



“No actuar no es una opción”



Universidad de la Patagonia
San Juan Bosco

Facultad de Ciencias Naturales
Sede: Comodoro Rivadavia-Chubut.

Trabajo final de Tesis Especialización en
Ciencias Químicas con mención en
Diagnóstico Ambiental

**“APLICACIÓN DE TÉCNICAS ISOTÓPICAS
AL ESTUDIO DE MERCURIO EN
AMBIENTES CONTAMINADOS DE INTERÉS
REGIONAL”.**

Autor: Bioquímica. Mónica G. Calderón

Director: Dra. Stella Maris Rios

2024

Agradecimiento

A mi mamá Beatriz, mis abuelos: Haydeé y Miguel, por ser los pilares fundamentales de lo que soy hoy.

A mis hijos Guadalupe y Matías, quienes son el motor que impulsa mis actos y me apoyan a seguir adelante.

A mi esposo Fernando por el sostén constante y el aliento a superarme.

A mis compañeras de la especialidad por los momentos compartidos, sobre todo a Cristina por las horas de estudio y la amistad lograda.

A Monica Rack, por su incansable aporte a la mejora de esta tesis.

A mi directora de tesis Dra. Stela Rios y a la Dra. Ofelia Katusich por su ánimo y confianza en este proyecto.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| Agradecimientos | 1 |
| Índice | 2 |
| Resumen | 4 |
| | |
| 1. Introducción | 5 |
| 1.1 Origen de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) | 7 |
| 1.2 Mercurio en los combustibles fósiles | 8 |
| | |
| 2. Proceso y procedimientos de extracción de petróleo y gas natural | 11 |
| 2.1. Extracción del petróleo (Downstream process) | 11 |
| 2.2. Separación y transporte | 12 |
| 2.3. Emisiones de Mercurio | 13 |
| 2.3.1 Emisiones en aguas coproducidas | 13 |
| 2.3.2 Emisiones a la atmósfera | 14 |
| 2.3.3 Emisiones en petróleo crudo | 14 |
| | |
| 3. Mercurio | 15 |
| 3.1 Propiedades químicas y físicas del mercurio | 17 |
| 3.2 Mercurio en petróleo y gas natural | 17 |
| 3.2.1 Mercurio elemental disuelto (Hg°) | 17 |
| 3.2.2. Mercurio orgánico disuelto | 17 |
| 3.2.3. Sales de mercurio inorgánicas (iónicas) | 18 |
| 3.2.4. Mercurio complejado (HgK o HgK_2) | 18 |
| 3.2.5. Compuestos de mercurio en suspensión | 18 |
| 3.2.6. Mercurio adsorbido en suspensión | 18 |
| 3.3 Ciclo Biogeoquímico del Mercurio | 18 |
| 3.4 Naturaleza de los compuestos del mercurio | 20 |
| 3.4.1 Mercurio en la atmósfera | 21 |
| 3.4.2 Mercurio en suelo | 22 |
| 3.4.3 Mercurio en aguas terrestres | 24 |
| 3.4.4 Mercurio en ambientes marinos | 25 |
| 3.5 Principales contaminantes | 29 |
| | |
| 4. Efectos/ Impactos del mercurio en seres vivos | 31 |
| 4.1 Cinética y metabolismo | 32 |
| 4.2 Absorción | 32 |
| 4.3 Transporte y distribución | 33 |
| 4.4 Metabolismo | 34 |
| 4.5 Excreción | 35 |
| 4.6 Valores de referencia- niveles de Acción Biológica | 37 |
| 4.7 Bioacumulación y biomagnificación | 38 |
| 4.8 Enfermedades profesionales relacionadas con Mercurio | 39 |
| | |
| 5. Legislación | 41 |
| 5.1 Acuerdos Binacionales e Internacionales | 42 |
| 5.2 Legislación Nacional | 44 |
| 5.3 Legislación Provincial | 47 |
| 5.4 Legislación Municipal | 48 |

| | |
|--|----|
| 6. Metodologías Analíticas | 50 |
| 6.1 Plan de muestreo/ Descripción de las técnicas analíticas | 51 |
| 6.2 Extracción | 53 |
| 6.3 Análisis de Especiación del mercurio | 53 |
| 6.3.1 Aplicación de técnicas de GC | 53 |
| 6.3.2 Aplicación de HPLC | 54 |
| 6.3.3 Aplicación de MC-ICP-MS | 55 |
| 7. Metodologías de Tratamiento/Tecnologías para mitigar el impacto. | 57 |
| 7.1 Proceso de Precipitación | 57 |
| 7.2 Técnicas de Adsorción | 59 |
| 7.3 Tratamiento de intercambio iónico | 62 |
| 7.4 Inmovilización | 62 |
| 7.5 Procesos Térmicos | 62 |
| 7.6 Reducción Química | 64 |
| 7.7 Oxidación Química | 64 |
| 7.8 Tratamientos Biológicos | 64 |
| 8. Técnicas aplicadas al Análisis Forense | 66 |
| 9. Estudio de casos de aplicabilidad de la isotopía estable del Mercurio | 73 |
| Caso # 1: Nuestro Ecosistema en peligro por contaminación ambiental - Crystal River- Florida | |
| Caso # 2: ¿A que denominamos largas distancias para un contaminante como el Mercurio? | |
| Caso # 3: La contaminación que no se ve...Investigación en un arroyo afectado por múltiples actividades antropogénicas en un arroyo de Corea de Sur. | |
| 10. Conclusiones | 83 |
| 11. Glosario | 86 |
| 12. Índice de Figuras | 92 |
| 13. Índice de Tablas | 93 |
| 14. Bibliografía | 94 |

Resumen

Los metales han estado presentes en la Tierra desde sus comienzos y se encuentran entre los materiales más útiles que se conocen. Sin embargo, las actividades humanas han alterado en gran medida su ciclo natural en el ambiente y en muchos casos las contribuciones desde fuentes antropogénicas superan a las naturales.

El presente trabajo aborda el estudio de uno de los denominados metales pesados, el Hg (mercurio), el riesgo potencial que representa para la salud de los seres humanos, la biota y el medio ambiente, con el fin de contribuir al conocimiento sobre la situación de este elemento en nuestro entorno.

Sin dudas, la extracción de petróleo y la explotación minera contribuyen a la contaminación del suelo, el agua, las plantas y animales; por cuenta de la industrialización, los fertilizantes, insecticidas químicos y otras actividades propias del desarrollo de las sociedades actuales que han propiciado el aumento exagerado de metales pesados como: mercurio (Hg), plomo (Pb), cadmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), entre otros.

Examinaremos el mercurio como contaminante en una de las principales fuentes de energía y trabajo de nuestra región, " **La extracción de Hidrocarburos**". Su distribución en las distintas etapas del proceso también será considerada, a fin de sentar las bases para su identificación por las técnicas espectroscópicas actuales según su especiación y fraccionamiento.

Nos enfocaremos en cómo discernir el origen de una contaminación ambiental analizando las relaciones isotópicas de los compuestos del mercurio versus las posibles fuentes del mismo; esta temática es abordada en las Secciones 3- 4, 7 y 9 respectivamente.

Dentro de este contexto, es importante considerar que los seres vivos requieren pequeñas cantidades de estos metales, por ejemplo (Cu, Zn, Fe, etc.) para funciones biológicas. Empero, una escasa o excesiva concentración de éstos pueden alterar procesos bioquímicos y/o fisiológicos en el organismo, lo que hace tóxico a los metales pesados no son sólo sus características químicas, sino las concentraciones en las que pueden presentarse, y más importante aún, el tipo de compuesto o metabolito que forman, como es el caso del metilmercurio, descrito en la Sección 5 del presente trabajo.

En la Sección 6 se realiza una comparación bibliográfica de las legislaciones a nivel mundial versus las regulaciones aprobadas en nuestro país a fin propiciar la investigación y concientización que conlleve a la disminución de los riesgos en el ecosistema de nuestra región.

Estudiaremos como identificar múltiples fuentes de mercurio (contaminación heredada, fuente de emisión natural y antropogénica) en el medio ambiente, a través del análisis de las proporciones de isótopos estables de mercurio descritos en la Sección 8.

En la sección 9 se refieren las técnicas para separar este contaminante, existen diferentes tecnologías basadas en adsorción, oxidación química, precipitación o tratamientos de intercambio iónico. El uso de cada uno depende de la concentración y del estado, físico y químico, del mercurio en el petróleo crudo o el gas natural.

Se espera que esta obra sea una guía para comprender el fraccionamiento del mercurio, sus especiaciones, así como los métodos de detección utilizados en las distintas etapas de la extracción de petróleo crudo y gas natural, promoviendo un equilibrio entre la actividad industrial de nuestra región y la preservación ambiental a través del conocimiento de los impactos, y remediación de este contaminante en todos los procesos involucrados.

Introducción

En Argentina se han identificado diecinueve cuencas sedimentarias, de las cuales cinco son productoras de hidrocarburos, entre ellas la Cuenca Austral.

Abarca una parte importante de la provincia argentina de Santa Cruz, la chilena de Magallanes, la zona oriental del estrecho del mismo nombre, la isla Grande de la Tierra del Fuego y una porción de la plataforma continental argentina lindante al este de las mismas.



Figura N° 1:

Fuente <http://energiasdemipais.educ.ar/fuentes-de-energia-potencial/energia-de-combustibles-fosiles/>
(15/9/21)

Como se muestra en la figura N° 1, tiene la apariencia un triángulo rectángulo cuya hipotenusa, por el noreste y este, corre próximo al curso del río Chico y sigue esa dirección internándose en el océano Atlántico. Los otros catetos, correspondientes a la altura por el oeste y base por el sur, coinciden con el tramo Patagónico – Fueguino de la Cordillera de los Andes.

De una superficie total de 170.000 km², unos 23.000 km² pertenecen al área costa afuera. La mayor parte de la producción de petróleo proviene de las areniscas intercaladas entre arcilitas de la Formación Springhill (Turic et al., 1987).

La rentabilidad económica estimada de la extracción de petróleo en las cuencas del Golfo San Jorge y Austral ha dado lugar a numerosos estudios dedicados a la comprensión, tanto de su origen como de las consecuencias socioambientales de la actividad. La producción de petróleo promedio día durante el año 2023 fue de 99.373 m³, la Cuenca Austral representa el 3% del volumen total extraído datos obtenidos de la página de Planeamiento Energético.

De la Cuenca Austral, se extrae petróleo y gas aproximadamente desde 1950. Allí, la empresa Petrobras desde 2006 hasta el 2013 contaba con una planta de remoción de mercurio contenido en hidrocarburos de fase líquida o gaseosa (petróleo o gas natural). El flujo de gas o líquido pasa por un lecho de un sorbente selectivo, en el que se retiene el mercurio por adsorción. A posteriori se remueve el mercurio del lecho por procesos de separación física.

El reporte de determinación de arsénico y mercurio en muestras de petróleo y derivados aplicando análisis por activación neutrónica, de la Comisión Nacional de Energía Atómica, indica que se han identificado crudos en la Cuenca Austral que contienen mercurio en altas concentraciones, de hasta 500 ppm (Lombardi, 2018).

Al realizarse la extracción de crudo, la composición gas-petróleo-agua del pozo, adquiere una disposición trifásica. Cada una de estas fases puede implicar una variedad de impactos ambientales, siendo los derrames de petróleo los casos más perturbadores. Estos consisten en un vertido del petróleo, producido por un accidente o una práctica inadecuada en su medio de transporte o depósito.

En las corrientes líquidas procedentes de pozos productores de petróleo, la aparición de mercurio en sus diversas formas químicas ha sido atribuida, en muchos casos, a la existencia de mineral cinabrio en la roca reservorio. El cinabrio es un mineral lábil, compuesto por azufre y mercurio (HgS) que, en medio reductor, libera sulfuros y mercurio metálico por efecto de la temperatura.

La distribución del mercurio se debe a la forma química en la que se encuentra. En consecuencia, puede presentarse como: metálico (Hg^0), compuestos inorgánicos solubles en agua como cloruros y sulfatos de mercurio (Hg_2Cl_2 / HgSO_4) y como compuestos organometálicos tales como alquimercurio ($\text{Hg}(\text{C}_x\text{H}_y)_2$), entre otros.

Con el paso de los años la utilidad de algunos métodos y técnicas analíticas han permitido determinar la presencia de compuestos específicos en bajas concentraciones. A pesar de que su determinación elemental no permite discriminar entre muestras de distinto origen, actualmente es posible caracterizarlos sobre diferencias en sus relaciones isotópicas, a las cuales denominamos marcadores.

Este trabajo dará cuenta del mercurio como subproducto en la actividad petrolífera, y su ecotoxicidad tras la extracción del crudo.

El contaminante por analizar, tal como otros, implica efectos persistentes en el tiempo y posee la cualidad de transportarse largas distancias a través de la atmósfera. A temperatura ambiente presenta una alta afinidad por la materia orgánica y los sulfuros. El mercurio es soluble en hidrocarburos alifáticos líquidos a concentraciones de 1 a 3 $\mu\text{g} / \text{ml}$, que es mucho mayor que su solubilidad en agua (0,05 $\mu\text{g}/\text{ml}$) (Tang et al., 2019). Estudios recientes han demostrado que se pueden utilizar relaciones estables de isótopos de mercurio para identificar las fuentes, las transformaciones y el destino de estos hidrocarburos.

Con este trabajo se pretende proporcionar las bases y herramientas para:

- ▲ Orientar en el hallazgo de la fuente de contaminación luego de producido un derrame, sobre la base de las diferencias en las cantidades, distribución relativa de los compuestos de mercurio y variaciones isotópicas de este en los hidrocarburos.
- ▲ Evaluar si la presencia de mercurio en la producción de crudo debe su origen a la composición de la roca madre o es producto de contaminación antropogénica de capas superficiales.
- ▲ Comparar la legislación argentina con aquella aplicada en otras regiones, caracterizadas por un desarrollo general mayor.
- ▲ Brindar información sobre las últimas técnicas de remoción del mercurio, considerando que los sistemas de eliminación emplean adsorbentes para su captura del medio gaseoso e hidrocarburos.
- ▲ Considerar, en base a los aspectos de toxicidad, las implicaciones para la salud del personal que recolecta las muestras de crudo y, a su vez, determinar el efecto del mercurio en el ecosistema.

1.1 Origen de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas)

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos líquidos y gaseosos de diversos pesos moleculares y compuestos con: N, S, O y otros metales, estos últimos constituyen menos del 0,1% del total. Las moléculas de estos hidrocarburos pueden ser cerradas formando anillos o abiertas, con ramificaciones o no, denominados compuestos alifáticos. La proporción de estos compuestos varía según la región en la que se encuentre el petróleo, haciendo que el mismo pueda cambiar en su color, desde el negro hasta el verde amarillento y el rojizo; del mismo modo varían sus propiedades físicas tales como densidad, viscosidad, índice de refracción, punto de ebullición, etc. El petróleo es habitualmente menos denso que el agua e inmiscible con la misma; por ello, flota sobre su superficie.

Reconocemos al petróleo y al carbón como combustibles fósiles, acumulados durante milenios y no renovables, que se están consumiendo a una velocidad alarmante, en particular el petróleo, debido a su uso como materia prima de (productos petroquímicos) como el polietileno, el polipropileno, fibras sintéticas como el nylon, poliéster, los acrílicos, colorantes, adhesivos, pinturas, fármacos, cosméticos, etc. Además, la agricultura se beneficia con otros productos derivados del petróleo y del gas, principalmente fertilizantes nitrogenados (como la urea) y componentes de herbicidas e insecticidas. Su empleo como materia prima anteriormente descrito, posiblemente sólo requiera el 5% de la producción, mientras el restante 95% se destina a combustibles: naftas, gas oil, fuel oil, para satisfacer la demanda de energía (Morrison & Boyd, 1990).

El petróleo y el gas natural provienen de la materia orgánica que está enterrada y preservada en rocas sedimentarias antiguas (figura N°2). El gas y el petróleo tienen una densidad baja en comparación con el agua, por lo que se eleva a través de las fracturas de las rocas subterráneas a rocas sedimentarias que reciben el nombre de rocas de reservorio, esta contiene miles de millones de pequeños espacios (poros) donde fluyen gas y petróleo y se mueve a un punto alto en la roca del depósito llamada trampa donde el gas y el petróleo se detienen y se concentran y se separan de acuerdo con su densidad (Heyne, 1995).

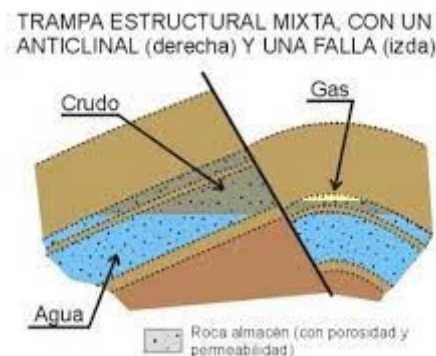


Figura N° 2: Fuente: <https://www.venologia.com/archivos/9645/> (30/05/2021)

Acorde a la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), la cantidad total de petróleo crudo producido por el mundo en el año 2020 fue de 30.636 millones de barriles diarios; en la figura N°3, el planisferio representa el orden de contribución de nuestro país, Argentina, en el contexto mundial.

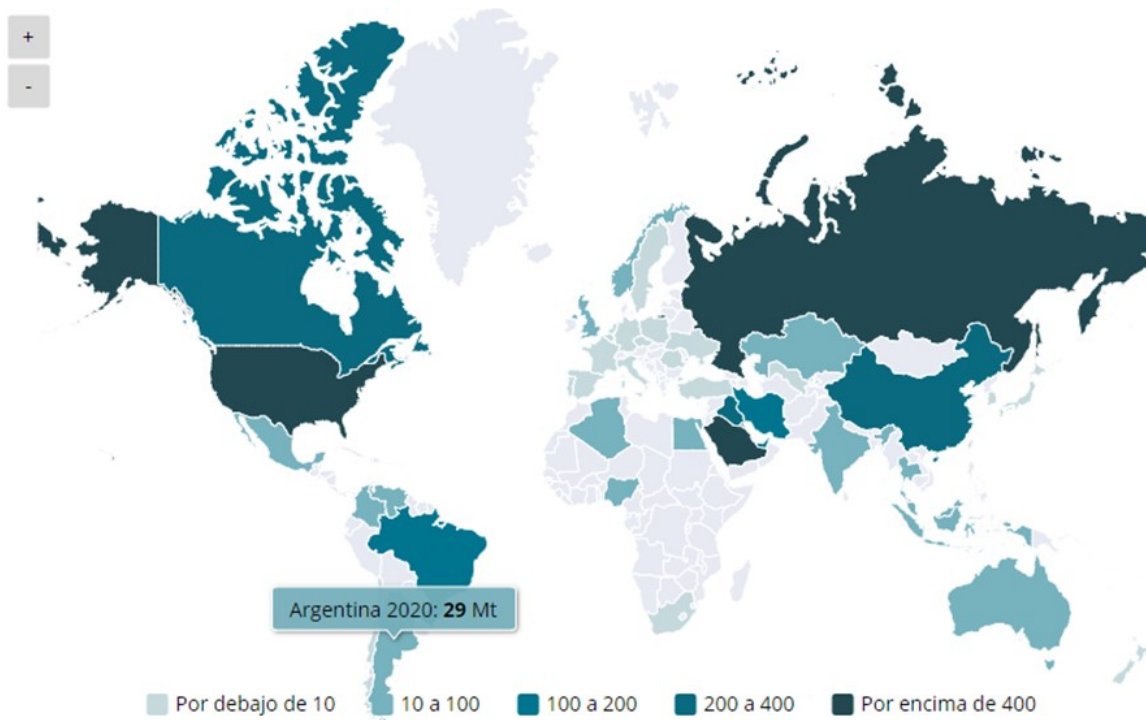


Figura N° 3: Producción de Crudo en MT- 2020

Fuente: <https://datos.enerdata.net/petroleo-crudo/datos-produccion-energia-mundial>.

1.2 Mercurio en los combustibles fósiles

Si bien se reconoce que solo un pequeño porcentaje de los crudos del planeta poseen mercurio en por encima de 10 ppb, la segunda región con mayor concentración se encuentra en Sudamérica, con 11% de los crudos evaluados por encima de las 15 ppb; la cuenca Austral presenta entre 15 ppb a 80 ppb (Lombardi, 2018).

Es posible que el mercurio y otros metales hayan ingresado al petróleo a través de:

- 1) La presencia de rocas eruptivas y depósitos de cinabrio y/o metacinabrio, explicaría la coexistencia de mercurio y sulfuro de hidrógeno en reservorios, como, por ejemplo, nuestra Cuenca Austral.
- 2) Su precursora, la materia orgánica sedimentaria (MOS), los metales tienden a concentrarse en estructuras orgánicas que “almacenan” buena parte de ellos en el crudo: las porfirinas, provenientes de pigmentos naturales relacionados con la clorofila y la hemoglobina y descubiertas en el petróleo por Triebs en 1930. Las porfirinas están presentes en las fracciones pesadas de los crudos. El mercurio en el carbón está asociado con piritas que son tanto singénicas como epigénicas con el carbón (Toole-O'Neil et al., 1999). Un posible origen singénico del mercurio, en el petróleo y el carbón, es la deposición atmosférica en la región de génesis orgánica. Sin embargo, se desconocen las tasas de deposición de mercurio atmosférico antiguo. Las tasas actuales de deposición de mercurio atmosférico son del orden de $10 \mu\text{g} / \text{m}^2\text{-año}$, pero las tasas antiguas probablemente sean más bajas. La actividad volcánica es una posible fuente de deposición atmosférica.
- 3) Otra posible fuente de mercurio podría ser la cesión del mismo por intercambio de arcillas o bien desde aguas subterráneas, protagonistas importantes de la migración secundaria desde la roca madre a la trampa reservorio (Estudios y servicios petroleros, N°51).

Se cree que el rango de concentración total de mercurio en el petróleo es más amplio que el del carbón y esta variación sugiere que la deposición atmosférica al material orgánico genético, al ser globalmente uniforme, no puede explicar el mercurio en el petróleo.

La hipótesis más probable es que el mercurio en el petróleo y el gas se originó a partir del este metal en la corteza terrestre, que fue liberado por fuerzas geológicas (calor y presión) y migró como vapor a las trampas en las que se acumuló el petróleo y el gas. Debido a la alta dispersión de mercurio en la litósfera, el gas natural suele tener un bajo contenido de mercurio, sin embargo, va enriqueciéndose debido a procesos como quelación y el intercambio catiónico con carbón y humus (Yan et al., 2017).

El ciclo de la naturaleza migra, circula y se acumula constantemente. Además, la presencia de mercurio en el petróleo crudo y el gas natural varía en cada proceso de extracción y transformación porque se distribuye de manera desigual entre el vapor, el condensado y la fase acuosa en función de la presión y la temperatura.

El sur de Argentina ha sido reconocido como una cuenca de crudos mercuriales, siendo evidencia de esto la refinera Campana que en los últimos años ha detectado incrementos en el contenido de mercurio de los crudos procesados (<https://www.argentina.gob.ar/ambiente/control/productos-quimicos/evaluacion> (2021)).

Según el Inventario Nacional de Emisiones y Liberaciones de Mercurio realizado como parte del proyecto PNUD ARG/18/G25, de las 60 fuentes definidas por el programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente, en Argentina se encuentran 39, distribuidas en 6 categorías, el diagrama de torta de la figura N°4, nos da un panorama su distribución.

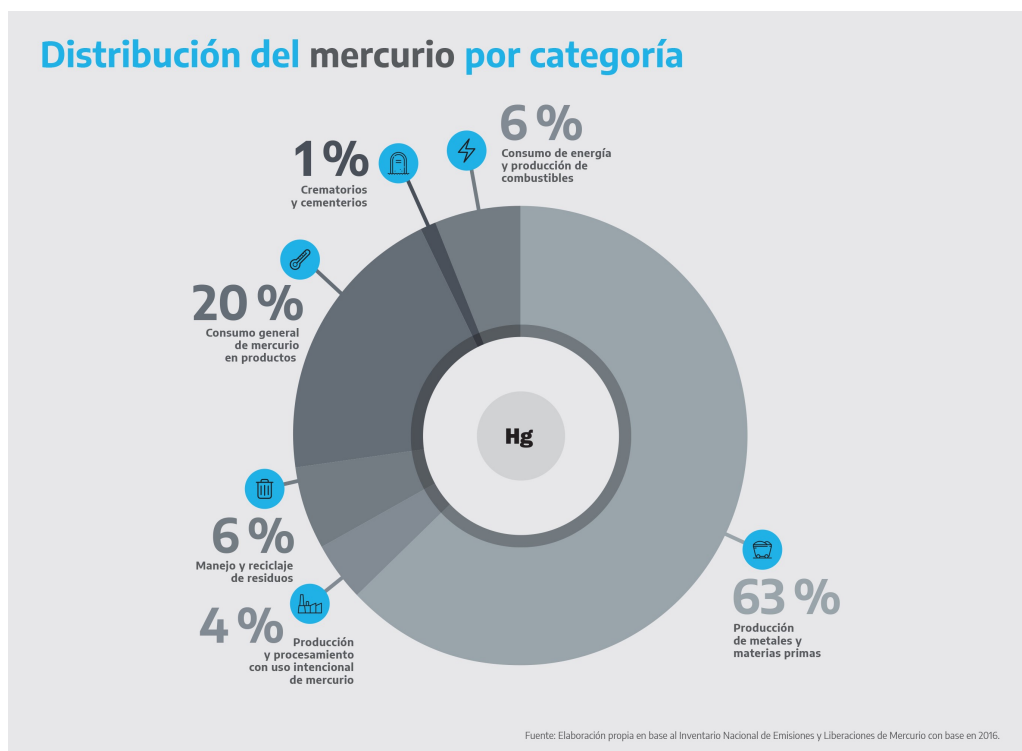


Figura N° 4: Distribución de mercurio en Argentina.

