097,6 ± 21,6)	MPR1IS09	(927,6 ± 24,6)
MPR1IS03	(1157,2 ± 20,4)	MPR1IS10	(912,4 ± 26,8)
MPR1IS04	(1223,6 ± 20,0)	MPR1IS11	(1334,8 ± 26,8)
MPR1IS05	(1401,6 ± 21,2)	MPR1IS12	(1105,2 ± 19,6)
MPR1IS06	(912,4 ± 22,4)	MPR1IS13	(1268,0 ± 20,4)
MPR1IS07	(1038,4 ± 21,2)	MPR1IS14	(1327,6 ± 20,4)

* n = 5, ($\bar{X} \pm DS$)

Tabla 12. Resultados obtenidos de la presencia de mercurio en muestras de suelo tomados en la mina inactiva Puente Roto con (15-30) cm de profundidad.

Código	Concentración (µg/Kg)*	Código	Concentración (µg/Kg)*
MPR1IIS01	(1290,4 ± 20,4)	MPR1IIS08	(1460,8 ± 20,2)
MPR1IIS02	(1527,6 ± 22,8)	MPR1IIS09	(1453,2 ± 24,7)
MPR1IIS03	(1512,4 ± 25,6)	MPR1IIS10	(1208,8 ± 20,8)
MPR1IIS04	(1638,4 ± 24,2)	MPR1IIS11	(1512,4 ± 26,7)
MPR1IIS05	(1720,0 ± 22,8)	MPR1IIS12	(1460,8 ± 23,5)
MPR1IIS06	(1386,8 ± 22,8)	MPR1IIS13	(1453,2 ± 24,4)
MPR1IIS07	(1720,0 ± 26,4)	MPR1IIS14	(1460,8 ± 26,6)

* n = 5, ($\bar{X} \pm DS$)

Finalmente se realiza una representación gráfica de los niveles de mercurio en las figuras 7 y 8 para la mina inactiva Puente Roto, diferenciando dos rangos de profundidad, que va de color naranja oscuro que significa concentraciones altas de mercurio a naranja claro que son concentraciones bajas de mercurio, se obtienen los siguientes mapas:

Realizando una prueba estadística ANOVA de dos factores¹⁸, para determinar si la media de concentración de mercurio es igual en cada zona en los dos intervalos de profundidad, se obtiene como resultado que la varianza en los dos intervalos de profundidad es diferente en cada una de las zonas, los resultados son presentados en la tabla 13.

Tabla 13. Resultados del estadístico ANOVA de dos factores para cada una de las zonas de suelo estudiadas a un 95% de confianza.

Zona	Valor calculado para F	Valor crítico para F	Interpretación
Zona 1 El Arenal (0-15) cm	14,72	4,26	Existe una diferencia significativa en la varianza según la profundidad.
Zona 1 El Arenal (15-30) cm			
Zona 2 El Arenal (0-15) cm	7,26	4,30	Existe una diferencia significativa en la varianza según la profundidad.
Zona 2 El Arenal (15-30) cm			
Zona Puente Roto (0-15) cm	34,77	4,23	Existe una diferencia significativa en la varianza según la profundidad.
Zona Puente Roto (15-30) cm			

Así mismo, al realizar la prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales se puede observar que hay diferencia significativa entre las medias, reafirmando el análisis de los mapas temáticos, de forma que se concluye que la distribución del mercurio en la superficie no es uniforme y existen grandes gradientes de concentración entre las dos profundidades, esto es indicado en la tabla 14.

Tabla 14. Resultados de prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales para las zonas de suelo en estudio.

Zona	Valor calculado para t	Valor crítico para t	Interpretación
Zona 1 El Arenal (0-15) cm	3,83	2,09	Existe una diferencia significativa en la media según la profundidad.
Zona 1 El Arenal (15-30) cm			
Zona 2 El Arenal (0-15) cm	2,69	2,07	Existe una diferencia significativa en la media según la profundidad.
Zona 2 El Arenal (15-30) cm			
Zona Puente Roto (0-15) cm	5,90	2,05	Existe una diferencia significativa en la media según la profundidad.
Zona Puente Roto (15-30) cm			

Discusión de resultados

Para el análisis propuesto se utilizó una metodología optimizada a través de un diseño experimental multivariado de 2 niveles con 5 factores. Los parámetros óptimos fueron una masa de muestra de 0,2503 g, un volumen de ácido nítrico de 10 mL, tiempo de digestión 1 de 120 min, temperatura de digestión de 35 °C y tiempo de digestión 2 de 60 min. Esta metodología fue validada y los estudios de precisión arrojaron una desviación estándar relativa porcentual del 1%. En cuanto a los estudios de exactitud, utilizando una muestra certificada (Standard Reference Sample S3 River Sediment N° 07), se observaron porcentajes de recuperación entre el 102% y el 104% con respecto a la muestra real.