Fuente: <https://www.argentina.gob.ar/interior/ambiente/control/productos-quimicos/evaluacion>

Como puede observarse, la figura N°5 nos indica la ocurrencia de crudos con mercurio; parecen estar relacionadas con zonas de contacto entre placas tectónicas y por ende actividad volcánica, siendo evidencia que, de los crudos analizados de la región del Asia del Pacífico, el 30% poseen más de 15 ppb y el 8%, más de 100 ppb; la segunda región con mayor concentración de crudos con mercurio es la de Sudamérica con el 11% de los crudos evaluados por arriba de 15 ppb.

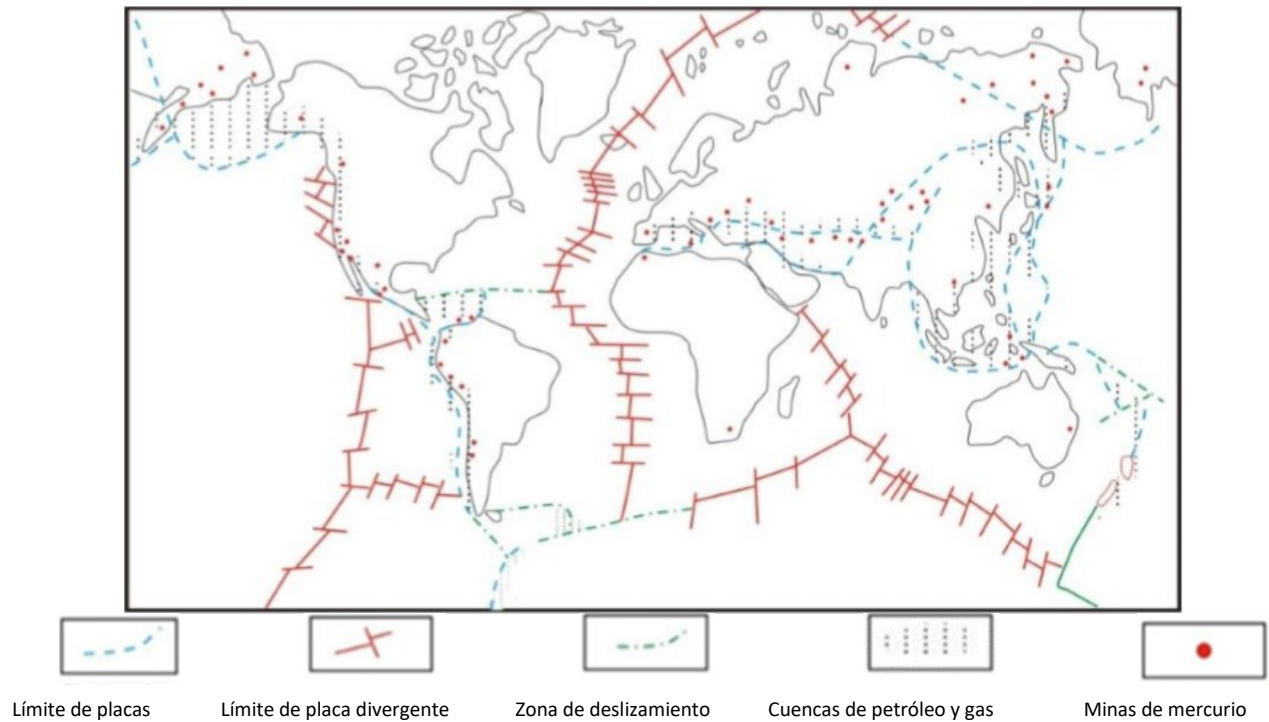


Figura N° 5: Principales minas de mercurio y cuencas de gas y petróleo del mundo (Yan et al., 2017).

2. Procesos y procedimientos de extracción de Petróleo y Gas natural

El mercurio causa una amplia gama de problemas para las plantas de tratamientos de crudo, gas natural y refinerías como: degradación del equipo, obstrucción, generación de desechos tóxicos, impactos en la salud y envenenamiento de catalizadores, entre otros.

Con el fin de construir la ruta del mercurio desde el petróleo crudo y el gas natural hacia la biósfera, analizaremos los pasos desde su extracción-separación y transporte, procesos que se dan en nuestra región.

2.1 Extracción del petróleo

La extracción del petróleo depende de la localización en la que se encuentre:

- A) Lechos geológicos continentales: mediante pozos petrolíferos con la ayuda de bombas o como resultado de la presión a la que se encuentran, sale a la superficie.
- B) Lechos geológicos marinos: mediante pozos petrolíferos con ayuda de plataformas que son estructuras metálicas desde las que se llevan a cabo prospecciones y extracciones petrolíferas de los fondos marinos.

La extracción del petróleo se realiza en el subsuelo, tanto en tierra firme como en el mar. Se monta una torre metálica de 40-50 metros de altura que sostendrá los equipos, el subsuelo se taladra con un trépano (broca de acero o de acero con punta de diamante), que cumple un doble movimiento de avance y rotación. Tanto el trépano como la barra que lo acciona tienen conductos internos para que circule una suspensión acuosa de bentonita, una arcilla amarillenta de adhesividad apropiada. Esa suspensión enfría al trépano y arrastra el material desmenuzado hacia la superficie.

Cuando se encuentra petróleo, la extracción puede realizarse empleando diversos métodos: aprovechar el flujo natural, inyectar gas por debajo del nivel del fluido, emplear bombas hidráulicas o eléctricas, etc. Las perforaciones pueden ser en cualquier dirección usando barras articuladas. Estos dispositivos permiten "dirigir" el trépano, sorteando obstáculos.

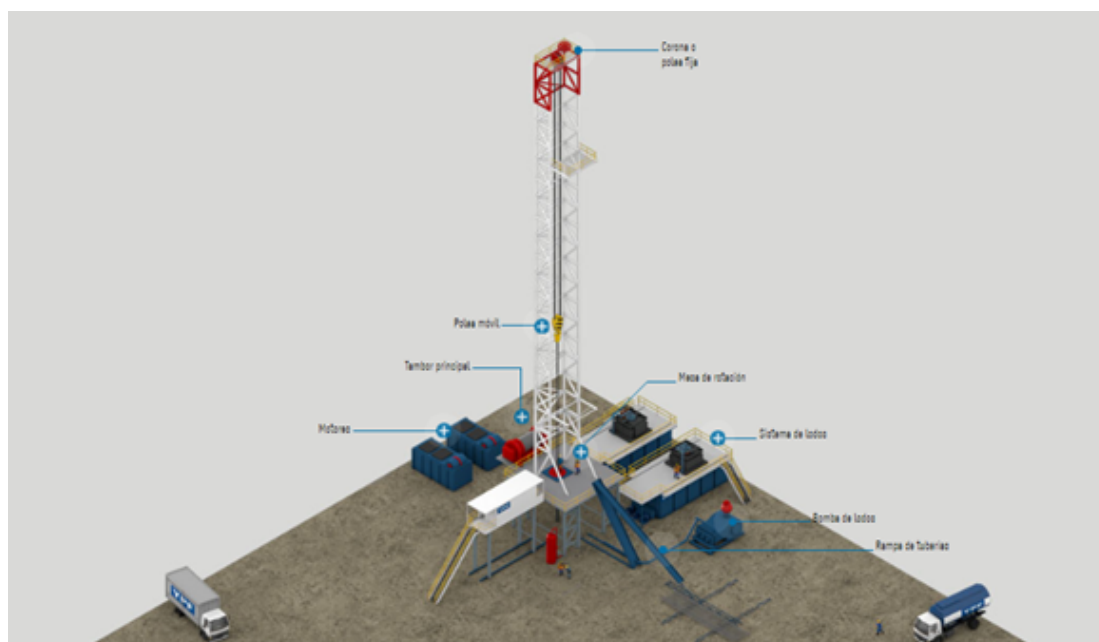


Figura N° 6: modelo de un equipo de perforación- Fuente:

<https://ingenieriaenlared.wordpress.com/2015/03/21/infografia-metodos-de-extraccion-de-petroleo/>

La perforación puede tardar entre dos a seis meses a dependiendo de la profundidad programada y de las condiciones geológicas del subsuelo. (figura N°6).

A medida que se perfora se estudian los fragmentos de roca para determinar si hay indicios de hidrocarburos, mientras se va colocando la tubería de revestimiento del pozo o casing para evitar que las paredes se derrumben y para aislar las capas de agua.

Cuando la presión del reservorio empieza a ceder y por lo tanto el petróleo no fluye por la tubería a la superficie, se coloca una bomba de extracción en profundidad. La figura N°7, muestra un aparato individual de bombeo (AIB), una palanca que bascula hacia arriba y abajo accionada por un motor que está unido a una biela con un contrapeso y que acciona la bomba de profundidad.



Figura N° 7: modelo de aparato individual de bombeo (AIB)-Fuente:
<https://ingenieriaenlared.wordpress.com/2015/03/21/infografia-metodos-de-extraccion-de-petroleo/>

El mercurio en el fluido producido en la boca del pozo contendrá tanto la forma disuelta como la suspendida. Estrictamente basado en la gravedad, la mayor parte del mercurio en suspensión se retendrá en las fases líquidas que se separan (Wilhelm, 2001).

2.2. Separación y transporte

Una serie de ductos transportan el petróleo, el agua y el gas a la superficie hasta colectores y baterías, desde allí se transportan a plantas deshidratadoras como lo muestra la figura N° 8, donde serán separados, tratados y almacenados en tanques especiales hasta que el petróleo con menos del 1% de agua sea transportado a una refinería.

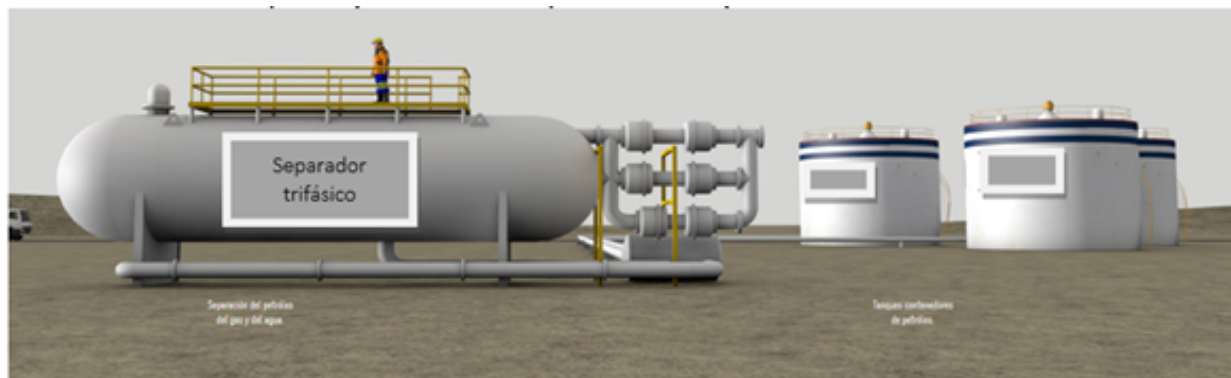


Figura N° 8: modelo de separador y tanques de almacenamiento de petróleo.
<https://ingenieriaenlared.wordpress.com/2015/03/21/infografia-metodos-de-extraccion-de-petroleo/>

Durante la extracción los yacimientos experimentan varios estadios, en el inicio la producción suele ser petróleo y gas, pero en yacimientos maduros donde se aplican técnicas de recuperación secundaria (inyección de agua al reservorio) la producción consta de tres fases petróleo, gas y agua, por lo cual debemos analizar las solubilidades de las especies de mercurio en cada una de ellas.

2.3. Emisiones de Mercurio

El mercurio en los hidrocarburos producidos escapa al medio ambiente por varias vías: aguas residuales, corrientes de desechos sólidos y emisiones al aire, como lo muestra el esquema de la figura N°9.

Las aguas residuales se originan en las operaciones de producción en forma de agua producida y en el refinado y procesamiento de gas como aguas residuales.

Los flujos de residuos sólidos se generan en la producción, el transporte y el refino.

Las emisiones al aire se originan a partir de emisiones fugitivas de los equipos de proceso y de la combustión, se cree que la combustión es la vía dominante por la cual el mercurio en el petróleo y el gas puede transferirse de los hidrocarburos producidos al medio ambiente.

La extracción de petróleo genera solo liberaciones de mercurio al agua de 19 kilogramos mientras que en la Refinación de petróleo la mayor parte de las emisiones se dan al aire (21 kilogramos) y menos de 1 kilogramo de mercurio sería liberado al agua en las refinerías. Se estima que permanecen en los distintos productos refinados unos 64 kilogramos de mercurio, cantidad resultante de la diferencia entre la entrada estipulada y las liberaciones. (Lombardi, 2018).

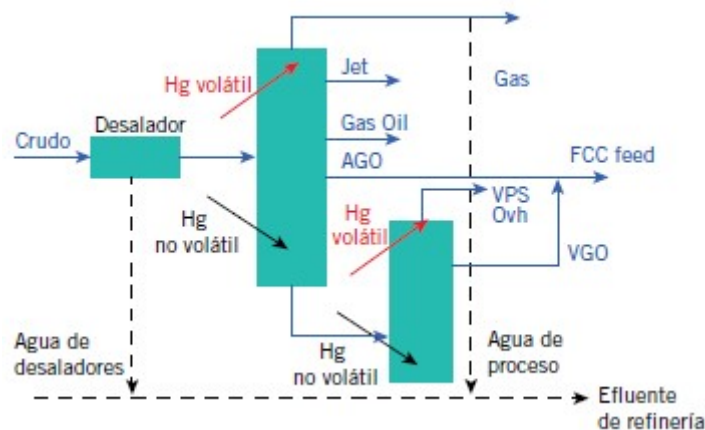


Figura N° 9: Circuito del mercurio en un modelo de destilación de crudo.
Fuente: Lombardi (2018). <https://www.petrotecnia.com.ar/518/Procesamiento.pdf>

2.3.1 Emisiones en aguas coproducidas

Las principales corrientes de aguas residuales que se derivan de la producción y el procesamiento del petróleo son el agua producida y las aguas residuales de las refinerías. Cantidades muy pequeñas de agua en relación con las mencionadas, derivan del procesamiento del gas y son principalmente agua de los separadores en las plantas de gas (esencialmente aguas producidas) y agua condensada por deshidratación.

Las aguas coproducidas provienen de las operaciones normales de producción tanto de petróleo crudo como de gas natural, implican la separación primaria de agua, gas y petróleo. El agua separada (conocida como agua producida cuando se separa cerca del pozo) se descarga (estanque de evaporación) o se reinyecta (generalmente a la formación de la que proviene). La reinyección se utiliza para mejorar la recuperación de petróleo (EOR) o para cumplir con los requisitos reglamentarios derivados de situaciones ambientales.

El agua producida, es la corriente de desechos más grande en la industria del petróleo y el gas, varía mucho en composición y salinidad, dependiendo de la fuente geológica del agua, el tipo de producción y el tratamiento del agua una vez traída a la superficie. La salinidad del agua producida varía desde agua esencialmente dulce hasta salmueras que son varias veces más salinas que el agua de mar. El catión predominante en las aguas producidas es el sodio, y el cloruro suele ser el anión predominante, además estas aguas presentan sólidos disueltos, denominados: sólidos disueltos totales (TDS).

Según EPA-600/R-01-066, hasta septiembre del 2001 solo se disponía de datos limitados sobre el mercurio en las aguas producidas y esencialmente ninguno sobre la especiación. Las aguas producidas pueden contener HgS en suspensión, Hg⁰ elemental y / o formas oxidadas, pero sus cantidades relativas no se informan en relación con las formas que se presentan en los hidrocarburos, por lo cual no era posible asignar una media o un rango a las concentraciones de mercurio en el agua producida y vertida.

Aplicando una concentración media estimada de mercurio en el agua producida de 1 ppb a 0,5 billones de litros (0,2 en tierra y 0,3 en alta mar al año), se obtiene el resultado de que aproximadamente 250 kg de mercurio pueden ingresar al medio acuoso anualmente a partir de aguas asociadas con la producción de petróleo y gas de EE. UU. (Office of Air Quality Planning and Standard, 2001).

2.3.2 Emisiones a la atmósfera

Las principales emisiones atmosféricas de mercurio en las operaciones de producción y procesamiento de petróleo y gas son la quema de combustible, en las emisiones fugitivas y las antorchas de gas en las operaciones de producción primaria.

2.3.3 Emisiones en petróleo crudo

El petróleo crudo contiene compuestos de mercurio tanto disueltos como suspendidos y, aunque el análisis del mercurio total en el petróleo arroja la suma de ambas formas, la concentración de formas suspendidas que se obtiene del muestreo de petróleo depende en gran medida del lugar donde se toman las muestras en el proceso de producción.

Dado que el destino de las formas suspendidas (HgS) y las formas disueltas es diferente, la concentración de cada una es importante para predecir el destino del mercurio. En cada caso, el intento de determinar la distribución del mercurio requeriría rastrear las diversas especies de mercurio (volátil, oxidado, inerte) a través del proceso y medir las concentraciones de cada especie en todas las corrientes que entran y salen.

3. Mercurio

3.1 Propiedades químicas y físicas del mercurio

El mercurio pertenece al Grupo IIB de la tabla periódica, tiene un número atómico de 80 y una masa molecular de 200,59 g/mol. En su forma elemental es un metal inodoro, brillante, blanco plateado y es el único metal común que es líquido a temperaturas y presiones normales (densidad = 13,534 g/cm³), su punto de fusión es de -38,87 °C y su punto de ebullición de 357 °C, su densidad es 13,5 veces más que el agua líquida en condiciones ambientales, esta característica junto a la baja presión de vapor de saturación y la alta tensión superficial (436 dyn/cm) controlan el comportamiento del mercurio elemental en matrices sólidas, líquidas y gaseosas (Environmental Protection Agency).

Presenta siete isótopos estables, siendo ²⁰²Hg el más abundante (29,86%).

Las tres formas químicas de mercurio presentes en el medio ambiente son:

- (I) mercurio elemental o metálico (Hg⁰),
- (II) mercurio inorgánico (cationes mercurioso (Hg₂⁺⁺) y mercúrico (Hg⁺⁺)) y
- (III) mercurio orgánico.

El mercurio elemental, es la forma predominante en la atmósfera (Selin, 2009). Los compuestos de mercurio inorgánico (I) son sales de Hg₂⁺⁺ y sales de mercurio (II) Hg⁺⁺, entre los compuestos más comunes se incluyen óxido de mercurio, cloruro de mercurio, sulfuro de mercurio e hidróxido de mercurio.

El metilmercurio (MeHg)⁺ es, la forma más común en la cadena alimentaria (The European Food Safety Authority (EFSA) Journal, 2008), es la abreviación para el catión mono-metilmercurio (II); esta molécula se compone de un grupo metilo (CH₃⁻) unido a un ion mercúrico (Hg⁺⁺) dando como resultado el compuesto de fórmula: CH₃Hg⁺, dado que es un ion positivo, este se combina fácilmente con aniones tales como cloruros (Cl⁻), hidroxilo (OH⁻) y nitratos (NO₃⁻).

Los compuestos inorgánicos del mercurio se utilizan en varios procesos industriales y se pueden encontrar en bactericidas, fungicidas, antisépticos o desinfectantes (The EFSA Journal, 2008).

Los compuestos orgánicos de mercurio tienen al menos un átomo de carbono unido covalentemente al átomo de mercurio como el fenilmercurio, tiomersal y la merbromina que se han utilizado como fungicidas y en productos farmacéuticos (The EFSA Journal, 2008).

Podemos describir las formas orgánicas de la siguiente manera:

- a) R-Mercurio-X, incluye compuestos de monometilmercurio.
- b) R-Mercurio-R, el más destacado es el dimetilmercurio.

donde R = especies orgánicas, de las cuales el metilo (-CH₃) es predominante, y X = aniones inorgánicos, como cloruro, nitrato o hidróxido.

El mercurio es difícil de oxidar en el medio natural y el mercurio derramado (por ejemplo, en el suelo) mantiene la forma elemental siempre y cuando no entre en contacto con agua (humedad) ni microorganismos, hasta que se evapore.

El mercurio puede ser oxidado por oxidantes más fuertes, incluidos halógenos, peróxido de hidrógeno, ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrado, en los sedimentos es oxidado y metilado por bacterias reductoras de sulfato.

Los sulfuros de mercurio son en gran parte insolubles en agua e hidrocarburos.

Propiedades físicas del Mercurio: Tabla 1

| Propiedades físicas del mercurio Elemental | |
|---|---|
| Número Atómico | 80 |
| Peso Atómico | 200,59 unidad de masa atómica |
| Punto de Ebullición | 357°C (675°F) |
| Punto de ebullición / aumento de presión | 0,0746°C/torr |
| Densidad | 13,546 g/cm ³ a 20°C (0,489 lb/in ³ a 68°F) |
| Difusividad (en aire) | 0,112 cm ² /sec |
| Capacidad Calorífica | 0,0332 cal/g a 20°C (0,060 Btu/lb a 68°F) |
| Constante de Ley de Henry | 0,0114 atm.m ² /mol |
| Tensión Interfacial (Mercurio/H ₂ O) | 375 dyne/cm a 20°C (68°F) |
| Punto de fusión | (-38,87°C (-37,97°F) |
| Presión de Vapor a saturación | 0,16 N/m ³ (pascal) a 20°C (68°F) |
| Tensión superficial (en aire) | 436 dyne/cm a 20°C (68°F) |
| Taza de vaporización (aire quieto) | 0,007mg/cm ² h por 10,5 cm ² gota 20°C |

Datos seleccionados de solubilidad y volatilidad para el mercurio elemental y algunos compuestos de mercurio en el agua: Tabla 2

Solubilidad y Volatilidad de Compuestos de Mercurio

| Fórmula | Estado | Volatilidad | Solubilidad en H ₂ O; 25°C | Nombre |
|--|---------|---|---------------------------------------|-----------------------|
| Hg ⁰ | Líquido | Punto de Ebullición 357°C Presión de vapor 25 mg/m ³ (25°C) | 50 ppb | Elemental |
| HgCl ₂ | Sólido | Punto de Ebullición 302°C | 70 g/l | Cloruro de mercurio |
| HgSO ₄ | Sólido | Descomposición 300°C | 0,03 g/l | Sulfato de Mercurio |
| HgO | Sólido | Descomposición 500°C | 0,05 g/l | Oxido de Mercurio |
| HgS | Sólido | Sublimación al vacío, descomposición 560°C | - log Kps ⁽¹⁾ = 52 | Sulfuro de Mercurio |
| HgSe | Sólido | Sublimación al vacío, descomposición 800°C | -log Kps - 100 | Seleniuro de mercurio |
| (CH ₃) ₂ Hg | Líquido | Punto de Ebullición 96°C | < 1 ppm | Dimetilmercurio |
| (C ₂ H ₅) ₂ Hg | Líquido | Punto de Ebullición 170°C | < 1 ppm | Dietilmercurio |

⁽¹⁾ Kps = producto de solubilidad

Lista de las especies de mercurio que se han detectado y su abundancia relativa en matrices de hidrocarburos (Wilhelm, 1999); Tabla 3.

Dado que a la fecha de la generación de la presente tabla no existían técnicas de especiación analítica para todas las matrices (especialmente carbón), algunas especies se presentan con cierto grado de incertidumbre.

Tabla 3-Abundancia natural aproximada de Compuestos de mercurio en Hidrocarburos

| | Carbón | Gas Natural | Gas Condensado | Petróleo Crudo |
|------------------------------------|--------|-------------|----------------|----------------|
| Hg ⁰ | T | D | D | D |
| (CH ₃) ₂ Hg | ? | T | T, (S?) | T, (S?) |
| HgCl ₂ | S? | N | S | S |
| HgS | D | N | Suspendido | Suspendido |
| HgO | T? | N | N | N |
| CH ₃ HgCl | ? | N | T? | T? |

Abundancia D(dominancia) - mayor al 50% del total;
 S (algo) - 10 al 50%
 T (trazas) - menos del 1%
 N (nada) - raramente detectado
 ? Indica que los datos no son concluyentes.

3.2 Especiación del mercurio en crudo y gas natural

Según IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) especiación es sinónimo de distribución para especies de compuestos en diferentes matrices; en nuestro caso las posibles matrices son: petróleo, gas, condensado, gasolina natural y los diferentes cortes de petróleo (naftas, gas oíl, JP 1) y gas licuado de petróleo(LPG).

La especiación se produce como consecuencia de las propiedades del sistema: especies-matriz y de la composición de esta última. Por ejemplo, la solubilidad del mercurio (Hg⁰) puede variar para diferentes crudos entre 0,42 ng/g y 15.200 ng/g y para dos condensados diferentes puede ser 20.700 ng/g y 49.400 ng/g.

3.2.1. Mercurio elemental disuelto (Hg⁰)

El mercurio elemental (Hg⁰) es soluble en ppm en petróleo crudo e hidrocarburos líquidos, es adsorbente y se adsorbe en componentes metálicos (tuberías y recipientes), cera suspendida, arena y otros materiales sólidos suspendidos en líquidos. La concentración medida de mercurio elemental disuelto generalmente disminuye con la distancia desde el cabezal del pozo debido a la adsorción, la reacción con el hierro, la conversión a otras formas y la pérdida de la fracción suspendida.

3.2.2. Mercurio orgánico disuelto (RHgR y RHgX, donde R = CH₃ -, C₂H₅ -, etc. y X = Cl⁻ u otro anión inorgánico)

Los compuestos orgánicos de mercurio son altamente solubles en el condensado de gas y petróleo crudo, son similares al mercurio elemental en tendencias de adsorción, pero difieren en sus puntos de ebullición y solubilidades y, por lo tanto, se dividen en fracciones de destilación de una manera diferente al Hg⁰. Esta categoría incluye dialquilmmercurio (es decir, dimetilmercurio, dietilmercurio) y haluros de monometilmercurio (u otros iones inorgánicos).

3.2.3. Sales de mercurio inorgánicas (iónicas) ($Hg_2 + X$ o $Hg_2 + X_2$, donde X es un ion inorgánico)

Principalmente los haluros, son solubles en el condensado de petróleo y gas, pero preferentemente se dividen en la fase acuosa en las separaciones primarias. Los cloruros de mercurio tienen una solubilidad razonablemente alta en líquidos orgánicos (aproximadamente 10 veces más que el mercurio elemental). Las sales iónicas también se pueden suspender físicamente en aceite o se pueden adherir (adsorber) a partículas suspendidas.

3.2.4. Mercurio complejoado (HgK o HgK_2)

El mercurio puede existir en los hidrocarburos como un complejo, donde K es un ligando como un ácido orgánico, porfirina o tiol. La existencia de dichos compuestos en los hidrocarburos producidos es un tema que depende en gran parte de la química particular del fluido hidrocarbonado.

3.2.5. Compuestos de mercurio en suspensión

Los ejemplos más comunes son el sulfuro de mercurio (HgS) y el seleniuro ($HgSe$), que son insolubles en agua y aceite, pero pueden estar presentes como partículas sólidas suspendidas muy pequeñas.

3.2.6. Mercurio adsorbido en suspensión

Esta categoría incluye el mercurio elemental y orgánico que no se disuelve, sino que se adsorbe en partículas inertes como arena o parafina. El mercurio en suspensión y los compuestos de mercurio en suspensión se pueden separar de los líquidos de la planta mediante técnicas de separación física como la filtración o centrifugación.

Los compuestos suspendidos generalmente son en su mayoría HgS , pero incluyen otras especies de mercurio adsorbidas en silicatos y otros materiales coloidales suspendidos. La cantidad de mercurio en suspensión puede ser un porcentaje sustancial de la concentración total de mercurio en muestras líquidas de hidrocarburos producidos y deben separarse (filtrarse) antes de cualquier especiación analítica de los hidrocarburos disueltos.

En muestras expuestas al oxígeno se pueden encontrar altas concentraciones de formas iónicas, debidas a procesos oxidativos.

Las muestras frescas de petróleo crudo y condensado de gas exhiben el predominio de la especie Hg^0 . No se conocen mecanismos reductores que expliquen la generación de Hg^0 en muestras de hidrocarburos geológicos; por tanto, la transformación de especies iónicas u orgánicas en mercurio elemental no es probable (Wilhelm, 2001).

Se han comparado las concentraciones de mercurio en los hidrocarburos líquidos y gaseosos y el Hg^0 suele ser predominante en ambos. Esto sugiere que el Hg^0 es la especie dominante en el reservorio y las formas iónicas derivan de él.

3.3. Ciclo Biogeoquímico del Mercurio

Las liberaciones de mercurio en la biósfera pueden agruparse en cuatro categorías:

-Fuentes naturales – liberaciones originadas por la movilización natural del mercurio generado de forma natural en la corteza terrestre, por actividad volcánica o por erosión de las rocas.

-Liberaciones antropogénicas- (asociadas con la actividad humana) debidas a la movilización de impurezas de mercurio en materias primas como los combustibles fósiles –en particular carbón y, en menor grado, el gas y el petróleo– y otros minerales extraídos, tratados y reciclados.

-Liberaciones antropogénicas generadas por el mercurio utilizado intencionalmente en productos y procesos, causadas por liberaciones durante la producción, fugas, eliminación o incineración de productos de desecho u otras liberaciones.

-Removilización de liberaciones antropogénicas pasadas depositadas en suelos, sedimentos, aguas, vertederos y pilas de desechos/residuos.

Los receptores de las liberaciones de mercurio en el medio ambiente son la atmósfera, el agua (medios acuáticos), y los suelos (medios terrestres). Existen interacciones constantes - flujos de mercurio - entre estos compartimientos. La especiación - forma química - del mercurio liberado varía según los tipos de fuente, lo que influye también en las repercusiones en la salud de seres humanos y el medio ambiente, puesto que la toxicidad varía según las especies de mercurio.

El mercurio es un elemento persistente - no puede descomponerse en sustancias menos tóxicas en el medio ambiente. Los únicos depósitos de largo plazo para eliminación del mercurio de la biósfera son los sedimentos del fondo del mar y, hasta cierto punto, los vertederos controlados, cuando el mercurio está fisicoquímicamente inmovilizado y permanece sin alteración frente a la actividad antropogénica o natural (climática y geológica). Esto también significa que, aunque las liberaciones antropogénicas de mercurio se vayan eliminando, la reducción de algunas concentraciones de mercurio – y las correspondientes mejoras ambientales– será muy lenta, seguramente de varias décadas. Sin embargo, puede haber mejoras más rápidas en lugares determinados o en regiones afectadas sobre todo por fuentes locales o regionales.

Durante el ciclo biogeoquímico, humanos, plantas y animales están expuestos al mercurio, lo que puede dar lugar a una variedad de impactos en la salud (Liu y O´Driscoll, 2012).

En general, la forma dominante de mercurio en el agua, el suelo y los sedimentos es la forma inorgánica de Hg^{++} , mientras que el metilmercurio es dominante en la biota, y el Hg^0 es la especie principal en la atmósfera (Ullrich et al., 2001; Martínez Gaona, 2004).

Como el ciclo biogeoquímico del mercurio es complejo, iniciaremos comprendiendo los aspectos de la transformación y el transporte del mercurio para evaluar los riesgos de contaminación por mercurio insipientes en nuestra región, revisando los desarrollos recientes en el análisis de especiación de mercurio.

Como mencionamos antes la concentración de mercurio está en función de:

- 1- El ciclo global natural
- 2- El ciclo global perturbado por la actividad humana
- 3- Fuentes regionales de mercurio
- 4- Fuentes locales de mercurio

La reducción abiótica de Hg^{++} se realiza no solo por reacciones fotoquímicas sino también por reacciones oscuras utilizando radicales libres de materia orgánica como ácidos fúlvicos y húmicos.

La metilación biótica de Hg^{++} es un proceso bacteriano natural que se produce principalmente en el agua de mar y en los sedimentos de los ambientes costeros, en el tracto digestivo de los invertebrados, permafrost en descongelación y ambientes extremos a través de metiladores anaeróbicos como bacterias reductoras de sulfato (SRB), bacterias reductoras de hierro (IRB) y metanogénicas.

La metilación abiótica de Hg^{++} se lleva a cabo químicamente con la ayuda de ácidos húmicos y fúlvicos, ácidos carboxílicos y compuestos como fungicidas o bactericidas.

La desmetilación biótica ocurre simultáneamente a través de procesos de reducción u oxidación. La desmetilación reductora aeróbica de CH_3Hg^+ , ocurre a través de funciones de operón mer (merA y merB) que forman CH_4 y Hg^0 ; este último se evaporará y el ciclo se repetirá.

Tanto los procesos de metilación como de desmetilación anaeróbicos se ven afectados por la materia orgánica disuelta ambiental, la biogeoquímica del sulfato de hierro y la concentración de Hg^{++} .

En un estudio se determinó que la concentración de $MeHg^+$ disuelto disminuyó con la luz del día y aumentó en la noche, lo que sugiere que la fotodegradación en el agua tiene un papel importante en los procesos de metilación/desmetilación de los sistemas acuáticos (Hammerschmidt & Fitzgerald, 2006).

Todas las formas de mercurio (Hg^0 , Hg^{++} y CH_3Hg^+) son interconvertibles en el sistema acuático y mucho depende de la comunidad microbiana.

3.4.1 Mercurio en la atmósfera

El mercurio atmosférico existe principalmente en tres formas inorgánicas:

- (i) mercurio elemental gaseoso (Hg^0);
- (ii) mercurio gaseoso reactivo (RGM) que representa una mezcla de compuestos mercúricos gaseosos (divalentes); y
- (iii) partículas de mercurio (PHg) que denota especies de mercurio, en su mayoría divalentes, unidas a partículas en el aire.

Más del 95% del mercurio en la atmósfera existe como Hg^0 en condiciones ambientales, debido a su velocidad de deposición relativamente baja y su alta presión de vapor.

Se ha informado de la presencia de mercurio metilado ($MeHg^+$) en lugares cercanos a fuentes como vertederos y en la capa límite marina (Lindberg & Price, 1999).

La presencia de Hg^+ se considera insignificante ya que tiende a convertirse en formas elementales o divalentes debido a su inestabilidad química (Lin & Pehkonen, 1999).

Las concentraciones de mercurio gaseoso total (Hg^0 y RGM) medidas en lugares alejados de las fuentes antropogénicas inmediatas oscilan entre 1 y 4 ng/m^3 , con un gradiente de concentración del hemisferio norte al sur.

La contribución antropogénica al mercurio atmosférico se ha inferido de la deposición observada de mercurio en el aire polar, turberas y sedimentos de lagos, los cuales revelan los impactos, particularmente en la segunda mitad del siglo XX (Drevnick et al., 2016).

La combinación de registros de deposición con análisis de isótopos estables de mercurio permite la diferenciación entre la deposición atmosférica de Hg^{++} y Hg° , y la reconstrucción de los niveles pasados de Hg° (Enrico et al., 2016; 2017).

La volatilización de mercurio elemental ocurre desde medios acuáticos y marinos, desde la vegetación, por la liberación de gases de materiales geológicos y emisiones volcánicas.

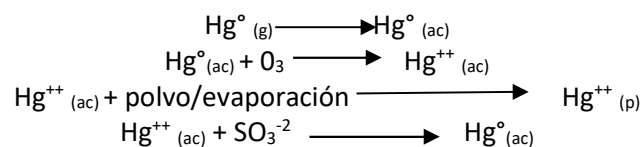
En cuanto a emisiones antropogénicas, están determinadas por procesos industriales y fuentes de combustión de contenido variable en mercurio, pudiendo darse en forma gaseosa (Hg°) dada la elevada presión de vapor de mercurio elemental u otras formas oxidadas.

Una vez liberado a la atmósfera el mercurio tiene un tiempo de residencia que depende de la forma en que se encuentre:

- como Hg° tiene un tiempo de residencia de 0,5-1 año,
- como mercurio oxidado (Hg^{++}) los tiempos oscilan entre horas y meses, ya que puede ser depositado fácilmente por vía húmeda o seca.

En contraste con el mercurio inorgánico, el mercurio elemental no es susceptible de ataque por vía seca y presenta una muy baja solubilidad en agua.

El mercurio elemental puede ser depositado por los siguientes mecanismos:



Incluso en las mismas gotas de agua de las nubes.

Aunque el Hg(II) producido por el ozono pueda ser devuelto a Hg° a partir de la reacción con sulfito, la segunda de las reacciones tiene una cinética mucho más rápida por lo que el resultado es la acumulación de Hg(II) .

3.4.2 Mercurio en suelo

En el entorno terrestre, las fuentes de mercurio más grandes se encuentran en los suelos (Grigal, 2003; Obrist, 2012). La actividad antropogénica ha duplicado el contenido almacenado.

La distribución de mercurio en el entorno está correlacionada con la materia orgánica del suelo, la latitud, la precipitación anual, el índice de área foliar y la vegetación. (Navrátil et al., 2014; Obrist et al., 2018).

Sin embargo, la acumulación y retención de mercurio en el suelo también está determinada por la morfología y génesis del suelo, así como por las propiedades del mismo, el contenido de ácido húmico de la materia orgánica del suelo, temperatura y el pH, son normalmente favorables para la formación de compuestos inorgánicos de Hg^{++} como HgCl_2 , Hg(OH)_2 y compuestos inorgánicos complejados con aniones orgánicos.

Uno de los factores más importantes es el pH, ya que afecta a la especiación y estabilidad del mercurio en el suelo.

En suelos cuyas concentraciones de Cl^- están comprendidas entre 1×10^{-6} y 1×10^{-5} M, la mayoría de las especies están cargadas positivamente a pH bajo (por ejemplo: HgCl^+ y Hg^{2+}) y neutra (HgCl_2).

A medida que va aumentando el pH las formas predominantes son las hidroxiladas.

En suelos con calizas y margas a los que se le añaden HgCl_2 , la reducción de las sales de Mercurio a Hg^0 aumenta, elevándose de este modo las pérdidas del mercurio por volatilización cuando el pH sube de 5,3 a 6,4.

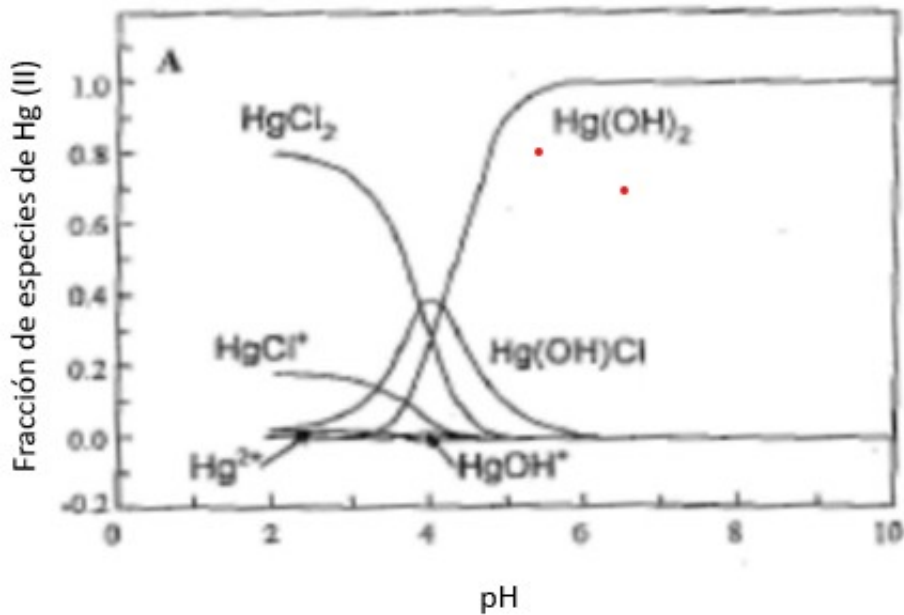


Figura N° 11: Especiación del Hg^{2+} en función del pH y concentración de Cl^- . (Fuente: Adriano, 1986)

El Potencial redox al igual que el pH, determina la naturaleza de especies en el suelo.

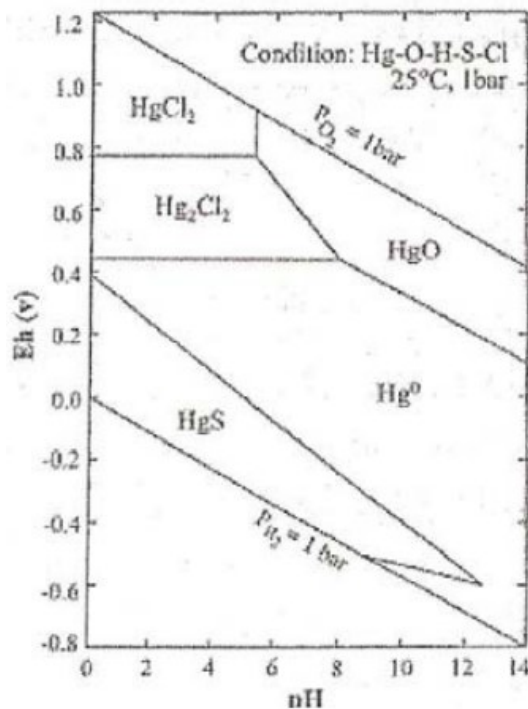


Figura N°12: Estabilidad del mercurio según Eh-pH (Fuente: Adriano, 1986)

En condiciones naturales de potencial redox (Eh) y pH, la solubilidad del mercurio está principalmente determinada por $\text{Hg}(\text{OH})_2$, Hg^0 y HgS . En condiciones moderadas de oxidación por encima de pH:5, la especie dominante del mercurio en solución es el Hg^0 . Si las condiciones del medio son ligeramente reductoras el mercurio puede precipitar como sulfuro (HgS), que poseen una solubilidad muy baja, pero, si el ambiente reductor es muy fuerte, la solubilidad aumenta por conversión del ion mercúrico a metal libre o por existencia de HgS_2 -estable a pH elevados. En sedimentos, es necesaria la existencia de condiciones reductoras para la óptima formación de metilmercurio. Aunque existen pruebas que señalan que la formación de metilmercurio se forma en un mayor porcentaje en un sistema oxidante acuoso que en uno reductor. Sólo se producen altos grados de solubilidad del mercurio en ambientes muy oxigenados (+350 a mv) como consecuencia de la fuerte tendencia del Hg^{++} a asociarse con iones cloruro e hidróxidos.

En los sedimentos puede encontrarse como HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ó como HgS o HgO , estas últimas tienen menor tendencia a metilarse que las anteriores.

Aunque algunos compuestos inorgánicos de Hg^{++} son bastante solubles, suelen formar complejos con la materia orgánica (sobre todo ácidos fúlvicos y húmicos), las arcillas de los suelos limitan la movilidad haciendo que estos actúen como grandes reservas de mercurio antropogénico.

Otra especie baja concentración en el suelo y sedimento es el metilmercurio (CH_3Hg^+) en menos del 1%.

3.4.3 Mercurio en aguas terrestres

Las sales de Hg^{++} y el metilmercurio (CH_3Hg^+), pueden depositarse directamente de la atmósfera por la vía seca o húmeda sobre los cuerpos de agua o incorporado por el agua de lluvia, el mercurio complejado al suelo/humus en suspensión o a COD (compuestos orgánicos disueltos) ingresa por lavados y arrastre de suelo a partir de corrientes de aguas subterráneas.

Aunque los coeficientes de partición de sedimento o suelo sobre agua son favorables para la permanencia del mercurio en fase sólida (10 - 100×10^3 , 100×10^3 y $>100 \times 10^3$ respectivamente para sedimento, suelo y materia en suspensión) una parte de mercurio Hg^{++} entrará en el sistema acuático, sobre todo si hay una elevada concentración de materia orgánica disuelta en la columna de agua.

Normalmente las concentraciones de mercurio total y metilmercurio se correlacionan con COD en el agua de los lagos.

Hg^0 también puede ser producido en aguas terrestres por reducción de Hg^{++} por los ácidos húmicos presentes en el suelo o sedimento. La demetilación del metilmercurio (CH_3Hg^+), puede llevarse a cabo en presencia de luz solar. Una parte pequeña de Hg^0 permanecerá disuelta mientras que la mayoría se volatilizará a la atmósfera. Esto es particularmente importante en lagos con grandes relaciones superficie /volumen.

La mayor fuente de metilmercurio (CH_3Hg^+), en los lagos y humedales de agua dulce es la producción microbiana in situ, con sedimentos superficiales que producen mayores cantidades que la columna de agua, la producción depende de características específicas de los lagos, como la estratificación, la profundidad del hipolimnión anóxico y el contenido de carbono orgánico de los sedimentos.

La actividad de los microorganismos metiladores está controlada por la temperatura, las condiciones redox, el pH y la presencia de donantes de electrones adecuados, como: carbono orgánico y aceptores como: sulfato, Fe^{+++} y metano.

Parks et al. (2013) identificaron un grupo de dos genes (mercuric A y mercuric B) en microorganismos involucrados en la metilación de mercurio. El gen mercuricA codifica una proteína corrinóide capaz de transferir un grupo metilo a Hg^{++} , y la proteína MercuricB devuelve a MercuricA a un estado redox que le permite recibir un nuevo grupo metilo. El trabajo posterior identificó estos genes en muchos organismos, incluidas las bacterias reductoras de sulfato y hierro y las metanógenicas (Podar et al., 2015). Varios estudios han desarrollado sondas de mercuricA para detectar sedimentos acuáticos en busca de microorganismos metilantes de mercurio y para demostrar que diferentes microbios metilantes habitan en varios nichos. El desarrollo reciente de una amplia gama de sondas que abarcan todos los genes mercuricAB conocidos (Christensen et al., 2016) puede permitir la cuantificación futura del potencial de metilación en muestras ambientales.

3.4.4 Mercurio en ambientes marinos

Las aguas costeras están afectadas en mayor grado por especies reactivas de mercurio y Hg^0 liberados a la atmósfera por fuentes antropogénicas cercanas, los flujos de mercurio desde estas aguas incluyen sedimentación del Hg^0 , flujo hacia el océano y evaporación a la atmósfera.

En particular el metilmercurio presenta una acumulación en la cadena trófica costera, la cual puede ser separada en dos grandes subgrupos:

- comunidad de micro-invertebrados presentes en los sedimentos bénticos
- la comunidad de fitoplancton y zooplancton (así como peces plantívoros y piscívoros) que residen en la columna de agua.

En el caso de aguas oceánicas, el aporte de mercurio es mucho menor que el de aguas costeras, en este caso cobra importancia la deposición atmosférica y el flujo de agua costera, considerando que estas entradas ocurren en la parte mixta superior, el mercurio reactivo es transportado a zonas oceánicas más profundas donde ocurre la metilación (zonas más anaerobias). Además, las partículas que contenían el mercurio van degradándose con la profundidad liberándolo al agua, que se transporta a la fase mixta (profundidades inferiores a 100 metros), donde es incorporado a la cadena trófica.

El metilmercurio (CH_3Hg^+), puede sin embargo ser también desmetilado, dando lugar a mercurio elemental (Hg^0), que satura las capas superiores y acaba volatilizándose a la atmósfera.

La bacteria microaerófila oxidante de nitritos, *Nitrospina*, presente en el hielo marino y la salmuera antártica, contiene genes que son pequeños reordenamientos de los genes mercuricAB, lo que sugiere que diversas comunidades microbianas pueden ser capaces de la metilación. Fitzgerald y col. (2007) sugirieron que la mayor parte de metilmercurio marino se produce en sedimentos marginales del océano, pero una variedad de estudios, en la mayoría de las cuencas oceánicas más importantes han producido pruebas sólidas de la producción de metilmercurio en la columna de agua (Lehnherr et al., 2011; Blum, 2013).

A continuación, en la figura N°13, presentamos los procesos de importancia global para el ciclo del mercurio, incluidos los flujos entre los principales compartimentos ambientales. Las perturbaciones de los procesos y flujos de mercurio muestran los impactos anticipados debido a los cambios en las emisiones, el clima y el uso de la tierra.

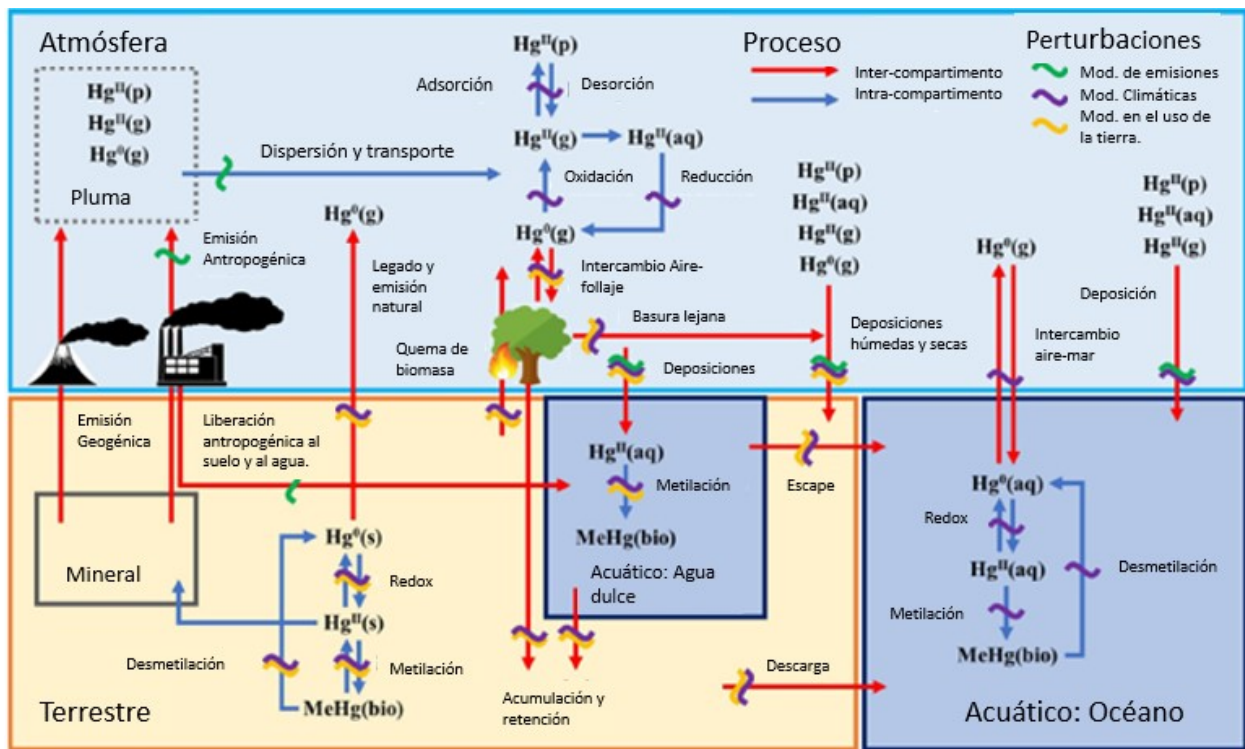


Figura N°13: Ciclo del mercurio con los procesos de importancia global, incluidos los flujos entre compartimentos ambientales. Fuente: Obrist, 2018.