Posteriormente, se realizó el análisis del contenido de mercurio en las muestras de suelo de las minas inactivas de Puente Roto y El Arenal. En el primer sitio de El Arenal, a una profundidad de (0 – 15) cm, se encontraron concentraciones entre 156,8 y 236,4 µg/Kg. Por otra parte, a una profundidad de (15 – 30) cm, se encontraron concentraciones entre 191,2 y 275,6 µg/Kg, siendo estos valores permitidos por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA).

En cuanto al segundo sitio de la mina inactiva El Arenal, se encontraron concentraciones a una profundidad de (0 – 15) cm entre 251,2 y 348,8 µg/Kg. Por otro lado, a una profundidad de (15 – 30) cm, se encontraron valores de concentración entre 292,8 y 386,0 µg/Kg. Para finalizar, en la mina inactiva Puente Roto se encontraron concentraciones a profundidades de (0 – 15) cm entre 890,4 y 1401,6 µg/Kg. A una profundidad de (15 – 30) cm, se encontraron concentraciones entre 1290,4 y 1720,0 µg/Kg. Superando de esta manera los niveles

permitidos por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). Como se puede observar, la mina inactiva Puente Roto presenta valores más elevados que los dos sitios de la mina inactiva El Arenal. Esto es probablemente debido a que la mina inactiva Puente Roto es de reciente inactivación con respecto a los otros dos sitios.

La mina inactiva Puente Roto, al haber cesado sus operaciones recientemente, es probable que aún contenga niveles elevados de contaminantes debido a la menor cantidad de tiempo disponible para los procesos naturales de degradación y dispersión de los residuos mineros. La reciente inactivación significa que los metales pesados y otros contaminantes no han tenido suficiente tiempo para ser transportados o diluidos en el entorno circundante.

Por otro lado, los sitios de la mina inactiva El Arenal han estado inactivos durante un período más prolongado, permitiendo que los procesos naturales, como la erosión, la lixiviación y la dispersión, reduzcan las concentraciones de contaminantes en el suelo y el agua de la región¹⁹. Además, la vegetación podría haber comenzado a recolonizar el área, lo que ayuda en la estabilización del suelo y en la absorción de algunos contaminantes.

Otro factor importante que considerar es la diferencia en las prácticas de manejo ambiental entre las dos minas. Es posible que la mina Puente Roto no haya implementado medidas de mitigación adecuadas durante y después de su operación, lo que resulta en mayores concentraciones de contaminantes en comparación con la mina El Arenal. La adecuación de las prácticas de cierre y la restauración ambiental también juegan un papel crucial en la diferencia observada en los valores de contaminación.

Con los resultados obtenidos para las muestras de suelo de las minas El Arenal y Puente Roto, se nota inmediatamente que las zonas sometidas al estudio se encuentran altamente contaminadas por mercurio con niveles superiores a los establecidos por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), con un intervalo de 70 hasta 300 microgramos de mercurio por kilogramo de suelo²⁰, además de que todas las muestras sometidas a análisis contienen al metal pesado en una concentración cuantificable con el método empleado.

Al realizar una representación gráfica de los niveles de mercurio para la mina de El Arenal en la primera zona y segunda zona, además de la mina Puente Roto, diferenciando dos rangos de profundidad, que va de color naranja oscuro que significa concentraciones altas de mercurio a naranja claro que son concentraciones bajas de mercurio, se puede observar una diferencia entre profundidades (0 – 15) cm y (15 - 30) cm, esto debido a que el mercurio puede moverse a través del suelo con el agua de lluvia infiltrándose a capas más profundas. Así mismo el mercurio tiende a adherirse a partículas de suelo y materia orgánica, que pueden estar más concen-

tradas en capas inferiores²¹. Además de ello en áreas con actividad minera prolongada, el mercurio puede haberse acumulado en capas más profundas con el tiempo.

Por otra parte en cuanto al análisis de muestras de suelo en las tres zonas que estaban comprendidas entre la mina inactiva El Arenal y Puente Roto, presentes en el Municipio Padre Pedro Chien, se hizo evidente que la distribución del mercurio en las minas de El Arenal y Puente Roto varía significativamente con la profundidad resultando que estas se encuentran altamente contaminadas por mercurio con niveles superiores a los establecidos por los programas de protección ambiental de las Naciones Unidas.