Las concentraciones medias de TGM (mercurio total gaseoso) en el hemisferio norte, los trópicos y el hemisferio sur fueron de 1,3–1,6; 1,1–1,3 y 0,8–1,1 ng / m³ respectivamente, determinadas en el trabajo de Slemr et al., 2011 y Sprovieri et al., 2016.

La oxidación de Hg^0 a Hg^{++} se considera un paso clave para eliminar mercurio de la atmósfera (Subir et al., 2011), aunque la evidencia creciente muestra que la deposición oxidada de Hg^{++} es dominante solo en los océanos.

Se sugería un papel principal para los oxidantes OH^\cdot y O_3 en la transformación del Hg^0 , pero las observaciones y los cálculos teóricos sugieren que el radical Br^\cdot , es probablemente la oxidante dominante (Shah et al., 2016); las fuentes de bromo son los aerosoles marinos, la acidificación de la capa de nieve y el rompimiento de las olas en la superficie del océano. Es un proceso de dos pasos, donde Hg^0 reacciona con el radical Br^\cdot para formar $HgBr$, y $HgBr$ reacciona con múltiples oxidantes potenciales (Br , I , OH , BrO , IO , NO_2 , etc.) para generar diferentes especies de Hg^{++} (Horowitz et al., 2017).

Las estimaciones de la liberación global de mercurio fluvial al océano estaban entre 1.000 y 2.000 mg/año (Sunderland & Mason, 2007). La extracción de oro en pequeña escala, cuyas siglas en inglés, ASGM, Artisanal and Small-Scale Gold Mining; es la mayor fuente de mercurio directa a nivel mundial, Streets y col. (2017), sugieren que aproximadamente el 40% de las emisiones de mercurio a la tierra y al agua son secuestradas en el sitio de liberación en lugar de viajar en ríos hacia el océano.

En el ambiente marino costero, Schartup et al., (2015) emplearon la inoculación de isótopos de mercurio para detectar la metilación activa, la misma fue facilitada por la presencia de COD terrestre lábil y un cambio en la fuerza iónica y la actividad microbiana que acompaña la transición en las aguas salinas en los estuarios.

Se han reportado incubaciones in situ de agua de lago que muestran que el metilmercurio (CH_3Hg^+), se descompone por fotodegradación en aguas superficiales. Este proceso es abiótico y la velocidad es de primer orden con respecto a la concentración de metilmercurio y la intensidad de la radiación solar (Seller et al., 1996); la desmetilación fotoquímica de metilmercurio (CH_3Hg^+), da como resultado un gran enriquecimiento de isótopos de mercurio de números impares (D^{199}Hg) en el conjunto de metilmercurio (CH_3Hg^+), residual que se acumuló a través de la red alimentaria (Bergquist & Blum, 2007).

Sistemática de los Isotopos estables del Mercurio

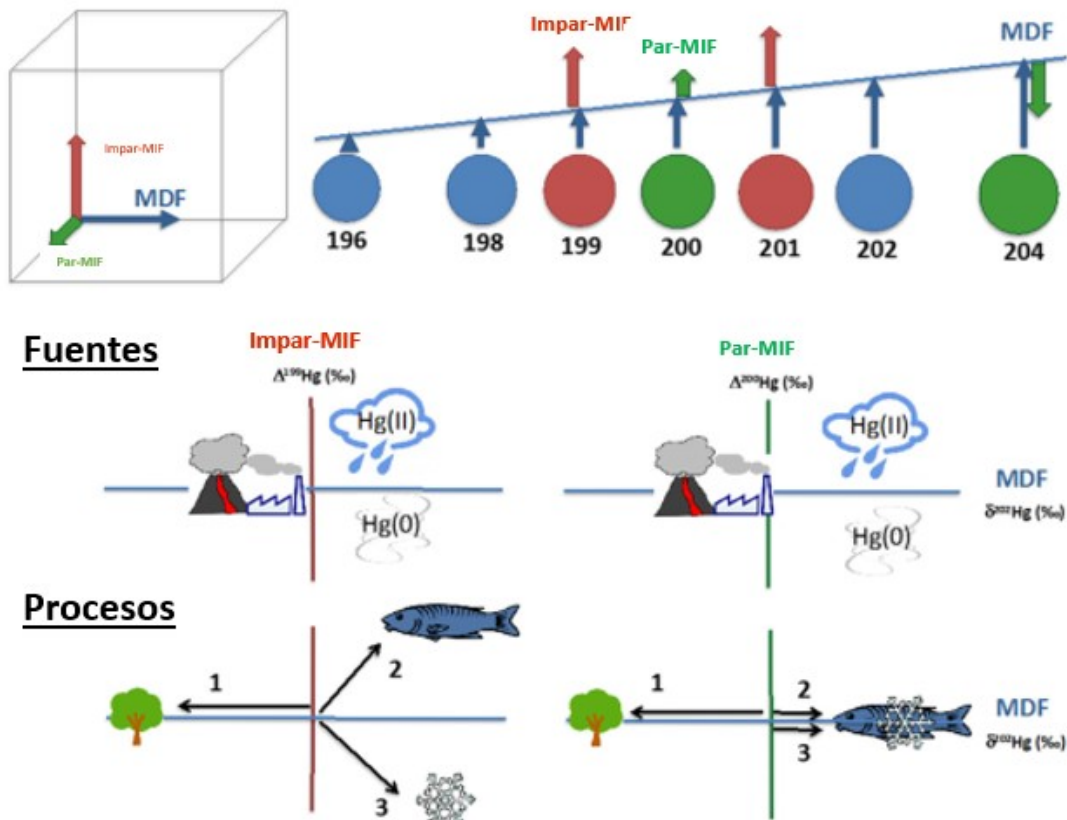


Figura N° 14: Esquema simplificado de la sistemática de isótopos estables de mercurio adaptada de Wiederhold et al. (2010) Los siete isótopos estables sufren fraccionamiento dependiente de la masa (MDF).

Las anomalías de la línea MDF se definen como el fraccionamiento independiente de masa (MIF) de los isótopos ^{199}Hg y ^{201}Hg (impar-MIF) y ^{200}Hg y ^{204}Hg (par-MIF). Las firmas de MDF, MIF impar y MIF par sirven como trazadores 3D para la toma de huellas digitales de diferentes fuentes de mercurio de emisiones naturales y antropogénicas, o fuentes atmosféricas Hg^{++} y elementales (Hg^0). Los ejemplos de procesos con grandes factores de fraccionamiento de isótopos en el medio ambiente incluyen:

- (1) la absorción foliar de Hg^0 de la atmósfera (Enrico et al., 2016);
- (2) desmetilación fotoquímica de metilmercurio (CH_3Hg^+), en aguas (Bergquist & Blum, 2007); y
- (3) reducción fotoquímica de Hg^+ a Hg^0 en nieve (Sherman et al., 2010).

El intercambio aire-mar de Hg^0 es crítico para extender la vida útil de mercurio antropogénico en la atmósfera. La magnitud de la evasión neta de Hg^0 del océano es de aproximadamente 2.900 mg/año (rango 1.900–4.200 mg/año) (Horowitz et al., 2017; Streets et al., 2017), en comparación con aproximadamente 2.000 mg/año de las emisiones antropogénicas primarias; por lo tanto, el océano se considera la mayor fuente de mercurio atmosférico a nivel mundial.

En las cuencas hidrográficas de América, con la extracción histórica de mercurio y metales preciosos, la escorrentía de los sitios contaminados domina las cargas de mercurio acuáticas (44 mg/año) (Kocman et al.,2017).

Por el contrario, en las regiones desarrolladas, incluidas Europa y América del Norte, la captación y la deposición atmosférica son generalmente las principales fuentes de mercurio, con entornos terrestres que representan aproximadamente 230 mg/año (170–300 mg) de cargas fluviales.

La hidrología y la movilidad COD son los principales controles sobre la entrega de mercurio de captación a los ecosistemas acuáticos, con períodos episódicos de alto flujo de tormentas y / o deshielo que a menudo representan la mayoría de los aportes anuales.

Las aguas de lagos remotos canadienses comparten la firma positiva $D^{200}Hg$ observada en la precipitación, lo que sugiere que la deposición atmosférica en estos lagos es la principal fuente de mercurio.

A futuro se esperan impactos importantes en el ciclo global del mercurio debido a:

- cambios en los biomas globales,
- la hidrología,
- los patrones de incendio,
- la profundidad del nivel freático,
- la humedad del suelo y
- las condiciones redox.

Las prácticas forestales y la deforestación pueden afectar los procesos del mercurio en cuencas hidrográficas, actualmente las emisiones de mercurio de incendios forestales se incluyen entre las emisiones antropogénicas.

Los cambios en el uso de la tierra tienen el potencial de movilizar los reservorios terrestres de mercurio, a través de una mayor erosión. Cambios en las vías hidrológicas muestran una pronunciada lixiviación de mercurio cuando los suelos se convierten en tierras agrícolas, la deforestación global de 13.000.000 de ha/año en la década de 2000 podría haber producido hasta 260 mg de Hg^0 /año ingresando en aguas dulces locales.

El mercurio heredado acumulado en la basura y los suelos, el impacto del cambio climático y del uso de la tierra deben considerarse como parte de los impactos humanos.

3.5 Principales Contaminantes según el compartimento en que se encuentre.

A continuación, presentamos un cuadro donde se muestra cómo se presenta en mercurio en los distintos compartimentos y sus estados de agregación.

| Compartimento | Especie | Estado de agregación del contaminante | | |
|---------------|------------------|--|---|---|
| | | Sólido | Líquido | Gas |
| Aire | Hg ⁰ | | Hg ⁰ (líquido) en el material particulado | Hg ⁰ (volátil) |
| | Hg ⁺ | En el material particulado, en forma de sales. | | |
| | Hg ⁺⁺ | En el material particulado en forma de sales, óxidos, etc. | | Producto de la actividad biológica (CH ₃) ₂ Hg (volátil) |
| Suelo | Hg ⁺ | Minerales como el Calomelano (HgCl ₂) | | |
| | Hg ⁺⁺ | Minerales como el Cinabrio (HgS) | | |
| | | Impureza en la Pirita (FeS ₂) | | |
| Biota | Hg ⁺⁺ | | CH ₃ Hg ⁺ (CH ₃) ₂ Hg _(ac) | (CH ₃) ₂ Hg (volátil) |

| Compartimento | Especie | Estado de agregación del contaminante | | | |
|---------------|------------------|--|--|--|--|
| | | Sólido | Líquido | Gas | |
| Agua | Hg ⁰ | | Hg ⁰ (líquido) en la forma de partículas líquidas que pueden sedimentar | Hg ⁰ (vapor) | |
| | Hg ⁺ | Cl ₂ Hg ₂ | Hg ₂ ⁺⁺ | | |
| | Hg ⁺⁺ | HgO (sólido) | | Hg ⁺⁺ | |
| | | Hg(OH) ₂ (sólido) | | Hg(OH) ⁺ , Hg(OH) ₂ (ac) | |
| | | (CH ₃) HgCl (ac), HgCl ₂ (ac), HgS (l) | | HgCl ⁺ , HgCl ₂ (ac), HgCl ₃ ⁺ , HgCl ₄ ⁼ | |
| | | (CH ₃) HgCl (sólido), HgCl ₂ (sólido), HgS (sólido) | | HgCl ⁺ , HgCl ₂ (ac), HgCl ₃ ⁻ , HgCl ₄ ⁼ | |
| | | HgSO ₄ (sólido) | | HgSO ₃ (ac), Hg(SO ₃) ₂ ⁼ | |
| | | | | HgC ₂ O ₄ (ac), Hg ⁻ SOM (materia organica soluble) | |
| | | HgS (sólido) | | HgHS ⁺ , Hg(HS) ₂ (ac), HgHS ₂ ⁺ | |
| | | | | ROHg ⁺ , RSHg ⁺ , (RS) ₂ Hg (ac) | |
| | | CH ₃ Hg ⁺ , (CH ₃) ₂ Hg (ac) | (CH ₃) ₂ Hg (volátil) | | |

Tabla 4. Especies típicas de Mercurio. Fuente: Morrison, R. D., & Murphy, B. L. (2005).

4 Efectos / Impacto del mercurio en los seres vivos

La fuente de exposición al mercurio para la mayoría de las personas es la inhalación de vapor de mercurio debido a la liberación de mercurio elemental de la amalgama dental, la cual se empleaba hasta hace 30 años y aún muchos individuos las mantienen.

La exposición al metilmercurio, ocurre principalmente a través de la dieta, debido a que el metilmercurio se acumula y concentra en la cadena alimentaria acuática, lo que hace que las poblaciones con un alto consumo de pescado y mariscos sean particularmente vulnerables (Richardson et al., 2011).

En la literatura sobre evaluación de riesgos, se utilizan varios términos para informar y describir las concentraciones que afectan a las especies observadas y así proporcionar pautas de riesgo significativas.

Los términos comúnmente reportados incluyen:

- 1) nivel sin efectos adversos observables (NOAEL),
- 2) el nivel más bajo de efecto adverso observable (LOAEL),
- 3) concentraciones de efecto específico (CE) sobre el crecimiento o la reproducción, o
- 4) concentración letal en el que muere el 50% de la población (LC50).

Este método pasa por alto el hecho de que una especie cuyas concentraciones tisulares son inferiores al punto de referencia pueden estar todavía en un riesgo potencial debido a su alto nivel trófico. Al alimentarse con una dieta con niveles peligrosos de mercurio, una especie puede estar en riesgo debido a la bioacumulación. Un modelo conceptual basado en la red alimentaria puede ser una herramienta eficaz para evaluar el riesgo ecológico de una cadena alimentaria.

Durante la extracción de petróleo, el mercurio contenido en el fluido producido escapa al medio ambiente por varias vías (aguas residuales, corrientes de desechos sólidos y emisiones atmosféricas) y se bioacumula en la cadena alimentaria, lo que afecta negativamente a la biota de los ecosistemas de los campos petrolíferos.

El agua producida es la mayor corriente de desechos en la industria de la extracción de petróleo (Shao, B. et al., 2020), en la figura N°15 se hace referencia al ingreso de las especies de mercurio al ecosistema producto del proceso extractivo de crudo y su bioacumulación en la cadena trófica.

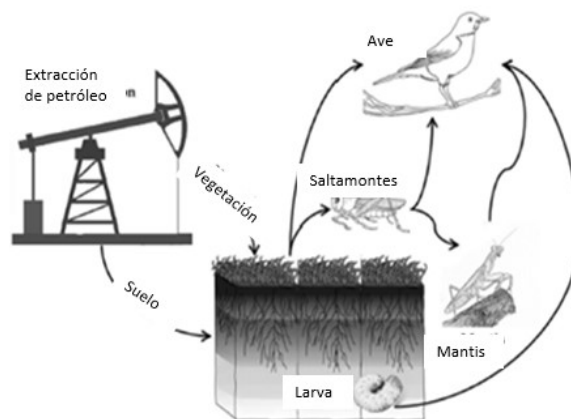


Figura N°15: Diagrama de bioacumulación de mercurio en la cadena alimentaria en campos petroleros. Fuente Shao,2020

La figura N°16 describe los procesos químicos que ocurren en el ambiente, producto de las condiciones del suelo y la presencia de microorganismos como las bacterias sulfato reductoras, las cuales favorecen la metilación del mercurio presente en el agua coproducida.

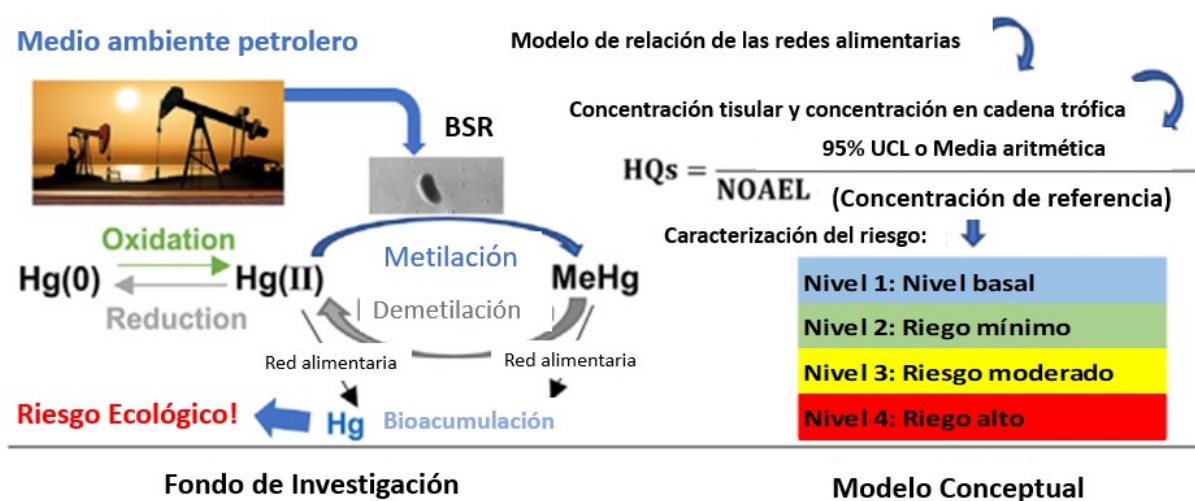


Figura N°16: Modelo conceptual de la red alimentaria terrestre. Fuente: Shao,2020.

4.1 Cinética y metabolismo

El ingreso de mercurio al organismo se da por las vías: respiratoria, digestiva y cutánea.

- La vía respiratoria es por inhalación: aproximadamente el 80% es retenido por el organismo. La distribución se encuentra limitada a la oxidación a Hg^{++} por la vía hidrógeno peroxidasa-catalasa presente en la mayoría de los tejidos, debido a que este último tiene una movilidad más reducida (Hassett-Sipple et al., 1997).
Las partículas con alta probabilidad de deposición en el tracto respiratorio superior serán eliminadas rápidamente, para aquellas depositadas en el tracto respiratorio inferior, se esperan tiempos de retención mayores que dependen de la solubilidad de las especies retenidas, un mayor tiempo de retención implica una mayor probabilidad de ser absorbidas por el organismo.
- La vía digestiva es por ingestión: menos del 0,01% de mercurio inorgánico se adsorbe por esta vía, por su incapacidad de reaccionar con moléculas biológicamente importantes, al formar macromoléculas que dificultan su absorción y porque pasa por un proceso de oxidación. Los compuestos inorgánicos (sales) presentes en los alimentos se absorben entre el 2 al 15% por esta vía, mientras que la absorción de compuestos orgánicos de mercurio es del 95%.
- La vía cutánea es por contacto: existen casos de intoxicación por aplicación tópica, no obstante, es posible que el tóxico penetrara por inhalación del ungüento puesto en la piel más que atravesándola, no se cree significativa frente a otras vías de ingreso.

Aunque la variación individual es considerable, la proporción de la dosis excretada durante los primeros 4-5 días a partir de la ingestión se sitúa entre el 75 y 92%.

4.2 Absorción

Se absorbe aproximadamente el 2% del cloruro mercúrico ingerido, no obstante, en caso de alta ingesta la acción corrosiva del cloruro mercúrico podría alterar la permeabilidad del tracto gastrointestinal, aumentando así la tasa de absorción.

El mercurio se absorbe a través del intestino por la presencia de ligandos en el lumen intestinal, a los cuales puede unirse. Los conjugados formados son estructurales y/o homólogos funcionales de moléculas endógenas como aminoácidos y péptidos que se absorben por transportadores enterocíticos específicos a lo largo del intestino delgado.

Las especies de metilmercurio se absorben mucho más rápidamente después de la ingesta oral que las sales inorgánicas de mercurio. Las tasas de absorción son superiores al 80%. Las condiciones ácidas y altas en cloro en el estómago humano convierten metilmercurio-cisteína u otros S-conjugados de metilmercurio presentes en los alimentos a cloruro de metilmercurio.

Similar al Hg^0 , el metilmercurio cruza las membranas celulares por difusión pasiva. El complejo de metilmercurio L-cisteína ($MeHgCys$) se transporta imitando la L-metionina.

Los complejos de metilmercurio L-cisteína y glutatión también pueden ser transportados por transportadores de aniones orgánicos. En los humanos, el metilmercurio se recicla a través del sistema enterohepático y los factores nutricionales parecen influir en la tasa de reabsorción de metilmercurio (Chapman & Chan, 2000). Durante la reabsorción, el metilmercurio entra en contacto con la microflora intestinal, que es capaz de convertir metilmercurio en Hg^{++} .

4.3 Transporte y distribución

Hg⁺⁺: en la sangre se divide entre plasma y eritrocitos, estando más presente en plasma unido a la albúmina, mientras que el metilmercurio se acumula (> 90%) en los eritrocitos unido a grupos sulfhídrico de hemoglobina y probablemente a metalotioneína y glutatión.

Debido a su baja lipofilia, ni el Hg⁺⁺ ni el Hg⁺ cruzan fácilmente la placenta o la barrera hematoencefálica.

La proporción más alta de la carga corporal se encuentra en el riñón, se ha relacionado con la unión a metalotioneína y la formación de conjugados de glutatión mercúrico. El siguiente depósito más grande se produce en el hígado, es probable que se acumule en las membranas mucosas del tracto intestinal, las células epiteliales de la piel, y probablemente en las células intersticiales de los testículos, así como el plexo coroideo en el cerebro.

Metilmercurio (CH₃Hg⁺): puede ingresar al folículo piloso, atravesar la placenta, así como las barreras hematoencefálica y líquido cefalorraquídeo, permitiendo la acumulación en el cabello, el feto y el cerebro, el transporte y penetración en los tejidos se encuentra facilitado por la formación de un complejo de metilmercurio y cisteína, este complejo es estructuralmente similar a la metionina por lo que su transporte hacia el interior de la célula es posible a través de las proteínas transportadoras de aminoácidos neutros. En los humanos, se alcanza el equilibrio en 30 horas a tres días, con una relación de 5% y 10% en sangre y cerebro, respectivamente (Kershaw et al., 1980; Clarkson, 2002).

El metilmercurio atraviesa la glándula mamaria, se excreta en la leche y, por lo tanto, puede alcanzar al niño durante la lactancia. En la leche humana, una media del 26 al 63% del mercurio total se encontraba como metilmercurio (Miklavčič et al., 2011b).

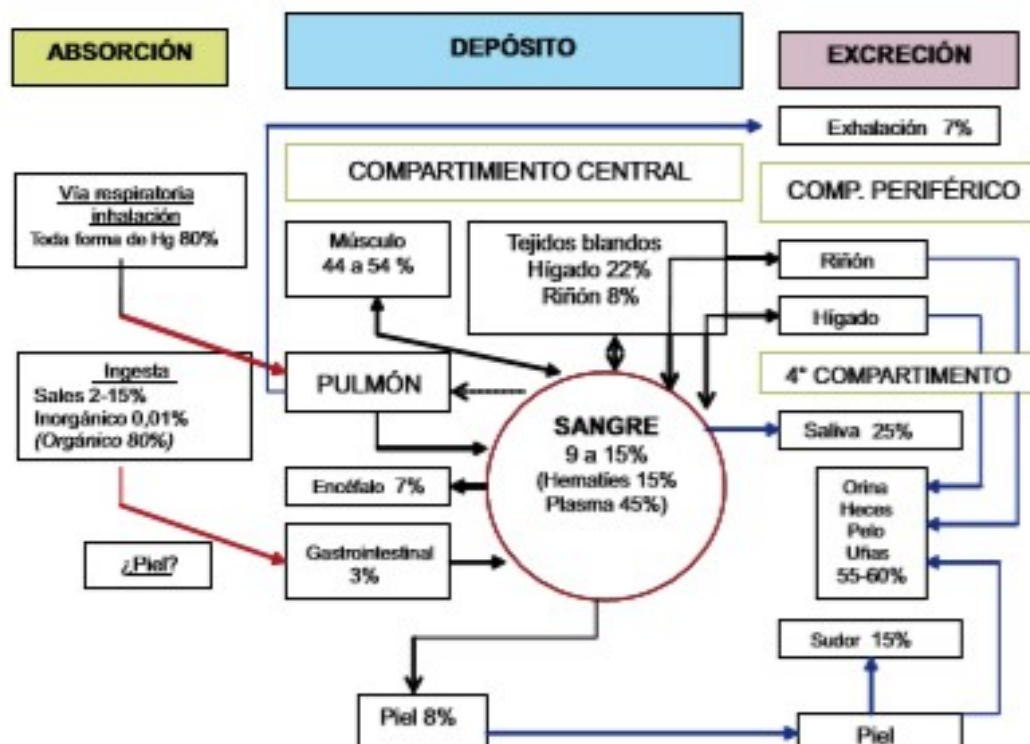


Figura N° 17. Modelo toxicocinético del mercurio inorgánico.

Fuente: Ramírez, A., (2008).

En el encéfalo tiene mayor afinidad por la sustancia gris que por la blanca, los valores más altos se dan en ciertos grupos neuronales del cerebelo, médula espinal, pedúnculos y mesencéfalo, aunque también

se ha detectado en epitelio de tiroides y páncreas, en células medulares de las glándulas adrenales, en espermatozoides, epidermis y cristalino.

Dado que el metilmercurio puede penetrar todas las membranas y cruzar barreras, su distribución de tejido es generalmente uniforme y su concentración en el tejido se correlaciona con los niveles en sangre. Se estima que el contenido normal de mercurio en el organismo humano oscila entre 1 y 13 miligramos, del cual 10% es metilmercurio. Su distribución en el organismo es: músculo 44 a 54%, hígado 22%, riñón 9% sangre 9 a 15%, piel 8%, cerebro de 4 a 7% e intestino 3%.

4.4 Metabolismo

El metabolismo de las especies de mercurio implica un ciclo de oxidación/reducción y la conjugación con glutatión. La biotransformación del mercurio se realiza por cuatro vías:

- a) Oxidación del vapor de Hg^0 a Hg^{++} : mediada por la enzima hidrógeno peróxido-catalasa, determina el tiempo de permanencia del vapor inhalado (crucial para alcanzar sitios sensibles), al disminuir su liposolubilidad y por lo tanto su toxicidad, pero la tendencia a la bioacumulación aumenta cuando esta oxidación se realiza en los tejidos.
- b) Por reducción del Hg^{++} a Hg^0 : este proceso está mediado por el sistema xantina oxidasa y se elimina como vapor de mercurio elemental. Se ha demostrado que el proceso contrario también ocurre en humanos.
- c) Por metilación de mercurio inorgánico: Se ha demostrado la metilación en ratas, pero solo en un 0,05% y 0,26% de la dosis administrada. Se desconoce donde ocurre, pero se estima que es en el hígado, en humanos no ha sido demostrado.
- d) Por conversión de metilmercurio en mercurio: En mamíferos en presencia de especies reactivas de oxígeno (por ejemplo, el radical hidroxilo), que en el hígado se puede formar a través de la participación de nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (NADPH) citocromo P450 reductasa. También ocurre en el tracto intestinal, el bazo y en menor medida a las células fagocíticas y más lentamente en el cerebro. Por lo tanto, el mercurio mercúrico en el cerebro es generalmente el resultado de la desalquilación in situ de especies de mercurio orgánico, incluido metilmercurio y tiomersal, u oxidación del mercurio elemental. La desmetilación tampoco puede ser excluido en otros tejidos, incluidos el riñón y la vesícula biliar.

4.5 Excreción

La vía principal de excreción de Hg^{++} absorbido es a través de la orina y, en menor medida, a través de las heces. La excreción a través de las heces implica la formación de complejos de glutatión antes de la secreción en la bilis.

El metilmercurio tiene una vida media de aproximadamente 70 a 80 días en el cuerpo humano, aproximadamente el 90% se excreta por la ruta fecal como Hg^{++} . La eliminación de metilmercurio en humanos ocurre principalmente por vía biliar después de la conjugación con glutatión hepático mediante las S-transferasas (GST), que producen un conjugado estable de glutatión y metal que luego se elimina principalmente a través de las heces. (Ballatori & Clarkson, 1985).

El metilmercurio enterohepático sufre ciclismo, y de este modo se convierte en parte por la microflora intestinal en ion mercúrico, que es menos efectivamente absorbido en el intestino y por lo tanto excretado a través de las heces.

Pequeñas cantidades se eliminan a través del sudor, pelo, saliva y lágrimas.

La vida media del ión mercúrico absorbido en el cuerpo humano es aproximadamente 40 días.

Efecto en humanos:

La inhalación prolongada de vapores de mercurio puede dar lugar a dolores de pecho, disnea, hemoptisis, y en algunas ocasiones neumonitis intersticial que puede llegar a la muerte.

- La ingestión de compuestos mercúricos, en particular cloruro de mercurio, puede causar gastroenteritis ulcerosas y necrosis tubular aguda causando la muerte por anuria.
- El sistema nervioso central es el órgano crítico, da lugar a reacciones psicóticas caracterizadas por delirios, alucinaciones y tendencias suicidas.
- El riñón es el órgano diana en casos de ingestión de sales de mercurio inorgánico divalente pudiendo desarrollar síndromes nefríticos como resultado de una respuesta inmunotóxica.

En cuanto al metilmercurio, el sistema nervioso es el principal órgano afectado, la visión, la audición, así como las regiones cerebrales relacionada con la coordinación (principalmente el cerebelo) son las más afectadas, al principio se presentan síntomas como parestesia (sensación de hormigueo), malestar y visión borrosa.

En dosis altas afecta el sistema periférico, generando debilidad neuromuscular, en caso de intoxicación crónica los síntomas son irreversibles debido a la destrucción de las células neuronales.

Estudios realizados indican que el sistema nervioso en desarrollo es más sensible a ser dañado por metilmercurio que el sistema central nervioso adulto. Autopsias realizadas indican que el daño es generalizado en todo el cerebro en el caso de exposición prenatal, en contraste con las lesiones localizadas que se dan en los adultos expuestos (Martínez Gaona, 2004).

| Forma | | Absorción | | Toxicidad | |
|--------------------|-----------------------------------|-----------|-------------------|-------------|----------|
| | | Oral | Inhalatoria | Neurológica | Renal |
| Mercurio metálico | líquido | Pobre | ----- | Rara | Rara |
| | vapor | ----- | Buena | Probable | Probable |
| Sales de Mercurio | Mercurio ⁺ | Pobre | No volátil | Rara | Rara |
| | Mercurio ⁺⁺ | Buena | No volátil | Rara | Probable |
| Órgano-mercuriales | RMercurio ⁺ | Buena | Rara pero posible | Probable | Posible |
| | R ₂ Mercurio medicinal | Pobre | No inhalado | Rara | Posible |

Tabla 5. Absorción y toxicidad de compuestos mercúricos (Gutiérrez de Salazar, M., 1997)

Mecanismos de acción

- 1865 científicos relacionaron los riesgos asociados a la exposición con metilmercurio.
- 1950 en Minamata, Japón, en asociación con el consumo de pescado altamente contaminado durante el embarazo. toxicidad del neurodesarrollo
- 1972, en Irak el consumo de semillas tratadas con fungicida de metilmercurio, siendo los recién nacidos y los infantes los más vulnerables a los efectos neurotóxicos.

La alta incidencia de daño cerebral estructural y deterioro funcional en niños podría deberse a:

- (a) las características lipofílicas del metilmercurio,
 - (b) la capacidad del metilmercurio para cruzar las barreras placentaria y hematoencefálica,
 - (c) la mayor concentración resultante en sangre fetal y neonatal, y
 - (d) la capacidad de afectar el sistema neurológico y su desarrollo directamente e irreversiblemente
- evaluación del JECFA de 2006 (FAO / OMS, 2007).

La toxicidad celular del metilmercurio (CH_3Hg^+) y el Hg^{++} depende en gran medida de sus propiedades electrofílicas, lo que permite su interacción con grupos nucleofílicos blandos, principalmente tioles y selenoles de biomoléculas de bajo y alto peso molecular, las cuales son responsable del estrés oxidativo, por aumento de especies reactivas de oxígeno y nitrógeno (RONS), el mecanismo está asociado a alteraciones en las funciones mitocondriales (Garrecht & Austin, 2011), generando un aumento del anión superóxido, peróxido de hidrogeno y niveles aumentados de hidroxiradicales, modificando la capacidad de defensa oxidativa celular, como lo demuestra la disminución de los niveles de glutatión, alteración de la actividad superóxido dismutasa, glutatión reductasa y glutatión peroxidasa. El estrés oxidativo puede estar acompañado de alteración de la actividad de Na^+/K^+ ATPasa (Huang et al., 2008). El aumento de los niveles de RONS podría dar lugar a la peroxidación de lípidos, la oxidación de proteínas y daño oxidativo del ADN.

Estas alteraciones en la homeostasis del calcio y del citoesqueleto, causan toxicidad en los órganos diana.

4.6 Valores de referencia - niveles de Acción Biológica (Díaz Padrón, H.,2019):

Mercurio en Sangre:

- para compuestos inorgánicos: $2\mu\text{g} - 3\mu\text{g}/100\text{ ml}$
- para mercurio inorgánico total: $10\mu\text{g}/\text{l}$ (fin de la última jornada de la semana)
- para metilmercurio: $10\mu\text{g}/100\text{ ml}$

Mercurio en orina:

- para mercurio metálico e inorgánico: $30\mu\text{g}-100\mu\text{g}/\text{g}$ de creatinina
- para mercurio inorgánico total: $35\mu\text{g}/\text{g}$ de creatinina (antes del comienzo de la jornada)

Efecto en microorganismos. El metilmercurio es más tóxico para los microorganismos que las sales de mercurio inorgánico. En el fitoplancton inhibe el crecimiento por reducción del mecanismo fotosintético; no obstante, varios microorganismos presentan mecanismos de protección que proporcionan al mercurio baja efectividad, ellos son:

- Eliminación por bombas de ATPasas del tipo P1B (proteínas celulares implicadas en el transporte de los ácidos blandos de Lewis: Cu^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y Co^{2+}) para transportar el mercurio del interior al exterior de la célula.
- Reducción enzimática del mercurio oxidado a la forma elemental menos tóxica.
- Complejación con polímeros enzimáticos (por ejemplo, metalotioneína)
- Anclaje a la superficie de la célula, por precipitación de compuestos inorgánicos insolubles
- Biometilación con la consecuente eliminación del metilmercurio formado a través de la membrana celular por difusión.

Plantas acuáticas. La presencia de materiales húmicos reduce la disponibilidad de absorción del mercurio para las plantas acuáticas, no obstante, los compuestos organometálicos son más tóxicos para las plantas que las formas inorgánicas.

Invertebrados acuáticos. El estado larval es el más sensible. El metilmercurio es mucho más tóxico que las especies inorgánicas. Niveles de 1 y 10 ppb causan una toxicidad aguda para la mayoría de los invertebrados acuáticos (en aquellas etapas más sensibles de su desarrollo).

Peces. Tanto marinos como de agua dulce indican que la concentración de mercurio en los tejidos aumenta con la edad del pez.

En cuanto a la toxicidad de las diferentes especies de mercurio, la pared intestinal de los peces actúa como barrera para especies inorgánicas de mercurio, mientras que es totalmente permeable al metilmercurio, que se acumula en el tejido muscular del pez en proporciones de hasta un 50% de la dosis total de mercurio.

Se han encontrado correlaciones en el ritmo de crecimiento de los peces entre el pH del agua y la concentración de mercurio total, atribuibles a que a pH bajos el metilmercurio es la especie más persistente, también la cantidad de calcio (dureza) y la cantidad de materia orgánica disuelta (COD), puesto que estos últimos marcan la posible presencia de mercurio disuelto ó en suspensión.

Una gran variedad de anomalías fisiológicas y bioquímicas se han observado tras la exposición de peces a concentraciones sub-letales de mercurio.

Mamíferos marinos. Las focas llegan a acumular un amplio rango de concentraciones de mercurio en el hígado, siendo tan solo una pequeña fracción del total de la forma metilada del mercurio. Varios estudios indican que el selenio juega un papel protector, encontrándose de manera sistemática relaciones 1:1 de Hg: Se.

Anfibios. No existen muchos estudios, parece seguir el comportamiento descrito para los peces.

Pájaros. La mayor concentración se encuentra normalmente en el hígado y riñones. El metilmercurio es absorbido mucho más fácilmente que el mercurio inorgánico, presentando un tiempo de vida medio mucho más largo. Dependiendo de la especiación del mercurio, puede aparecer en distintos compartimentos del huevo: el metilmercurio tiende a acumularse en la clara, mientras que el mercurio inorgánico tiende a concentrarse en la yema.

Plantas. El mercurio suele encontrarse fijado a las partículas del suelo, lo que reduce su disponibilidad para las plantas. Las mayores concentraciones se suelen encontrar en las raíces. En plantas superiores, se ha demostrado la adsorción de mercurio vía deposición atmosférica por algunas variedades de musgo.

Invertebrados terrestres. Existen pocos datos sin embargo sugieren que las concentraciones de mercurio encontradas en lodos contaminados no son suficientes para matar a estos organismos, si bien tienen efectos sobre ellos como la reducción en el consumo de alimentos.

Mamíferos. Los resultados disponibles evidencian efectos tóxicos, incluyendo cambios en el ciclo reproductivo. Para los mamíferos terrestres el metilmercurio aparece como una especie mucho más tóxica que las especies inorgánicas de mercurio. El primero se muestra como una potente neurotoxina para la mayoría de los vertebrados, debido a la falta de barreras externas o sistemas de detoxificación interna a nivel celular.

4.7 Bioacumulación y biomagnificación

El término *bioacumulación* significa la acumulación neta en un organismo de metales provenientes de fuentes bióticas (otros organismos) o abióticas (suelo, aire y agua).

El término *biomagnificación* significa la acumulación progresiva de ciertos metales pesados (y otras sustancias persistentes) de uno a otro nivel trófico sucesivo. Está relacionada con el coeficiente de

concentración en los tejidos de un organismo depredador en comparación con el de su presa (AMAP, Arctic Monitoring and Assessment Programme, 1998).

Un factor muy importante del mercurio en el medio ambiente es su capacidad para acumularse en organismos y ascender por la cadena alimentaria. Casi el 100% del mercurio que se bioacumula en peces depredadores esta como metilmercurio, formando enlaces covalentes con grupos sulfhidrilo proteínico, demorando su eliminación (aproximadamente de dos años). Como consecuencia, se genera un enriquecimiento selectivo de metilmercurio (en comparación con el mercurio inorgánico) cuando se avanza de un nivel trófico al siguiente.

En concentraciones ambientales constantes, la cantidad de mercurio en peces tienden a aumentar con la edad, como consecuencia de la lenta eliminación y una mayor ingesta debido a los desplazamientos en los niveles tróficos que sucede a medida que el pez va creciendo (come cada vez más peces, y las presas son más grandes). Por eso, es común que los peces más viejos tengan en sus tejidos concentraciones de mercurio más altas que los peces más jóvenes de la misma especie.

En los niveles superiores de la cadena alimentaria acuática se encuentran las especies piscívoras, como los seres humanos, aves marinas, focas y nutrias. Las especies silvestres más grandes (como águilas y focas) se alimentan de peces que también son depredadores. Así es que el mercurio se transfiere y acumula de uno a otro nivel de la cadena alimentaria (US EPA, 1997). Las cadenas alimentarias acuáticas suelen tener más niveles que las terrestres, en las que los depredadores de especies silvestres rara vez se alimentan unos de otros y, por lo tanto, la biomagnificación acuática generalmente alcanza mayores valores.

En las aves, los efectos perjudiciales del mercurio en la reproducción pueden darse en concentraciones que no superan los 0,05 a 2,0 mg/kg (peso húmedo) en huevos. Los huevos de ciertas especies canadienses ya se encuentran dentro de este registro.

Durante los últimos 25 años se han duplicado e incluso cuadruplicado los niveles de mercurio en focas anilladas y belugas de algunas áreas del Ártico canadiense y Groenlandia.

4.8 Enfermedades profesionales relacionadas con Mercurio

En el año 1996 en la Argentina se aprobó el listado de enfermedades profesionales asociadas al mercurio y sus compuestos (Ley 24.557 Anexo I). En la tabla 6, se describen brevemente las mismas.

| Mercurio y sus compuestos | | | |
|----------------------------|--|---|---|
| Enfermedades profesionales | Encelopatía aguda | Actividades donde se puede producir la exposición | Extracción, tratamiento, preparación, empleo, manipulación del mercurio, de sus amalgamas, de sus compuestos y combinaciones químicas y de todo producto que lo contenga. |
| | Cólicos y diarreas | | Destilación y recuperación de mercurio de residuos industriales. |
| | Estomatitis | | Fabricación y reparación de termómetros, barómetros, manómetros, bombas y trampas de mercurio. |
| | Lesiones eczematiformes recidivantes con una nueva exposición o con test cutáneo positivo. | | Fabricación de lamparas incandescentes, tubos de radios y radiográficos. |
| | Temblores | | Empleo de mercurio como conductor en artículos eléctricos. |
| | Ataxia cerebelosa | | Fabricación de baterías eléctricas de mercurio. |
| | Nefritis crónica | | Industria química: como catalítico en electrólisis con cátodo de mercurio del cloruro de sodio y otras sales. |
| | Daño cerebral crónico | | Fabricación de compuestos del mercurio |
| | | | Preparación, envasado y aplicación de productos farmacéuticos y fitosanitarios que contienen mercurio o compuestos del mercurio. |
| | | | Trabajos de peletería con sales de mercurio, especialmente en la fabricación de fieltros. |
| | Dorado, plateado, broceado y damasquinado con mercurio o sales de mercurio. | | |
| | Fabricación y empleo de fulminantes con fulminato de mercurio | | |
| | Uso de mercurio en la extracción del oro. | | |
| | Otras aplicaciones y tratamientos con mercurio. | | |

Tabla 6: Enfermedades profesionales asociadas al mercurio y sus compuestos.

Los países con mayor emisión de este contaminante son (en orden) de magnitud: China, India, Indonesia, Colombia, Sudáfrica, Rusia, Ghana y los Estados Unidos. Estos países emiten un total de 1.095 mg/año de mercurio, o el 56% de las emisiones antropogénicas globales de mercurio, a la atmósfera (AMAP / PNUMA 2013).

Los perfiles de emisiones de especiación de mercurio son cruciales para evaluar los impactos ambientales de las emisiones atmosféricas.

Streets et al., (2005) informaron una relación general de:

Hg⁰: Hg⁺⁺ gas: Hg⁺⁺ de partículas de 20: 78: 2 centrales eléctricas de carbón de China (CFPP)

Hg⁰: Hg⁺⁺ gas: Hg⁺⁺ de partículas de 80: 15: 5 plantas de cemento de Norte América y Europa

Más adelante se actualizaron los perfiles de especiación a:

Hg⁰: Hg⁺⁺ gas: Hg⁺⁺ de partículas de 79: 21: 0 (CFPP)

Hg⁰: Hg⁺⁺ gas: Hg⁺⁺ de partículas de 34: 65: 1 CP chinos.

Tales cambios en los perfiles de especiación para grandes fuentes puntuales conducen a grandes variaciones en las distancias de transporte de mercurio y los flujos de deposición local.

5. Legislación

La última reforma constitucional consagró en el artículo 41 el derecho a gozar de un ambiente sano y establece, a su vez, la obligación de preservarlo. Al mismo tiempo, atribuye al Congreso de la Nación la misión de dictar las normas que establezcan los “presupuestos mínimos de protección ambiental”, mientras que a las provincias les compete la responsabilidad de dictar las normas necesarias para complementarlas.

A su vez, por mandato constitucional, los tratados internacionales gozan de una jerarquía normativa superior a las leyes dictadas por el Congreso nacional.

En 2009 el PNUMA, Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, acordó la elaboración de un instrumento jurídicamente vinculante sobre el mercurio. Como consecuencia, en 2013 se suscribió el Convenio de Minamata, un tratado internacional ambiental que tiene por objetivo proteger la salud humana y al ambiente de las emisiones y liberaciones antropogénicas de mercurio y sus compuestos.

El 18 de mayo de 2017, mediante la Ley 27.356, Argentina ratificó el Convenio de Minamata y a través del Decreto 504/19 se designó al Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible como autoridad de aplicación. A partir de allí se asumieron compromisos para la gestión del mercurio.

Es importante mencionar que nuestro país ya contaba con normativa previa sobre la materia, tratándose de la Ley N° 26.184 de Energía Eléctrica Portátil y las Resoluciones del MSN 139/2009 y 274/2010 referidas a la disminución y reemplazo de aparatos de medición con mercurio en el ámbito de la salud, como termómetros y tensiómetros. Las Resoluciones de ANMAT 6433/2015 y 2035/2012 de prohibición del uso de mercurio en cosméticos y las Resoluciones de SENASA 532/2011 y de SAGPyA 750/2000 de prohibición del uso de los compuestos de mercurio en productos fitosanitario.

Con la implementación del Convenio de Minamata en nuestro país, se desarrolló nueva normativa a fin de regular dos aspectos claves hasta entonces no contemplados:

- la regulación del comercio internacional de mercurio
- los productos con mercurio añadido

Ellas son, la Resolución SGAYDS 71/19 que establece la necesidad de un consentimiento fundamentado previo para la importación y exportación de mercurio, y la Resolución SGAYDS 75/19, que prohíbe la producción, importación y exportación de productos con mercurio añadido a partir del 1 de enero de 2020.

En 2019, se publicó la Resolución SGAYDS 335/19, que aprueba las guías de buenas prácticas para la gestión de luminarias de alumbrado público con contenido de mercurio.

En lo que respecta a los residuos con mercurio, según la Ley Nacional N° 24.051 de Residuos Peligrosos, se establece a los residuos contaminados o que contengan mercurio dentro de la Corriente Y29.

5.1 Acuerdos Binacionales e Internacionales

En esta sección, en la tabla 7, se abordarán los acuerdos y convenios entre distintos países, destinados a mitigar el impacto del mercurio en el ambiente; en un esfuerzo conjunto por proteger la salud humana y el ecosistema global.

| Acuerdos Internacionales | |
|--|--|
| <p>Convenio de Minamata sobre Mercurio:</p> <p>Argentina se adhirió el 25/09/2017</p> | <p>Es un acuerdo ambiental multilateral que aborda actividades humanas específicas que contribuyen a la contaminación generalizada por mercurio. La implementación ayudará a reducir la contaminación por mercurio de las actividades humanas específicas responsables de las emisiones más significativas al medio ambiente.</p> <p>El texto de la Convención de Minamata fue adoptado por más de 140 países el 19 de enero de 2013, después de tres años de negociación.</p> <p>Entró en vigor en 2017, y la primera salida de la Conferencia de las Partes (COP1) ocurrió en 2017 en Ginebra, Suiza. En la COP3 en Ginebra 2019, 113 países acordaron prohibir la fabricación y el comercio mundial de productos con mercurio. Debido a la pandemia por COVID19 la COP4 de 2021 se realizó on line en noviembre del 2021 y presencial en Bali en marzo 2022, CPP4.1 y COP4.2</p> <p>La Convención de Minamata requiere que las naciones:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.Reduzcan y, cuando sea posible, eliminen el uso y la liberación de mercurio de la minería de oro artesanal y en pequeña escala (ASGM). 2.Controlen las emisiones de mercurio a la atmósfera de las centrales eléctricas a carbón, las calderas industriales a carbón, ciertas operaciones de producción de metales no ferrosos, la incineración de residuos y la producción de cemento. 3.Eliminen gradualmente o tomen medidas para reducir el uso de mercurio en ciertos productos como baterías, interruptores, luces, cosméticos, pesticidas y dispositivos de medición, y creen iniciativas para reducir el uso de mercurio en la amalgama dental. 4.Eliminen gradualmente o reducir el uso de mercurio en los procesos de fabricación, como la producción de cloro-álcali, la producción de monómero de cloruro de vinilo y la producción de acetaldehído. 5.Además, el Convenio aborda el suministro y el comercio de mercurio; almacenamiento y eliminación más seguros, y estrategias para abordar sitios contaminados. 6.La Convención incluye disposiciones para asistencia técnica, intercambio de información, conciencia pública e investigación y monitoreo. Requiere que las partes informen sobre las medidas tomadas para implementar ciertas disposiciones. El Convenio será evaluado periódicamente para valorar su efectividad en el cumplimiento de su objetivo de proteger la salud humana y el medio ambiente de la contaminación por mercurio. |
| <p>Ártico</p> | <p>El Consejo del Ártico, en colaboración con el instituto noruego para la investigación del agua (NIVA), está trabajando en un proyecto para evaluar los riesgos de emisiones de mercurio al medio ambiente ártico. El proyecto incluye tres localidades seleccionadas de los estados miembros de ACAP (en Canadá, Noruega y Rusia) con posibles fuentes puntuales y no puntuales de entrada de mercurio al Océano Ártico. Estas localidades se elegirán de acuerdo con criterios de selección explícitos, incluido su potencial para representar varios otros sitios en el Ártico. Un resultado importante del proyecto será una lista priorizada de acciones e inversiones efectivas para la reducción de los riesgos de mercurio para las poblaciones y el medio ambiente del Ártico</p> |

| Acuerdos Internacionales | |
|---|--|
| Asia | <p>Cooperación bilateral</p> <p>Estados Unidos ha desarrollado programas de cooperación para fomentar la evaluación y las mejoras específicas del sector en varios países, incluidos Japón, China e Indonesia.</p> <p>La Red de Monitoreo de Mercurio de Asia y el Pacífico (APMMN) mide de manera cooperativa el mercurio en la precipitación, en una región donde las estimaciones de emisiones de mercurio son las más altas a nivel mundial, y los datos de medición disponibles son limitados.</p> <p>APMMN comenzó a operar en 2015 con tres sitios piloto en Tailandia, Indonesia y Vietnam. Desde entonces, la red se ha expandido. En 2018-19, los nuevos sitios más recientes comenzaron a operar en Filipinas, Sri Lanka y en Vietnam. Mediante la donación de equipos y capacitaciones técnicas de APMMN, estos países monitorean rutinariamente el mercurio en el agua de lluvia por primera vez.</p> |
| América latina | <p>Gestión de mercurio, almacenamiento y planificación de acciones de eliminación en Perú.</p> <p>E.E.U.U. y Perú son parte en el Convenio de Minamata, que incluye artículos específicos sobre: Artículo 10: almacenamiento de mercurio, Artículo 11: eliminación, Artículo 14: capacitación / asistencia técnica. Firmaron un Acuerdo de Cooperación Ambiental (ECA), en vigor en 2009. La actualización 2015-2018 del Programa de Trabajo de Cooperación Ambiental identifica el "Fortalecimiento Institucional y de Políticas para la Implementación y Cumplimiento Efectivo de las Leyes Ambientales". En 2017, la EPA brindó asistencia técnica al Ministerio de Medio Ambiente del Perú (MINAM) para la gestión, el almacenamiento y la eliminación de las existencias identificadas y los suministros de mercurio en el Perú. Continúa apoyando, a través del trabajo financiado por el Departamento de Estado de EE. UU. Además, la EPA está trabajando a través de la Salida de la Asociación Global de Mercurio de ONU Medio Ambiente para proporcionar experiencia técnica adicional al Gobierno del Perú y sus industrias, en apoyo de su implementación de la Convención de Minamata sobre Mercurio.</p> |
| Gestión localizada del mercurio y almacenamiento provisional en Colombia | <p>Colombia es signataria de la Convención de Minamata sobre Mercurio.</p> <p>De conformidad con el Acuerdo de Promoción Comercial (TPA) entre los Estados Unidos y Colombia, en vigor el 15 de mayo de 2012, ambas partes se comprometieron a hacer cumplir efectivamente sus propias leyes ambientales nacionales y adoptar, mantener e implementar leyes, reglamentos y demás medidas para cumplir con sus obligaciones bajo acuerdos ambientales multilaterales, como el Convenio de Minamata.</p> <p>Como parte de la cooperación bilateral de los Estados Unidos con Colombia bajo el TPA, la EPA participando en actividades de desarrollo de capacidades con Ministerios colombianos, a través de la Embajada. El soporte técnico se ha centrado en el tema de la gestión local y el almacenamiento provisional de mercurio de las operaciones de extracción de oro artesanal y en pequeña escala (ASGM). Los expertos de la EPA han compartido sus experiencias, capacitando a las autoridades locales en el uso de tecnologías para analizar el aire, el suelo y el agua con el fin de detectar la presencia de mercurio en las minas.</p> |

Tabla 7: Acuerdos internacionales relacionados con el tratamiento del mercurio.