Conclusiones

Se desarrolló un método para la determinación de mercurio de suelos afectados por la actividad minera, a través de un diseño experimental multivariado de dos niveles con cinco factores. El método optimizado demostró ser sensible, preciso y exacto. Se observó que hay diferencia significativa entre las medias, reafirmando el análisis de los mapas temáticos, concluyéndose que la distribución del mercurio en la superficie no es uniforme y existen grandes gradientes de concentración entre las dos profundidades estudiadas.

Referencias

- World Health Organization. Mercury. Disponible en: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>. Consultado: 24/10/2024.
- M López. Gestión de los residuos y suelos contaminados provenientes de la minería metálica: aspectos técnicos, problemas ambientales y marco normativo. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena, España (2016). DOI: 10.31428/10317/5397
- Convenio de Minamata sobre el mercurio. Disponible en: <https://minamataconvention.org/es/datos-clave-sobre-la-interrelacion-entre-biodiversidad-y-contaminacion-por-mercurio#:~:text=La%20contaminaci%20por%20mercurio%20puede.el%20declive%20de%20las%20poblaciones>. Consultado: 24/10/2024.
- A Salvador, A Alcaide, C Sánchez, L Salvador. Evaluación de impacto ambiental. Pearson Educación, 55-65 (2005).
- A Valenzuela, C Lucumi. Caracterización de efluentes y diques en la planta de beneficio “San Juan” del municipio de Suarez Cauca como insumo de posibles alternativas de mitigación y control de los impactos generados por el mercurio. Tesis doctoral, Programa de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Universidad Autónoma del Cauca, Colombia (2017).
- R Dueñas. Utilización de dragas y su impacto en la contaminación ambiental en la Unidad Minera Vasquez Oeste, provincia Manu, Región Madre de Dios—año 2020. Tesis doctoral, Universidad Andina del Cusco, Perú (2023).
- G Bigham, B Henry, B Bessinger. Mercury. **Environmental Forensics**, 1-17 (1964). DOI: 10.1016/b978-012507751-4/50023-9.
- D Streets, M Devane, Z Lu, *et al.* All-Time Releases of Mercury to the Atmosphere from Human Activities. **Environmental Science & Technology**, **45(24)**, 10485-10491 (2011). DOI: 10.1021/es202765.
- UN Environment Programme. Mercury has long poisoned gold miners. This new strategy is helping change that. Disponible en: <https://www.unep.org/news-and-stories/story/mercury-has-long-poisoned-gold-miners-new-strategy-helping-change>. Consultado: 24/10/2024.
- M Martínez. Evolución del contenido en partículas totales en suspensión y en los metales, plomo, cinc, cadmio, cobre, hierro y manganeso, en el aerosol atmosférico de Cartagena, durante el periodo 1995-2000. Tesis de grado, Universidad Politécnica de Cartagena, España (2009).
- S Cano. Mercury contamination due to mining activities. **Biomédica**, **32(3)**, 309-11, (2012). DOI: 10.1590/s0120-4157201200030001.
- Universidad Nacional Agraria de Nicaragua y Catholic Relief Services. Guía Técnica para Muestreo de Suelos (2017). DOI: <https://repositorio.una.edu.ni/3613/1/P33M539.pdf>.
- G Christian. Flow analysis and its role and importance in the analytical sciences. **Analytica Chimica Acta**, **499(1-2)**, 5-8 (2003). DOI: 10.1016/s0003-2670(03)00360-x.
- Waters. Guide to Analytical Method Validation. Disponible en: https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720001826_en.pdf.
- S Crouch, F Holler, D Skoog. Principios de análisis instrumental. Cengage Learning Editores, Ciudad de México (2018).
- JN Miller, JC Miller. Estadística y quimiometría para química analítica. Prentice Hall, Ciudad de México (2002).
- W Zhou, S Yang, P Wang. Matrix effects and application of matrix effect factor. **Bioanalysis**, **9(23)**, 1839-1844, (2017). DOI: 10.4155/bio-2017-0214.
- M Park, M Kim, Y Hong. The kinetics of mercury vaporization in soil during low-temperature thermal treatment. **Geoderma**, **363**, 114150, (2020). DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.114150.
- UN Environment Programme. Mercury is a chemical element that is harmful to human health and the environment. Disponible en: <https://www.unep.org/topics/chemicals-and-pollution-action/pollution-and-health/heavy-metals/mercury>. Consultado: 24/10/2024
- Instrumental Analysis and Calibration. Disponible en: <https://sites.utoronto.ca/chemistry/coursenotes/analsci/stats/12tailed.html>. Consultado: 24/10/2024.
- A Vielma, P Carrero, C Rondón, M Medina. Comparación del contenido de minerales y elementos trazas en la harina de lombriz de tierra (*Eisenia foetida*) utilizando dos métodos de secado. **Revista Multidisciplinaria del Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente**, **19(1)**, 83-89 (2007).