5.2 Legislación Nacional

En el cuadro anexo (tabla 8), se expone un resumen de las normativas legales que aplican para la gestión de metales pesados.

| Leyes Nacionales | | |
|--|---------------|---|
| Constitución Nacional | Ley 24.430 | Artículo 41: Todos los habitantes gozan del derecho a un ambiente sano, equilibrado, apto para el desarrollo humano y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes sin comprometer las de las generaciones futuras; y tienen el deber de preservarlo. El daño ambiental generará prioritariamente la obligación de recomponer, según lo establezca la ley. |
| | | Corresponde a la Nación dictar las normas que contengan los presupuestos mínimos de protección, y a las provincias, las necesarias para complementarlas, sin que aquéllas alteren las jurisdicciones locales. |
| | | Artículo 43: Toda persona puede interponer acción expedita y rápida de amparo, siempre que no exista otro medio judicial más idóneo, contra todo acto u omisión de autoridades o de particulares, que en forma actual o inminente lesione, restrinja, altere o amenace, con arbitrariedad o ilegalidad manifiesta, derechos y garantías reconocidos por esta Constitución, un tratado o una ley. |
| Nuevo Código Civil y Comercial de la Nación | Ley 26.994 | Artículo 14: vela por los derechos individuales y de incidencia colectiva, reconociendo: a) derechos individuales; b) derechos de incidencia colectiva. La ley no ampara el uso abusivo de los derechos individuales cuando puede afectar el ambiente y a los derechos de incidencia colectiva en general. El artículo 241, establece que cualquiera sea la jurisdicción en que se ejerzan los derechos, debe respetarse la normativa sobre presupuestos mínimos que resulte aplicable. |
| | | Artículo 240: limita el ejercicio de los derechos individuales sobre los bienes, los cuales deben ser compatibles con los derechos de incidencia colectiva. |
| | | Artículo 241: cualquiera sea la jurisdicción en que se ejerzan los derechos, debe respetarse la normativa sobre presupuestos mínimos que resulte aplicable. |
| Ley general del ambiente | Ley 25.675/02 | Establece los presupuestos mínimos para el logro de una gestión sustentable y adecuada del ambiente, la preservación y protección de la diversidad biológica y la implementación del desarrollo sustentable. Principios. Seguro Ambiental y Fondo de Restauración. Daño Ambiental. Ratificación de acuerdos federales. |
| | | Artículo 30: Consagra a la acción de amparo como una herramienta rápida, expedita; para la cesación de actividades generadoras de daño ambiental colectivo. |

| Leyes Nacionales | | |
|--|------------|---|
| Presupuestos Mínimos: Régimen de libre acceso a la información pública ambiental. | Ley 25.831 | Establece el libre Acceso a la información, cuáles son los sujetos obligados, el procedimiento. Centralización y difusión. Sobre denegación de la información y plazos para la resolución de las solicitudes de información ambiental. Entiende por información ambiental toda aquella información en cualquier forma de expresión o soporte relacionada con el ambiente, los recursos naturales o culturales y el desarrollo sustentable. |
| Ley de Presupuestos Mínimos-residuos industriales y actividades de servicios- | Ley 25.612 | Establece los presupuestos mínimos de protección ambiental sobre la gestión integral de residuos de origen industrial y de actividades de servicio, que sean generados en todo el territorio nacional y derivados de procesos industriales o de actividades de servicios. |
| Convenio sobre la diversidad biológica | Ley 24.375 | Aprueba el Convenio sobre la Diversidad Biológica, adoptado y abierto a la firma en Río de Janeiro el 05.06.1992. El Artículo 14: del mismo establece la Evaluación del impacto y reducción al mínimo del impacto adverso, en su punto 1. Cada Parte Contratante, en la medida de lo posible y según proceda: a) Establecerá procedimientos apropiados por los que se exija la evaluación del impacto ambiental de sus proyectos propuestos que puedan tener efectos adversos importantes para la diversidad biológica. |
| Ley de Residuos Peligrosos | Ley 24.051 | La generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos quedan sujetos a las disposiciones de esta presente ley, cuando se trata de residuos generados o ubicados en lugares sometidos a jurisdicción nacional o, aunque ubicados en territorio de una provincia estuvieren destinados al transporte fuera de ella, o cuando, a criterio de la autoridad de aplicación, dichos residuos pudieren afectar a las personas o el ambiente más allá de la frontera de la provincia en que se hubiesen generado, o cuando las medidas higiénicas o de seguridad que a su respecto fuere conveniente disponer, tuvieren una repercusión económica sensible tal, que tornare aconsejable uniformarlas en todo el territorio de la Nación, a fin de garantizar le efectiva competencia de las empresas que debieran soportar la carga de dichas medidas. |
| Ley Convenio de Minamata sobre el mercurio | Ley 27.356 | ARTÍCULO 1º.- Apruébese el Convenio de Minamata sobre el Mercurio, suscripto en la ciudad de Kumamoto —Japón— el 10 de octubre de 2013, que consta de treinta y cinco (35) artículos y cinco (5) anexos, cuyas copias autenticadas en idiomas español e inglés, forman parte de la presente ley. (http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/270000-274999/274800/ley27356.pdf). |

| Leyes Nacionales | | |
|---|------------|---|
| Resolución | 71/2019 | Proteger la salud humana y el medio ambiente de las emisiones y liberaciones antropogénicas de mercurio y compuestos de mercurio. Regula en Art. 3º las fuentes de suministro y el comercio de mercurio, y el comercio entre países parte y no parte del Convenio. Comercio entre países parte, prohíbe la importación de mercurio a excepción de que el mismo se utilice para un uso permitido en los términos del artículo 2º, inciso k) del Convenio, o para un almacenamiento temporal ambientalmente racional conforme artículo 10; y que, asimismo, la parte importadora haya otorgado el consentimiento por escrito. En caso de que el exportador no sea parte, el Convenio prohíbe la importación de mercurio a excepción que el exportador certifique que el mercurio no procede de la minería primaria de mercurio o de una planta de cloro-álcali desmantelada; y que, asimismo, la parte importadora haya comunicado su consentimiento por escrito. |
| Ley de energía portátil | Ley 26.184 | Establece en su Art 1º, la prohibición en todo el territorio de la Nación, de la fabricación, ensamblado e importación de pilas y baterías primarias, con forma cilíndrica o de prisma, comunes de Zinc Carbón (Zn/C) y alcalinas de manganeso (Zn/MnO ₂) cuyo contenido supere el 0,0005% en peso de mercurio. |
| | Ley 26.473 | Prohíbe la importación y la comercialización de lámparas incandescentes. |
| Resolución Ministerios de Salud | 139/2009 | Minimización de la exposición y reemplazo del mercurio del sector salud; mediante la cual se instruyó a todos los hospitales y centros de salud del país para que, a partir de los nuevos procedimientos de compra de insumos, los esfigmomanómetros y termómetros clínicos se adquirieran libres de mercurio. |
| Resolución Ministerios de Salud | 274/2010 | Prohibió la producción, importación, comercialización o cesión gratuita de esfigmomanómetros de columna de mercurio para la evaluación de la tensión arterial destinados al público en general, a la atención médica y veterinaria. |
| ANMAT | 6433/2015 | Según orden 221, el mercurio y sus compuestos se encuentra prohibido como ingrediente cosmético en todos los productos excepto como agente conservante de la formulación en productos para el área de los ojos, en concentraciones máximas del 0,007%, Disposición ANMAT N.º 2035/2012 orden 15 y 16. |
| SENASA | 532/11 | Prohibió la elaboración, importación, exportación, fraccionamiento, comercialización y uso de las sustancias activas entre las que se incluye el cloruro de mercurio, como así también de los productos fitosanitarios formulados en base a éstas, para uso agropecuario, en todo el territorio de la República Argentina. Asimismo, mediante Resolución SAGPyA N.º 750/2000 de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos de la Nación se prohibió el plaguicida Fenilacetato de mercurio. |
| Resolución (Secretaría de Gob. De Ambiente y Desarrollo Sustentable) | 75/2019 | Prohíbese a partir del 1º de enero de 2020, la fabricación, la importación y la exportación de los productos con mercurio añadido detallados en el Anexo I (IF-2019-07915757-APN-DSYPQ#SGP), a los efectos de dar cumplimiento al CONVENIO DE MINAMATA SOBRE EL MERCURIO. |

El proyecto PNUD ARG/18/G25 “Evaluación inicial de las capacidades nacionales para la implementación del Convenio de Minamata en Argentina” (o MIA, por sus siglas en inglés), fue implementado entre febrero de 2018 y julio de 2019 y tuvo como objetivo realizar una evaluación del estado real del manejo del mercurio en Argentina a fin de determinar las medidas a adoptar en materia de regulación, política y estrategia ambiental que permitieran al país cumplir con las previsiones del Convenio de Minamata sobre el mercurio.

5.3 Legislación Provincial

En la tabla 9, se describen las leyes provinciales relacionadas a la gestión del cuidado del ambiente.

| Leyes Provinciales | | |
|--|-------------|---|
| Constitución Provincial | Capítulo VI | <p>Capítulo VI “Medio Ambiente”. Toda persona tiene derecho a un medio ambiente sano que asegure la dignidad de su vida y su bienestar y el deber de su conservación en defensa del interés común. La legislación está destinada a prevenir y controlar los factores de deterioro ambiental, impone las sanciones y exige la reparación de los daños.</p> <ul style="list-style-type: none"> • No dañar el ambiente (Arts. 109 y 111). • Obligación de prevenir / Reparar daño ambiental (Art. 109). • No introducir, transportar ni depositar residuos de origen extra provincial radioactivos, tóxicos, peligrosos o susceptibles de serlo (Art. 110). |
| Código Ambiental de la Provincia de Chubut- | Ley XI N°35 | <p>Vela por la preservación, conservación, defensa y mejoramiento del ambiente de la provincia de Chubut, establece principios básicos del desarrollo sustentable y propiciando las acciones a los fines de asegurar la dinámica de los ecosistemas existentes, la óptima calidad del ambiente, el sostenimiento de la diversidad biológica y los recursos escénicos para sus habitantes y las generaciones futuras. No está reglamentada. (provisoriamente se adoptan estándares fijados en los Dec. 2099/77 y Dec. 1402/83)</p> <p>Título II -De la Protección de las aguas y del aire Título III –De los vertidos al mar. Título V- Gestión ambiental de la actividad petrolera.</p> <p>Mediante esta ley la provincia adhiere a la Ley Nacional 24051 de Residuos Peligrosos.</p> |
| Decreto | 1675/93 | <p>Residuos Peligrosos - Reglamenta las disposiciones de la Ley 3742, que fue reemplazada por la Ley XI 35 (de adhesión a la Ley Nacional 24051) Crea "Registro Provincial de Generadores y Operadores de Sustancias peligrosas"</p> <ul style="list-style-type: none"> • Los Generadores y Operadores de Residuos Peligrosos deben inscribirse en el Registro Provincial de Generadores y Operadores de Sustancias Peligrosas, obtener y renovar el Certificado Ambiental en forma anual. • se aplicará también a aquellos residuos peligrosos que pudieren considerarse insumos para otros procesos industriales. • Pago de la tasa anual • contratación de operadores debidamente autorizados • documentación de las operaciones de residuos peligrosos a través de los correspondientes registros internos, manifiestos y certificados de tratamiento y disposición final. |

5.4 Legislación Municipal

| Legislación Municipal | |
|---------------------------------|---|
| Carta Orgánica Municipal | <p>Preámbulo: Promover el cuidado del medio ambiente y una mejor calidad de vida, favoreciendo el desarrollo de la personalidad física, moral y espiritual de todos los habitantes, afianzando la convivencia y la participación.</p> <p>Artículo 14. Los vecinos gozan de los siguientes derechos conforme a las ordenanzas que reglamenten su ejercicio, a saber: 1. A la educación, la cultura, la salud, la promoción social, al ambiente sano, al desarrollo sustentable, la práctica deportiva y recreación...</p> <p>Artículo 16. Los vecinos tienen los siguientes deberes: 1. Cumplir con los preceptos de esta Carta Orgánica y las normas que en su consecuencia se dicten. 2. Respetar y defender la Ciudad. 7. Preservar el ambiente, evitar su contaminación, participar en la defensa ecológica de la Ciudad y reparar los daños causados.</p> <p>Artículo 31. El Municipio procura para los vecinos un ambiente sano y equilibrado que asegure la satisfacción de las necesidades presentes, sin comprometer las de generaciones futuras. Instrumenta un proceso de ordenamiento territorial y ambiental participativo y permanente que propende a: 1. Proteger el ecosistema humano, natural y biológico, y en especial el aire, el agua, el suelo y el subsuelo; eliminar o evitar todos los elementos contaminantes no aceptables que puedan afectarlo. El daño ambiental genera prioritariamente la obligación de recomponer según lo establezca la legislación. 2. Efectuar la evaluación del impacto ambiental y social de proyectos públicos y privados de envergadura. En caso de obras que afecten el ambiente, las normas deben poner límites temporales para su solución. Así mismo se deben crear órganos de control municipal y prever la realización de audiencias públicas. 5. Incluir en los planes de estudios la educación ambiental.</p> <p>Artículo 73. Corresponde al Concejo Deliberante: 24. Dictar los siguientes códigos: - Del Ambiente</p> |
| Ordenanza N° 8095/04. | Preservación, conservación, defensa, y mejoramiento del ambiente en la ciudad de Comodoro Rivadavia |
| Ordenanza N° 7283. | Generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de Residuos peligrosos |

Tabla 10: Ordenanzas municipales de Comodoro Rivadavia.

Análisis normativo e institucional

Argentina cuenta con regulaciones aisladas sobre distintos aspectos del mercurio y su afectación a la salud y al ambiente, el mayor desafío es propiciar una actividad regulatoria que aborde la temática de una manera integral, es necesario consensuar con diversas jurisdicciones los estándares mínimos de protección o “presupuestos mínimos”.

Nuestro país ha conformado una Mesa Interministerial de Sustancias y Productos Químicos en el marco de la Secretaría de Control y Monitoreo Ambiental con el fin de avanzar en la clarificación de procedimientos, la validación de proyectos normativos y la recopilación de información relacionada con los Convenios internacionales de químicos en general.

A comienzos del año 2018 se ha formado la Mesa Académica y la Mesa con organizaciones de la Sociedad Civil de Sustancias y Productos Químicos, ambos espacios para abordar temas de gestión de químicos en general y en particular temas relativos a la gestión del mercurio.

Queda pendiente:

- Designar, a través de una norma, a la Secretaría de Gobierno de Ambiente y Desarrollo Sustentable como autoridad de aplicación de los Convenios de Minamata y Róterdam, con expresas competencias para regular medidas tendientes a identificar las existencias y las fuentes de suministro y a controlar la importación y exportación de mercurio.
- Dictar una norma sobre la prohibición de la producción, importación y exportación de los productos con mercurio añadido y sobre la reducción del uso de amalgamas dentales hasta lograr su erradicación.
- Sancionar una ley de presupuestos mínimos en los términos del artículo 41 de la Constitución nacional, en la cual se establezcan las normas técnicas y niveles guía observables en materia de emisiones atmosféricas.
- Dictar una ley de presupuestos mínimos, con validez en todo el territorio nacional, que establezca los estándares a ser considerados en materia de residuos peligrosos, entre los cuales sean regulados los desechos de y con mercurio.
- Reglamentar la Ley de Gestión Ambiental de Aguas, de manera que sea factible contar a nivel nacional con presupuestos mínimos acerca de los valores admisibles para el vertido de efluentes a los cuerpos de agua, debido a que el decreto que reglamenta la Ley de Residuos Peligrosos es una norma de adhesión, no de presupuestos mínimos.
- Abordar la necesidad de crear un registro actualizado y completo de sitios contaminados con mercurio.
- Realizar campañas masivas de comunicación para sensibilizar al público en general sobre los efectos que tienen el mercurio y sus compuestos para la salud y en el ambiente.
- Incorporación de resultados de monitoreos de mercurio en la Red Federal de Monitoreo Ambiental (RedFEMA).
- Incorporación de herramientas para contribuir a la trazabilidad de desechos de mercurio en el Sistema Integral de Gestión de la Información que se encuentra en desarrollo en el marco de la RedFEMA.
- Propuesta de incorporación de un capítulo sobre mercurio en el marco de la Red Nacional de Laboratorios Ambientales coordinada por la Secretaría de Control y Monitoreo Ambiental.

6. Metodologías analíticas

Mencionamos a continuación las normas nacionales e internacionalmente aceptadas para la toma de muestra y procesamiento de petróleo, como es el caso de la Resolución S.E N°785/2005, las mismas se emplean en casos de control de pérdidas de tanques Aéreos de Almacenamiento de hidrocarburos, se refieren a la contaminación propia del petróleo, sin tener en cuenta la posible presencia de metales pesados, entre ellos el mercurio.

- ASTM D4448 01: Standard Guide for Sampling Groundwater Monitoring Wells.
- ASTM E1527 00: Standard Practice for Site Assessmentns: Phase I Enviromental Site Assessment Process.
- ASTM E1689 95: Standard Guide for Developing Site Models for Contaminates Sites.
- ASTM D5730 04: Standard Guide for Site Characterization for Enviromental Purposes Whit Emphasis on Soil, Rock, The Vadose Zone and Ground Water.
- ASTM D6235 04: Standard Practice for Expedited Site Characterization of Vadose Zone and Grownd Water Contamination of Hazardous Waste Contaminated Site.
- ASTM D4547 03: Standard Guide for Sampling Waste and Soils for Volatile Organics Compounds.
- ASTM D4687 95: Standard Guide for General Planning of Waste Sampling.
- ASTM E1903 97: Standad Practice for Enviromental Site Assesmental: PHASE II Enviromental Site Assessment Process.

Dentro de las normas generadas por ASTM International (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales); mencionamos a continuación las que directamente se relacionan con el muestreo y análisis de mercurio.

- ASTM-D4175 Terminology Relating to Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants (La terminología, en su mayoría definiciones, es exclusiva del petróleo, los productos derivados del mismo, los lubricantes y ciertos productos de biomasa y síntesis química).
- ASTM-D7482-17 (da un detalle de como tomar las muestras, precauciones específicas para el caso de los líquidos)
- ASTM-D7622-20 Test Method for Total Mercury in Crude Oil Using Combustion and Direct Cold Vapor Atomic Absorption Method with Zeeman Background Correction (Método para mercurio total en petróleo crudo usando combustión y método de absorción atómica de vapor frío directo con corrección de fondo Zeeman)
- ASTM-D7623-20 Test Method for Total Mercury in crude Oil Using Combustion-Gold Amalgamation and Cold Vapor Atomic Absorption Method (Método para mercurio total en el petróleo crudo mediante el método de fusión por fusión de oro y absorción atómica de vapor frío)

En la toma de muestra de hidrocarburos líquidos, incluidos petróleo crudo, condensados, productos intermedios de procesos de refinería y productos refinados, se sugiere la aplicación de la norma ASTM D7482-17, debido a que se espera que las muestras contengan concentraciones de mercurio desde 10^{-9} ppb a 10^{-6} ppm.

El procedimiento es apto para muestras estabilizadas que permanecen 100% líquidas en condiciones ambientales, para las muestras que en la despresurización pierden hidrocarburos de bajo peso molecular, es importante tener en cuenta que el mercurio elemental puede perderse durante el proceso

por lo que esta práctica no está destinada a su uso con muestras licuadas, para las cuales son necesarios recipientes especiales.

No está destinada a utilizarse cuando se muestrean sistemas acuosos en los que las concentraciones de mercurio suelen estar en el intervalo de 10^{-12} ppt, para esos casos se sugiere el uso de técnicas de muestreo del Método 1669 de la EPA.

Para la determinación de mercurio en petróleo crudo, se encuentran disponibles dos métodos (D7622 y D7623), basados en la técnica de absorción atómica de vapor frío. Esta práctica se desarrolló para muestrear corrientes donde la especiación de mercurio es predominantemente Hg^0 , presente como una mezcla de átomos de Hg^0 disueltos, Hg^0 adsorbido en partículas (por ejemplo, finos minerales y Fe_2O_3) y gotas suspendidas de mercurio metálico.

La presencia de gotas suspendidas de mercurio metálico (a menudo llamado mercurio "coloidal", ya que el tamaño de la gota puede ser muy pequeño) puede hacer que la obtención de una muestra representativa sea difícil, por ejemplo, el muestreo no isocinético del líquido puede resultar en una recolección excesiva o insuficiente de gotitas suspendidas y una recolección de mercurio que se ha acumulado en gotas y charcos densos más grandes en el fondo de la tubería y en los grifos de muestreo.

Al mismo tiempo, la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) tiene métodos, que son procedimientos aprobados para medir la presencia y concentración de contaminantes físicos y químicos, en el caso del mercurio:

- EPA Method 7470 A Mercury in liquid waste (MANUAL COLD-VAPOR TECHNIQUE) para determinación de la concentración de mercurio en extractos acuosos de desechos y aguas subterráneas.
- EPA Method 7471 para residuos sólidos tipo fango.
- EPA Method 1669 Sampling Ambient Water for Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels; (muestreo de agua ambiental para oligoelementos en los niveles de los criterios de calidad del agua de la EPA), no está diseñado para la determinación de metales en concentraciones normalmente encontradas en descargas tratadas y no tratadas de instalaciones industriales.

6.1 Lineamientos para toma de muestra con el fin de cuantificar mercurio:

Muestras para petróleo e hidrocarburo en general: usar contenedores de vidrio, borosilicato de alta calidad con tapas plásticas con cierre de teflón o similar. Lavarlos con ácido nítrico al 10% seguido de enjuagues con agua desmineralizada o viales prelavados para análisis de orgánicos volátiles. Dejar correr el líquido de manera de desplazar todo el volumen de la línea, si la muestra se toma de algún equipo de proceso de la planta asegurarse que la temperatura de la muestra sea la del petróleo almacenado. Llenar el recipiente dejando el mínimo espacio de vapor, no enjuagar con el hidrocarburo ni sobrellenar. No transferir las muestras a otros contenedores. Analizar antes de las 48 horas.

Muestras de gas licuado de petróleo: recipientes con recubrimiento de teflón de 150 cm^3 . Lavarlos con acetona seguido por enjuagues con agua desmineralizada, secar en estufa para remover el mercurio residual. Usarlos solo para determinación de mercurio

Muestras acuosas: botellas de 125 ml a 1.000 ml con tapas recubiertas de teflón o similar, emplear el método EPA 1631 y EPA 1669 para muestreo.

La preparación de la muestra, el rendimiento, la solidez y la facilidad de operación juegan un papel importante en la evaluación de la técnica a emplear.

El análisis de especiación de mercurio implica tres pasos:

- 1) extracción de mercurio de la matriz,
- 2) separación de diferentes especies de mercurio y,
- 3) detección.

La cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) y la cromatografía de gases (GC) son las técnicas de separación más utilizadas para el análisis de especiación de mercurio. En muestras ambientales con baja concentración de este analito se puede acoplar GC con métodos de pre-concentración altamente efectivos, como purga y trampa, que pueden mejorar significativamente la sensibilidad y hacen de GC la primera opción para analizar concentraciones ultra bajas de especies de mercurio en muestras ambientales.

Una tercera técnica, la electroforesis capilar (CE), es una herramienta complementaria para GC y HPLC, especialmente en el estudio de la interacción de mercurio alquilado con biomoléculas (Trumpler et al, 2009).

Varios detectores específicos de elementos, como:

- la espectrometría de absorción atómica (AAS),
- la espectrometría de masa plasmática acoplada inductivamente (ICP-MS),
- la espectrometría de fluorescencia atómica (AFS) y
- la espectrometría de emisión atómica (AES),

se han acoplado en línea al GC, HPLC o CE para análisis de especiación de mercurio.

| | Ventajas | Limitaciones | Límite de detección |
|---|---|---|------------------------|
| AAS de llama | <ul style="list-style-type: none"> • Posible reducción del tiempo de análisis • Buena precisión • Facilidad de uso • Bajo costo | <ul style="list-style-type: none"> • Sensibilidad • Rango dinámico • Requiere gases inflamables • Necesita supervisión debido a los gases inflamables • Pocos sólidos disueltos | 100's ppb |
| AAS de cámara de grafito | <ul style="list-style-type: none"> • Alta sensibilidad debido a que los átomos libres permanecen más tiempo en el paso de luz • Volumen de muestra reducido • Posible análisis de ultra trazas • Funciona sin supervisión, aún durante 24 h | <ul style="list-style-type: none"> • Muy lento • Se analizan menos elementos • Menor precisión • + interferencias químicas vs AA de llama) • Requiere experiencia • Se necesita a menudo añadir y calibrar con patrones vs con AA de llama) • Consumibles caros (tubos de grafito) | 10's – 100's ppt |
| Técnica de vapor frío (específico Mercurio) | <ul style="list-style-type: none"> • Elimina interferencias de la matriz • Buena sensibilidad debido al 100% de eficacia de muestreo • Buena precisión • Más rápido que AA de cámara de grafito | <ul style="list-style-type: none"> • Limitado solo al mercurio • El mercurio debe estabilizarse en la solución | 0,0002mg/l (EPA7470 A) |
| ICP-MS (Espectroscopia de masas por plasma acoplado inductivamente) | <ul style="list-style-type: none"> • Más sensible • Análisis de varios elementos • Información isotópica (análisis de IR, ID) • Amplio rango dinámico • Tolera matrices complejas | <ul style="list-style-type: none"> • Menos tolerancia de matriz que el ICP-OES • Más cara (costes de adquisición y funcionamiento) • Sujeto a interferencias isobáricas | < ppt |

Tabla 11: Ventajas y limitaciones de las técnicas de detección de mercurio.

Además de su uso común como analizador independiente de metales, el ICP-MS se utiliza cada vez más como detector para un rango de métodos de separación cromatográfica:

- Electroforesis capilar (CE)
- Fraccionamiento de flujo-campo (FFF)
- Cromatografía iónica (IC)
- Cromatografía de líquidos (HPLC)
- Cromatografía de gases (GC)

En esta configuración, la técnica inicial separa las especies diferentes (en el tiempo) y el ICP-MS funciona como un detector selectivo de masas para medir los elementos asociados con los compuestos de interés a medida que eluyen del cromatógrafo.

6.2 Extracción de especies de mercurio de la matriz

a) *Lixiviación ácida* (p. Ej., HCl concentrado)

b) *Lixiviación alcalina* (p. Ej., KOH en metanol) se encuentran entre los métodos más empleados para la extracción de especies de mercurio del suelo, sedimentos y muestras biológicas.

c) *Lixiviación suave*, se emplean: Mercaptoetanol, L-cisteína o Tiourea, como reactivo de complejación para extraer especies de mercurio de muestras biológicas, que incluyen pelo, pescado, mejillón, hígado bovino, sangre, zooplancton, arroz y harina.

La virtud de la lixiviación con reactivos de tiol es que la solución extraída puede inyectarse directamente en la columna de HPLC sin necesidad de ajustar el pH (Wang et al., 2007).

El microondas y el ultrasonido se utilizan para acelerar el procedimiento de lixiviación sólido-líquido, reduciendo el tiempo de preparación de la muestra, el consumo de solventes y mejorando la eficacia (Río-Segade & Bendicho, 1999).

Las muestras acuosas pueden ser inyectadas directamente en el HPLC o CE sin necesidad de lixiviación o derivatización.

Para la GC, el mercurio iónico debe convertirse en especies de mercurio no polar mediante derivatización precolumna. Después de lixiviar las especies de mercurio de la matriz de la muestra, se requieren estrategias de limpieza, preconcentración y derivatización antes de la separación por GC, HPLC o CE.

6.3 Análisis de especiación

Métodos cromatográficos: cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida (HPLC) y electroforesis capilar (EC).

Métodos no cromatográficos basados en las propiedades químicas y físicas de diferentes especies de mercurio.

6.3.1 Aplicación de técnicas de GC en detección de mercurio

La inyección de mercurio iónico puede provocar la pérdida de la eficiencia de la columna, y daño del detector, se deben convertir en especies no polares por derivatización (generación de hidruros, etilación, propilación, fenilación y derivatización de Grignard previo a la inyección. En muestras con

valores tan bajos como partes por billón (ppb), es necesario preconcentrarlas, los métodos más comúnmente usados son:

- a) extracción con solvente (SE),
- b) microextracción en fase sólida (SPME),
- c) extracción con sorbente de barra de agitación (SBSE),
- d) microextracción de una sola gota (SDME),
- e) purga y trampa.

Entre estas técnicas de pre-concentración, la purga y la trampa, es la más efectiva y utilizada con un factor de enriquecimiento casi infinito.

La especiación de compuestos de organomercuriales se realiza con mayor frecuencia mediante GC con columnas empaquetadas y capilares, acopladas a varios detectores, como espectrometría de masas (MS), AAS, AFS, CV-AFS, ICP-MS, espectroscopía de emisión atómica de plasma inducida por microondas con excelente sensibilidad y selectividad (Sánchez-Rodas et al., 2010).

| TECNICA | LIM. ABSOLUTOS DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN |
|--|--|
| Espectrometría de masas (GC-MS) | 1-4 pg |
| IPC-MS (GC-ICP-MS) | 0,05-0,21 pg |
| Pirólisis de fluorescencia atómica (GC-pyro-AFS) | 2-6 pg |

El principal método de extracción es la asistida por microondas debido a la velocidad, eficiencia y escasa ocurrencia de reacciones de metilación y demetilación.

Para la derivatización de las especies de mercurio, los agentes alquilantes como el tetrapropilborato de sodio (NaBPr_4) y el tetraetilborato de sodio (NaBEt_4) son los más usados porque ocurren en medio acuoso, el medio natural de la mayoría de las muestras biológicas, esta derivatización elimina los pasos de extracción con solventes que se necesitan con los reactivos de Grignard.

Los desarrollos en los procedimientos de dilución de isótopos específicos de la especie (es decir, añadir a las muestras especies enriquecidas isotópicamente con técnicas GC-MS y GC-ICP-MS ha mejorado la calidad y precisión de los datos.

6.3.2 Aplicación de HPLC en detección de mercurio

Es una técnica más simple ya que no necesita derivatizar la muestra para introducirlo al equipo y junto con las técnicas de espectrometría atómica permite la determinación de especies de mercurio a niveles por debajo de ppb, este método puede usarse para determinar directamente las especies de mercurio en muestras biológicas sin pre-concentración.

Un método de extracción suave se puede realizar mediante lixiviación ácida o extracción enzimática, con opción de aplicar ultrasonido (Guzmán-Mar et al., 2011) o energía de microondas para ayudar en el procedimiento.

Los métodos de pre-concentración para la determinación de mercurio incluyen: (SPE) extracción en fase sólida (Margetínová et al., 2008), extracción de punto de nube (CPE), microextracción líquido-líquido-líquido a base de fibras huecas (HF-LLLME), y SDME. La pre-concentración en una microcolumna adecuada antes de la separación por HPLC acoplada a la detección de ICP-MS o CV-AAS, o el uso de micro-HPLC acoplado a través de un micronebulizador a ICP-MS, logra límites de detección en el rango de ng /l.

La ventaja de MS e ICP-MS es su capacidad de múltiples elementos y múltiples isótopos, mientras que CV-AAS y CV-AFS tienen la ventaja de ser operaciones relativamente económicas y sencillas (Vanhaecke F., & Moens L., 2004).

6.3.3. Aplicación de MC-ICP-MS en detección de mercurio

A lo largo de los años, modificaciones en los instrumentos han conducido a una mejora significativa en la precisión de la relación de isótopos que se puede lograr con espectrómetros de masas ICP de colector único (hasta 0,05% RSD o ligeramente mejor). A diferencia de los instrumentos de colector único, con los que las señales del analito se controlan secuencialmente, los instrumentos MC-ICP-MS (Barnes, 1993), pueden controlar la intensidad de varios haces de iones simultáneamente, como resultado de lo cual las variaciones a corto plazo en la intensidad de la señal están afectando a todos los isótopos en la misma medida, de modo que estos no causan (prácticamente) ningún efecto perjudicial sobre la precisión de la relación de isótopos. De esta manera, con los instrumentos de MC más recientes, se pueden obtener precisiones de relación de isótopos de hasta 0,002% SD, lo que permite MC-ICP-MS ser empleado para una variedad de aplicaciones, por ejemplo: geoquímica, arqueología, forense y estudios biológicos y ambientales.

Bajo condiciones analíticas óptimas e incluyendo la separación completa de mercurio de la matriz de muestra, la precisión analítica es de $\pm 0,08\%$ (2 SD) para $\delta^{202}\text{Hg}$ y $\pm 0,05\%$ (2 SD) para ^{199}Hg (Blum & Bergquist, 2007).

Esquema de funcionamiento MC-ICP-MS:

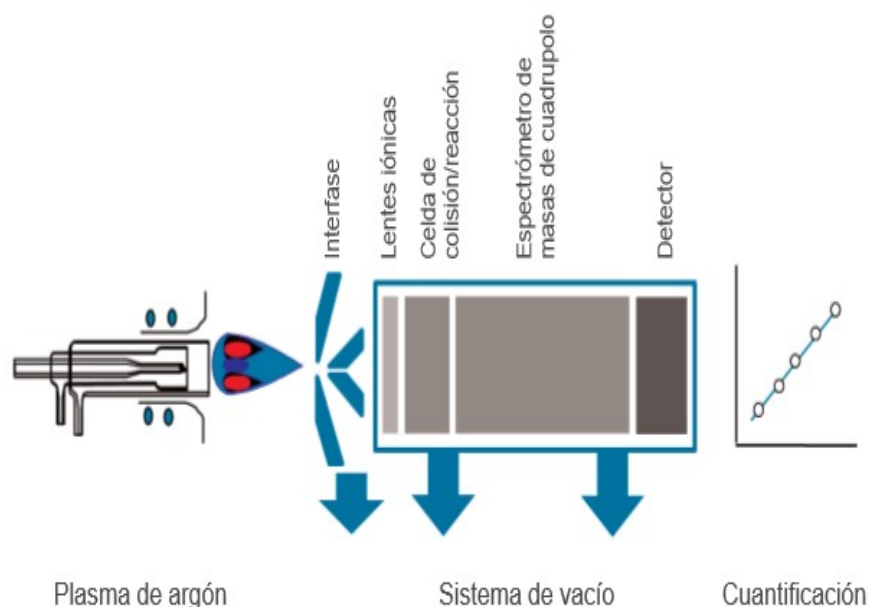


Figura N° 18: Diagrama esquemático simplificado de los componentes principales de un sistema ICP-MS de cuadrupolo. Fuente: Agilent_Spectroscopy_Hardware_ES



Figura N° 19: Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente, esquema: como el modo de celda de colisión con helio elimina la interferencia espectral.

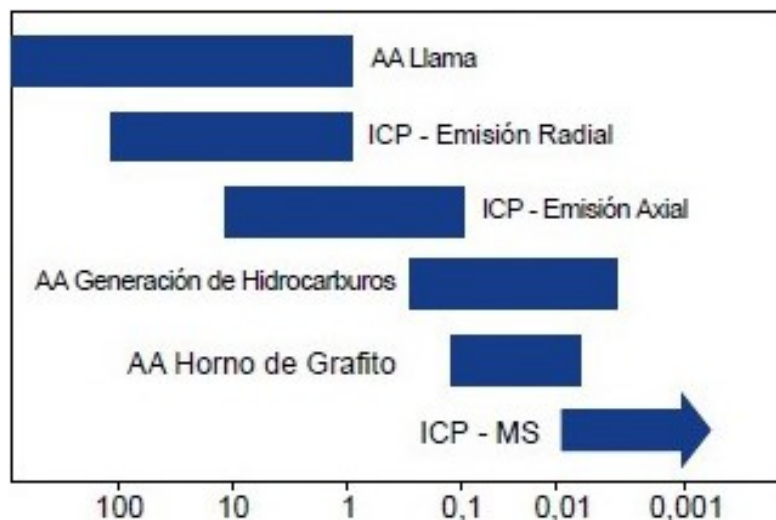


Figura N° 20: Rangos aproximados de los límites de detección en µg/l, para determinación y especiación de metales en aguas y suelos (Díaz Zamora, R., 2017).

7. Metodologías de Tratamiento/Tecnologías para mitigar el impacto.

Los recursos de la tierra son la base de la supervivencia y el desarrollo de las especies, por ende, el tratamiento de efluentes industriales tiene como fin reducir la carga contaminante que se libera al cuerpo receptor: aire, suelo y agua; como el mercurio es un elemento químico es imposible su destrucción, no obstante, es posible cambiar su comportamiento fisicoquímico, ya sea modificando su estado de oxidación o controlando su movilidad.

Un aspecto fundamental entre los pasos para mitigar el impacto ambiental es la reducción de la cantidad y la intensidad de los residuos, a través de:

- la organización,
- el control de los procesos,
- la recuperación de sustancias químicas utilizadas y,
- la sustitución de productos químicos, por procesos mecánicos de remoción.

Debido a la cantidad de interferentes que presenta el petróleo, los sistemas de eliminación de mercurio no son muy adecuados, además, estos sistemas son grandes y pesados, lo que impide su uso en tratamiento primario (deshidratación) sobre todo en altamar (Wilhelm, 1999).

Los sistemas de eliminación de mercurio suelen estar ubicados en las instalaciones de procesamiento de gas que producen las materias primas para las plantas de fabricación de productos químicos posteriores.

Hay varios procesos comerciales que consisten en un sustrato inerte (soporte), sobre el cual se une química o físicamente un compuesto que reacciona para formar un compuesto de mercurio estable que es retenido por el lecho sorbente.

A continuación, enumeraremos algunos procedimientos:

7.1 Precipitación química

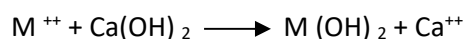
Esta técnica se emplea para remover compuestos metálicos de los efluentes industriales acuosos, no para petróleo o gas.

Como precipitantes se pueden usar: el hidróxido de sodio (NaOH), cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), sulfuros, sulfato ferroso y ácido.

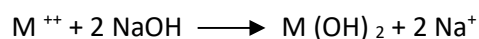
La precipitación con hidróxido es efectiva para la remoción de metales, tales como cromo, cobre y mercurio. La precipitación con sulfuros remueve principalmente mercurio.

El medio de precipitación química usado con mayor frecuencia es la precipitación con hidróxido que usa cal o soda cáustica, debido a su bajo costo. Su desventaja consiste en que debe ser apagada, aguada y mezclada y puede obstruir las líneas del sistema de alimentación, además de producir un mayor volumen de lodo.

Mecanismo de reacción para la precipitación con cal de un metal bivalente:



El mecanismo de reacción para la precipitación con soda cáustica de un metal bivalente:



Otro factor importante del diseño de la precipitación es el pH. Los hidróxidos metálicos son anfóteros, es decir, pueden reaccionar químicamente como ácidos o bases. Por ello, cada metal tiene un pH óptimo para la precipitación que corresponde a su punto de solubilidad mínima.

Para este proceso también se puede emplear sulfuro de hidrogeno o sales de azufre (sulfuro de sodio), según la siguiente reacción:



Un aspecto fundamental que considerar es el tiempo de retención, para lograr una precipitación adecuada de los compuestos metálicos disueltos; desde menos de una hora hasta varios días.

La precipitación química es un proceso de dos etapas que se realiza a través de operaciones discontinuas, como lo muestra la figura N°21, donde las aguas residuales se mezclan por medios mecánicos con mezcladores o recirculación para el tratamiento químico en un tanque. Luego, las aguas residuales experimentan un proceso de separación, como la clarificación o filtración, donde los metales precipitados se remueven de la solución. Algunas veces, en un sistema de clarificación, se agrega un coagulante/floculante para facilitar el proceso de sedimentación.

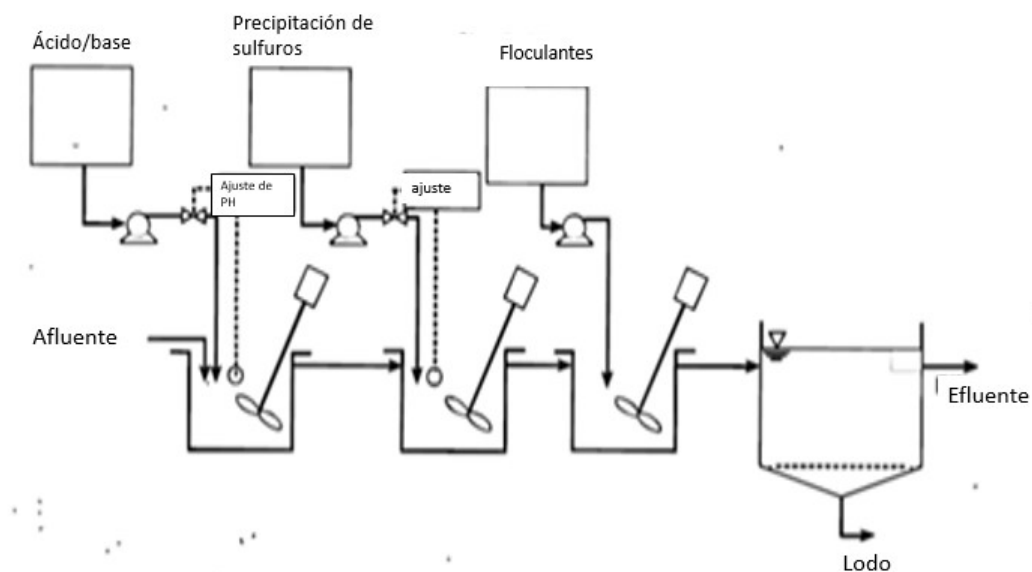


Figura N° 21: Esquema de precipitación de mercurio con sulfuros.
Fuente: Subirachs Sánchez, G. (2013).

Esta tecnología se usa ampliamente, con eficiencias de remoción superiores a 99% y generalmente remueve contaminantes metálicos hasta niveles de $1\mu\text{g/L}$ o menos.

La principal desventaja es la generación de barros con alta concentraciones de mercurio (metales pesados) que pueden resolubilizarse dependiendo las condiciones del relleno sanitario.

7.2 Técnicas de Adsorción

Una de las técnicas más efectivas para remover el mercurio del petróleo y gas natural son los lechos adsorbentes, los sustratos están diseñados para adsorber selectivamente compuestos de mercurio, pero no reaccionan con ellos directamente. Para una eliminación eficiente, la capacidad de adsorción del soporte es de igual importancia que la naturaleza reactiva del compuesto eliminador de mercurio.

Un lecho adsorbente es la unión entre un sustrato soporte (zeolita, carbón activado, alúmina) y un reactante (sulfuro, sulfuro de metal, yoduro), es importante controlar el tamaño del poro del sustrato que actúa como soporte para evitar la adsorción de hidrocarburos de alto peso molecular.

Cuando el mercurio o sus compuestos se adsorben físicamente sobre el lecho soporte forman complejos (HgS , HgI_2 , amalgamas) químicamente inertes.

Los sistemas de tratamiento en fase gaseosa consisten principalmente en carbono impregnado con azufre, sulfuro metálico sobre carbono o alúmina y un tamiz molecular regenerativo (zeolita) sobre el que se une un metal que se amalgama con mercurio. En un sistema de tratamiento de gas que utiliza carbón activado impregnado de azufre, el mercurio (Hg^0) se adsorbe físicamente y luego reacciona para formar sulfuro de mercurio no volátil, es una reacción redox en la que el mercurio se oxida y el azufre se reduce. Debido a que la cantidad porcentual de mercurio orgánico en el gas suele ser muy baja, la eficiencia para reaccionar con el mercurio orgánico es menos crítica. El azufre es soluble en hidrocarburos líquidos y se pierde con ellos, lo que lo vuelve ineficaz. Los sorbentes de azufre / carbono son relativamente menos efectivos para tratar gases pesados donde es posible cierta condensación de líquido.

Los sistemas de sulfuro metálico (MS) para gas son más adecuados para combustibles húmedos o aquellos en los que se produce arrastre de hidrocarburos o condensación, si tiene un soporte de alúmina (Al_2O_3), el mercurio reacciona directamente con el sulfuro metálico, la adsorción sobre el sustrato de alúmina se favorece menos cinéticamente que para el carbono y no es necesaria para que se produzca la reacción (Wilhem, 2001).

Los sorbentes Mol-tamices que contienen metales (plata) capturan selectivamente el mercurio mediante un proceso de amalgama, cumpliendo una doble función, deshidratar y eliminar el mercurio. El mercurio se libera como vapor de mercurio al calentarlo en el ciclo de regeneración. El gas de regeneración en estos sistemas se trata con un lecho de eliminación de mercurio convencional para evitar la contaminación del gas de venta o se emplea un sistema de condensación de mercurio en el ciclo de regeneración.

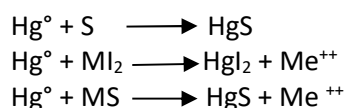
De la misma manera se elimina el mercurio de los líquidos, empleando carbono impregnado con yoduro y /o sulfuro metálico sobre carbono o alúmina, plata (sobre zeolita), y un proceso de dos pasos que consta de un catalizador de hidrogenación seguido de captación de sulfuro metálico. El sistema carbono / yoduro consiste en un carbono impregnado con yoduro. En el sistema de yoduro, el mercurio debe oxidarse para reaccionar, el paso de oxidación es asistido por carbono.

El mercurio orgánico (dialquilvercurio) es más frecuente en los hidrocarburos líquidos, la capacidad de los sorbentes para reaccionar con la variedad orgánica es menos segura, no obstante, se emplea un proceso de dos pasos en el que el primero es la hidrogenación del dialquilvercurio utilizando un catalizador de hidrógeno. El dialquilvercurio se convierte en mercurio elemental que se elimina en el segundo paso utilizando un sorbente de sulfuro metálico.

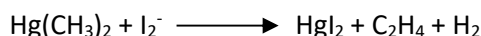
A continuación, se presenta una tabla con tecnologías sorbentes de mercurio:

| Reactante | Sustrato | Complejo formado | Aplicación |
|-----------------------------|---|----------------------|-----------------|
| Sulfuro | Carbón | HgS | gas |
| Sulfito Metalico | Al ₂ O ₃ , Carbón | HgS | gas, condensado |
| Yoduro | Carbón | HgI ₂ | condensado |
| Hidrógeno, Sulfuro Metalico | Al ₂ O ₃ | HgS | condensado |
| Ag | Zeolita | Ag/Mercurio amalgama | gas, condensado |
| Oxido metálico | Oxido metálico de sulfuro | HgS | gas, condensado |

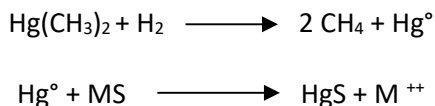
Las reacciones que tienen lugar en distintos sorbentes actúan sobre la columna gaseosa contaminada con mercurio, son:



Si el contaminante se encuentra como mercurio orgánico, Hg(CH₃)₂, en este caso se emplea el yoduro como sustrato para obtener buenos resultados, según la reacción:



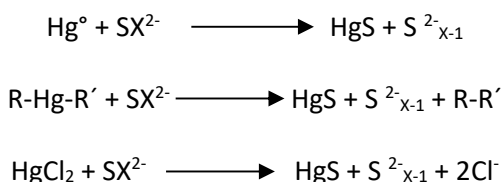
Otro método efectivo se basa en dos procesos: hidrogenación y reacción con un sulfuro metálico.



La elección del sustrato y reactante depende de muchos factores:

- composición del fluido de entrada,
- el tiempo de vida del lecho,
- el diseño del proceso
- factores económicos.

Un método efectivo que remueve todas las formas de mercurio combina una extracción con solvente y una adsorción. El polisulfuro convierte todas las formas de Mercurio en HgS.



Procedimiento:

Se mantienen en contacto la fase acuosa con la solución de polisulfuro y la de hidrocarburos por medio de bombas centrifugas y mezcladores, al calentarlos se reduce la tensión superficial y ambas fases se vuelven miscibles, el carbón activado ofrece una superficie de contacto.

Este método se compone de: reactor, intercambiador de calor, tanque con la solución, bomba de alimentación química, válvula solenoide (para controlar el paso de gas). El reactor se llena con carbón activado, el condensado se calienta a 70°C y entra por abajo subiendo al lecho de fase acuosa para reaccionar con el polisulfuro, la interfase entre la solución y el gas se mantiene mediante el uso de la válvula solenoide.

Empleando esta técnica se puede reducir la concentración de mercurio de 3.000 ppb a 10 ppb, representando el 99,7% de mercurio removido.

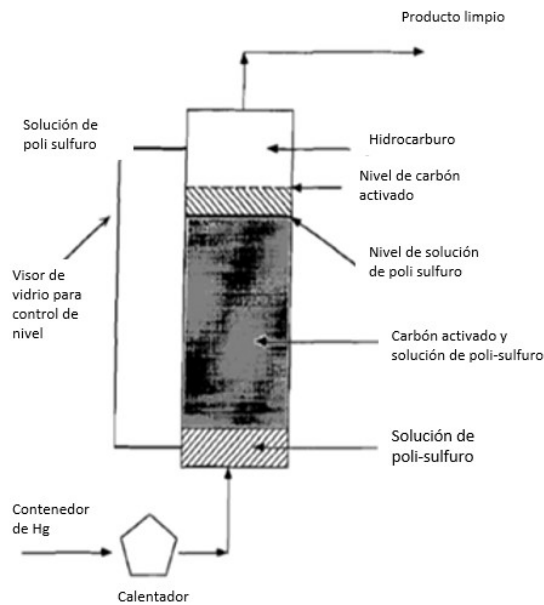


Figura N° 22 .Columna de carbón activado para remover el mercurio.
Fuente: Subirachs Sánchez, G. (2013).

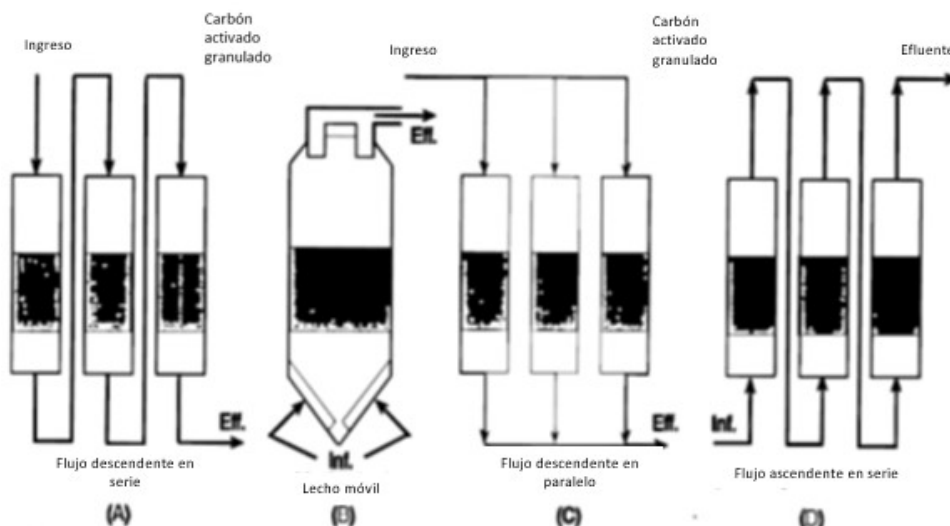


Figura N° 23: Distintas configuraciones de la columna de carbón activado.
Fuente: Subirachs Sánchez, G. (2013).

7.3 Tratamiento de intercambio iónico

Es una tecnología que opera en 4 columnas empaquetadas.

- 1) Servicio: el agua que contiene mercurio se introduce en la columna de relleno.
- 2) Retrolavado
- 3) Regeneración: una solución concentrada del ion de intercambio pasa a través del lecho y se produce el cambio inverso.
- 4) Enjuague: elimina el exceso de solución de regeneración de la columna.

Este tipo de tecnología solo se emplea si la concentración de mercurio en el efluente está entre 1 y 10 ppb y cuando se encuentra como complejos aniónicos.

La mayoría de las resinas están constituidas por tiol, este grupo funcional tiene una alta afinidad por el mercurio, como así también para plata, cadmio, cobre y plomo.

7.4 Inmovilización

Se puede lograr por dos mecanismos: Estabilización y amalgamación.

- a) Estabilización, se adiciona un reactivo para producir óxidos de mercurio o sulfuros de mercurio y se agrega cemento. Este material es un sólido inerte, más resistente que el mortero, con una baja porosidad e impermeable. Durante el proceso el 100% del metal se combina, el consumo de energía es bajo, no hay consumo de agua y no se generan efluentes ni residuos diferentes del producto final. Este material no produce emisiones a la atmósfera, es mucho más estable que el cinabrio natural y en contacto con el agua produce un nivel de mercurio en los lixiviados que, de acuerdo con la norma UNE-EN-12457, permite clasificarlo como sólido no peligroso.

La desventaja es que no se reduce la concentración del contaminante y su volumen se incrementa.

- b) Amalgamación: Es una tecnología de inmovilización física donde se forma una aleación semisólida. El mercurio se disuelve en el metal sólido formando una solución sólida. Por esta razón se puede reducir la liberación de contaminantes de un bloque sólido. La principal ventaja es la disposición ya que su forma facilita el traslado, manipulación.

Los metales que forman aleación son: cobre, estaño, zinc, sulfuro y polímeros de sulfuro.

7.5 Proceso Térmico

Por calentamiento de compuestos del mercurio, se volatiliza mercurio elemental, puede considerarse como un proceso de destilación donde el vapor de mercurio es condensado. Existen varios métodos que difieren en la forma de calentamiento (gas/eléctrica) y tipo de gas transportador (inerte/ oxidante/vacío). El objetivo es calentar una mezcla compleja que contiene mercurio y/o compuestos de mercurio para producir un residuo sólido inorgánico que contenga menos de 2 ppm de mercurio, mientras simultáneamente se condensa mercurio elemental separado del azufre y los hidrocarburos.

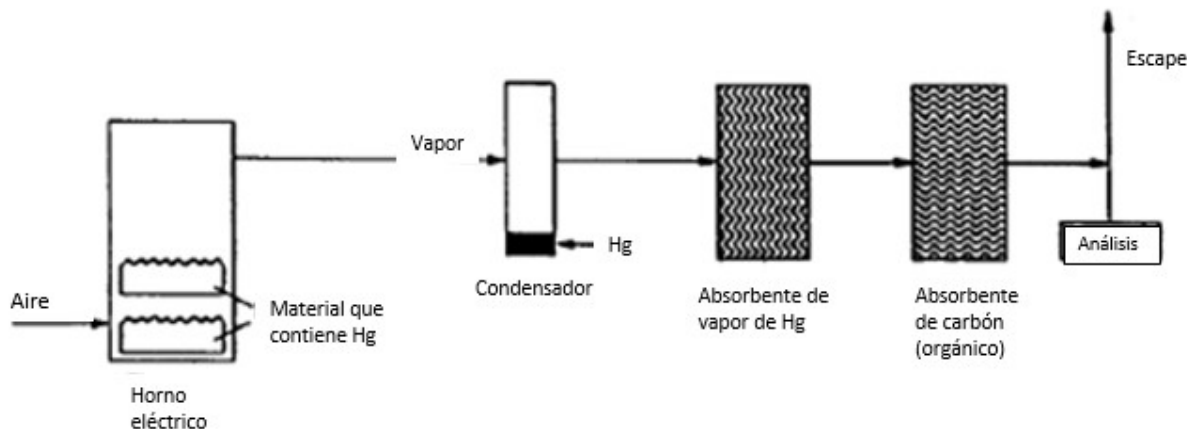


Figura N°24: Proceso térmico en batch para remover el mercurio del suelo.
Fuente: Subirachs Sánchez, G. (2013).

La principal ventaja de este sistema de eliminación es que la alimentación por lotes es más portátil que continua, mientras que la principal limitación es que se adapta mejor a volúmenes pequeños a medianos de material contaminado en función de las consideraciones económicas.

Presenta algunas desventajas como una fuente adicional de energía, el mantenimiento de la temperatura de combustión, la aparición de otros contaminantes y su recuperación, altos costo por unidad de recuperado.

| Origen y características del Residuo | Método de Tratamiento | Resultados | Referencias |
|---|---|--|--------------------------------|
| Suelo contaminado con alto contenido de mercurio, como en la medición de sitios de gas natural. | Proceso de tratamiento térmico, proceso de lixiviación química, combinación de procesos de separación física y lixiviación química. | Tratamiento químico combinado con separación física es el más efectivo. | GRI |
| Residuo peligroso de naturaleza orgánica. | Empleo de temperatura moderada para el tratamiento térmico. | El método puede manejar suelos y lodos deshidratados. | Hiesh Yu, Clang & Burn (1994). |
| Residuos contaminados con mercurio. | Pretratamiento, reducción de volumen y alta temperatura oxidación (1000°C). | Buena recuperación con descomposición de todos los compuestos de mercurio. | Bohm & Mussig (1996). |
| Lodos contaminados con mercurio. | Componentes: horno, intercambiador de calor, purificador de gas carbón y bomba de vacío. | 99% de mercurio puro recibido. | MRS Inc. |

Tabla N° 12: Resumen de tratamientos de desechos de mercurio y recuperación por métodos térmicos.
Fuente: Visvanathan (2003).

7.6 Reducción Química

El ion mercurio puede ser reducido en solución y luego separado por filtración u otras técnicas de separación de sólidos. Dentro de los agentes reductores se encuentran el aluminio, hierro, hidracina, cloruro de estaño y el borhidrato de sodio.

La mayor desventaja de este proceso es la concentración residual de mercurio luego de la reducción que probablemente requiera otro proceso de tratamiento.

7.7 Oxidación Química

Este método se aplica para convertir el Hg elemental y compuestos organomercuriales en sus formas solubles como $HgCl_2$ o HgI_2 , que serán separados luego del fluido. Entre los compuestos oxidantes se encuentran hipoclorito de sodio, ozono, peróxido de hidrogeno, dióxido de cloro. El oxidante reacciona con los contaminantes, produciendo sustancias como dióxido de carbono, agua y en el caso de compuestos que contienen hetero átomos, ácidos inorgánicos.

7.8 Tratamiento Biológico/Biorremediación del Mercurio

Es una técnica que utiliza una amplia gama de organismos vivos (algas, hongos, levaduras, plantas y bacterias o sus enzimas).

Microbiana

Se utiliza ampliamente, ya que pueden cultivarse fácilmente, crecer más rápido y pueden acumular metales en diferentes condiciones (McCarthy, 2017). Existen dos tipos de bacterias: una convierte el mercurio iónico en mercurio elemental mientras que la segunda emplea otro sistema de detoxificación, convirtiendo el ion mercurio en metilmercurio, este último puede transformarse en dimetilmercurio o mercurio elemental y metano. Estas bacterias se denominan bacterias resistentes al mercurio (MRB) (Dixit et al., 2015).

Diferentes estudios pilotos con la bacteria *Escherichia coli* genéticamente modificada, indican que este microorganismo es capaz de asimilar el 99,75% de mercurio de una solución que contenga 2 mg/l.

MECANISMOS DE RESISTENCIA AL MERCURIO Para adaptarse a los metales tóxicos en el ambiente, las bacterias y otros organismos han desarrollado diferentes mecanismos de resistencia:

- a) Bioacumulación de mercurio, por síntesis simultánea de mercurio como nanopartículas o por unión de Hg^{++} a grupos funcionales de carboxilfosfatos, hidroxilo, tiol o piridina ubicados en la pared celular bacteriana, por lo que el mercurio queda atrapado y no puede volver a vaporizarse en el medio ambiente (Deng & Wang, 2012).
- b) Secuestro y quelación del mercurio mediante unión intracelular de la proteína metalotioneína, una proteína rica en cisteína capaz de unirse a iones de mercurio para formar mercurio-cisteína o polisacáridos extracelulares en la pared celular.
- c) Bloqueando la entrada de mercurio en las células a través de barreras de permeabilidad.
- d) Flujo y volatilización para convertir mercurio iónico tóxico, Hg^{++} a mercurio elemental Hg^0 mucho menos tóxico, a través de, enzimas reductasas como las expresadas por la ayuda del operón de resistencia al mercurio (*mer*) o mediante enzimas citocromo-C oxidasa.

Las técnicas de remediación biológica (biorremediación), son otra alternativa posible, más barata que los medios convencionales y se puede lograr utilizando:

- a) organismos que albergan los genes del operón mer (merB, merA, merR, merP, merT, merD, merF, merC, merE, merH y merG)-
- b) plantas que expresan proteínas de unión a metales, se han modificado genéticamente diferentes determinantes de mercurio en varios organismos, incluidas bacterias y plantas, para ayudar en la desintoxicación de las formas iónicas y orgánicas del mercurio. Las bacterias que son resistentes a los compuestos de mercurio tienen al menos una enzima reductasa mercúrica (merA) que reduce el Hg^{++} a Hg° volátil, una proteína unida a la membrana (merT) para la absorción de Hg^{++} y una enzima adicional, (merB), que degrada organomercuriales por protólisis. Sin embargo, el merA por sí solo confiere una resistencia al mercurio inorgánico.

Se ha identificado una cepa de *Enterobacter* MRB que exhibió una nueva propiedad de inmovilización de mercurio por síntesis de nanopartículas. La cepa podría sintetizar intracelularmente nanopartículas de mercurio con un tamaño de 2-5 nm.

El análisis funcional de los genes del operón mer y los avances recientes en las técnicas de ingeniería genética podrían proporcionar la solución más ecológica, segura, eficaz para superar la toxicidad del mercurio (Naguib et al., 2018).

Fitorremediación

Las plantas verdes o sus microorganismos asociados se utilizan para eliminar o destruir contaminantes del suelo. La inserción de genes bacterianos de resistencia al mercurio como (merP, merC, merF y merT) codifica diferentes proteínas transportadoras, (merA) codifica el mercurio reductasa o (merB) codifica la organomercurial liasa en las células vegetales. Los genes insertados como merB eliminan el mercurio orgánico mediante protólisis de C-Hg a Hg^{++} , mientras que la merA ayuda en la reducción de Hg^{++} mediante la formación de Hg° volátil que luego se libera fuera de las células vegetales.

Se diseñaron diferentes tipos de plantas y especies como *Arabidopsis thaliana*, *álamo amarillo*, *tabaco*, *maní*, *pasto de marisma*, *arroz* y *álamo oriental* que mostraron altos niveles de resistencia más exitosos que sus tipos salvajes. Por lo tanto, las plantas modificadas genéticamente pueden eliminar el mercurio iónico y orgánico mediante fitovolatilización. Sin embargo, la principal preocupación de la fitovolatilización es la liberación de vapores de mercurio al medio ambiente, esto puede reducirse aumentando la eficacia de la fitoextracción / fitosequestración.

8. Técnicas aplicadas al Análisis Forense

La aplicación del análisis forense ambiental tiene por objeto la identificación espacial y/o temporal del origen de un ambiente alterado.

¿Qué llamamos por alterado? Afectación negativa, la utilidad de un recurso, o modificación de su biodiversidad.

El análisis forense implica la obtención de evidencia científica que permita concluir sobre el origen y la evolución de los contaminantes en el entorno, se emplea para identificar a quienes hayan contravenido leyes particulares, para que asuman los costos de la reparación.

Se emplea preventivamente mediante la extracción de datos y la predicción del comportamiento de ciertos contaminantes para distinguir mejor los procesos que están ocurriendo, y ayudar a las industrias en la etapa de diseño a fin de garantizar que cumplan con la legislación pertinente, la cual debería actualizarse en función de los avances en el conocimiento científico.

Desde la perspectiva de la Química Analítica, es lo que se conoce bajo el concepto “huella digital química”, engloba los métodos destinados a identificar correlaciones basadas en patrones que pudieran estar ligados a las fuentes y/o momentos en los cuales se ha producido la contaminación.

En el caso de los metales, como el mercurio, debido a que las relaciones de concentración química de las distintas formas de especiación se ven afectadas por el ambiente, se emplean las relaciones isotópicas ya que son más conservativas, debido a que las diferencias mensurables se encuentran en el núcleo de los átomos.

Gracias al manejo de las técnicas enumeradas en el capítulo N°6: GC-MS, IPCRMS, MC-IPC-MS, se pueden afrontar problemas de contaminación debido a múltiples componentes o, como en el caso de esta sinopsis, para determinar el origen de la contaminación por mercurio. Las proporciones relativas de isótopos pesados y livianos del compuesto de diferentes fuentes nos ayudan a distinguirlas entre sí.

El mercurio tiene siete isótopos estables con las siguientes abundancias en el material de referencia estándar (SRM) 3133 del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST):

- $^{196}\text{Hg} = 0,16 \%$,
- $^{198}\text{Hg} = 10,04 \%$,
- $^{199}\text{Hg} = 16,94 \%$,
- $^{200}\text{Hg} = 23,14 \%$,
- $^{201}\text{Hg} = 13,17 \%$,
- $^{202}\text{Hg} = 29,73 \%$,
- $^{204}\text{Hg} = 6,83 \%$,

según la relación certificada $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ de 2,38714 (Blum & Bergquist, 2007). Las composiciones isotópicas de Hg se reportan como:

$$\delta^{xxx}\text{Hg} (\text{‰}) = \left(\frac{(^{xxx}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{desconocido}}}{(^{xxx}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{SRM3133}}} - 1 \right) \times 1000$$

El uso de ^{198}Hg como denominador en los valores de $\delta^{xxx}\text{Hg}$ ha sido adoptado por la mayoría de los grupos de investigación y ha sido altamente recomendado (Blum & Bergquist, 2007).

Se distinguen tres procesos de fraccionamiento isotópico dependientes de la masa (MDF), que son:

- el termodinámico (en los sistemas de equilibrio físico o químico),
- el cinético (en las reacciones (bio)químicas de una única dirección o irreversibles,
- fraccionamiento de transporte durante los procesos difusivos.

El MDF se informa como $\delta^{202}\text{Hg}$ "delta minúscula", que representa la relación $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ de una muestra ($R_{\text{muestra}}^{202/198}$) en relación con el estándar internacional NIST SRM3133 del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología ($R_{\text{NIST3133}}^{202/198}$), según lo definido por Blum y Bergquist (2007). Se adopta la proporción $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ para expresar MDF (Foucher & Hintelmann, 2006) porque ^{198}Hg es el isótopo de menor masa con suficiente abundancia para una medición precisa y ^{202}Hg es el isótopo de mayor masa libre de interferencias.

$$\delta^x \text{Hg} = 1000 \times \left(\frac{R_{\text{Sample}}^{x/198}}{R_{\text{NIST3133}}^{x/198}} - 1 \right)$$

donde x, en general, es el número másico de los isótopos de mercurio; con $x = 202$ para $\delta^{202}\text{Hg}$

Los δ más altos, más positivos (+) siempre serán "isotópicamente más pesados", "enriquecidos" o "en exceso" respecto al estándar y los valores de δ más bajos (más negativos) serán "isotópicamente más livianos", "empobrecidos" o "en defecto" respecto al estándar.

Además del fraccionamiento dependiente de la masa (MDF), también se presenta el mecanismo de fraccionamiento independiente de la masa (MIF), estos últimos son menos frecuentes ocurriendo principalmente en procesos fotoquímicos.

El MIF se mide como la diferencia entre un valor de δ medido y el predicho sobre la base del valor de $\delta^{202}\text{Hg}$ medido y la ley cinética de MDF derivada de teoría del estado de transición.

Blum resumió los experimentos publicados hasta el año 2011 para proporcionar un marco básico para comprender el MDF y el MIF en el medio ambiente (Blum et al., 2014),

- 1) Casi todas las reacciones cinéticas que involucran mercurio generan productos con menor $\delta^{202}\text{Hg}$ (es decir, isotópicamente más livianos o empobrecidos) y dejan un grupo residual de reactivos con mayor $\delta^{202}\text{Hg}$ (es decir, isotópicamente más pesado o enriquecidos). El rango más grande en MDF se observa entre los materiales geológicos y la lluvia impactada por fuentes antropogénicas.
- 2) Las reacciones bióticas y abióticas oscuras no producen MIF significativo (es decir, $\Delta^{199}\text{Hg}$ no difiere entre productos y reactivos).
- 3) Las reacciones fotoquímicas que se han estudiado producen cambios tanto en MDF como en MIF. A medida que avanzan estas reacciones, la proporción de $\Delta^{199}\text{Hg}$ a $\delta^{202}\text{Hg}$ parece ser un diagnóstico del tipo de reacción.
- 4) Los isótopos de mercurio con número de masa impar experimentan el mayor grado de MIF. El MIF positivo más grande (exceso de masa impar) es causado por la degradación fotoquímica del metilmercurio en el agua. Esta huella digital se retiene a través de la red alimentaria y se mide en todos los peces de agua dulce y marinos. El MIF negativo más grande de los isótopos de mercurio (déficit de masa impar) es causado por la reducción fotoquímica del mercurio inorgánico y se ha observado en la nieve y el follaje de las plantas del Ártico.

De acuerdo con lo expresado, las investigaciones demuestran que los isótopos de mercurio se pueden emplear para rastrear fuentes, ciclos biogeoquímicos y reacciones que involucran mercurio en el medio ambiente (Blum et al., 2014).

A continuación, se presenta un gráfico que intenta simplificar la interpretación de las variaciones isotópicas del mercurio presentes en el ambiente natural.

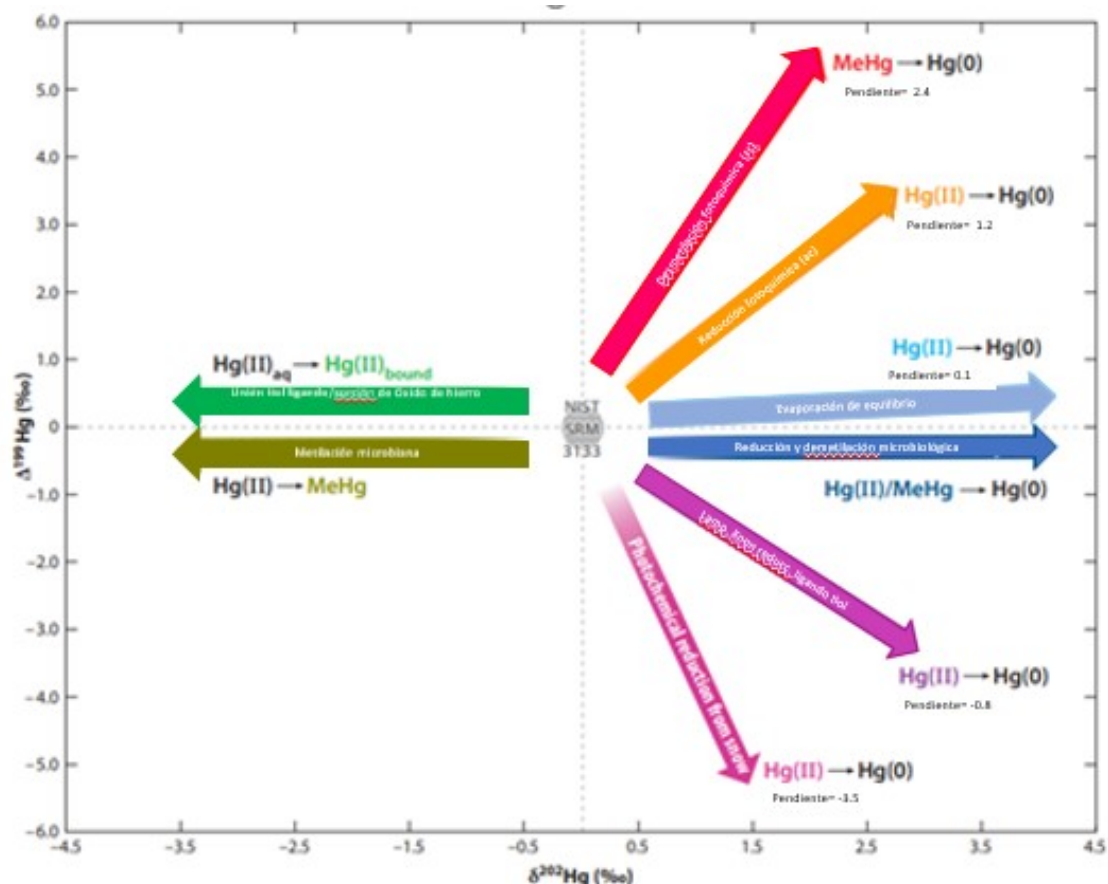


Figura N° 25: Patrones generales en el fraccionamiento de isótopos que se han observado experimentalmente. ($\Delta^{199}\text{Hg}$ frente a $\delta^{202}\text{Hg}$). Adaptado de: Blum et. al, 2014.

La dirección de la flecha indica la evolución isotópica del reactivo o producto como se indica en las etiquetas de colores.

Las reacciones son las siguientes:

- La **flecha azul claro** indica el fraccionamiento durante la evaporación (Estrade et al., 2009);
- La **flecha azul oscuro** indica fraccionamiento durante la reducción microbiana de Hg^{++} y desmetilación de metilmercurio (Kritee et al., 2007, 2009);
- La **flecha verde claro** indica el fraccionamiento durante la unión de mercurio a ligandos de tiol y la sorción de mercurio a óxidos de hierro (Jiskra et al., 2012, Wiederhold et al., 2010);
- La **flecha verde oscura** indica el fraccionamiento durante la metilación de Hg^{++} por bacterias sulfato-reductoras (Rodríguez-González et al., 2009);
- La **flecha roja** indica el fraccionamiento durante la desmetilación fotoquímica de metilmercurio de soluciones acuosas (MIF debido al efecto isotópico magnético) (Bergquist & Blum, 2007);
- La **flecha naranja** indica el fraccionamiento durante la reducción fotoquímica de Hg^{++} de soluciones acuosas. (Bergquist & Blum, 2007, Zheng & Hintelmann, 2010);
- La **flecha magenta** indica el fraccionamiento durante la reducción fotoquímica de Hg^{++} en los cristales de nieve. (Sherman et al., 2010);
- La **flecha morada** indica el fraccionamiento debido a la reducción de Hg^{++} inducida por luz artificial a través de ligandos tiol (Zheng & Hintelmann, 2010).

A continuación, describiremos con más detalle cada proceso de los enunciados en la figura 24:

Los procesos cinéticos tienden a enriquecer los isótopos más pesados en los reactivos, siempre que el MDF sea la principal fuerza impulsora ($\epsilon < 0$).

La volatilización y la evaporación son procesos de transferencia de masa, donde el Hg^0 cruza la interfaz gas-líquido de una fase condensada a la fase gaseosa. Debido a la alta presión de vapor de Hg^0 y la pequeña constante de la Ley de Henry, se encuentran entre los procesos de transferencia de fase más comunes de mercurio en la naturaleza. Los fraccionamientos de isótopos de mercurio durante la volatilización de una solución saturada determinaron un factor de fraccionamiento de Rayleigh relativamente pequeño dependiente de la masa ϵ^{202} entre $-0,44$ y $-0,47$. Los isótopos más ligeros se enriquecieron en la fase gaseosa. En condiciones naturales, la volatilización podría representar hasta un fraccionamiento de $\sim 1 \text{‰}$ ($\delta^{202}\text{Hg}$).

La complejación Hg(II) -ligando, tales como el complejo Hg^{++} -tiol y Hg^{++} -DOM (Materia Orgánica Disuelta) tienen un gran impacto en la especiación de mercurio, ya que puede movilizar mercurio del suelo y los sedimentos y transportarlo a los cuerpos de agua, lo que la hace más disponible para transformaciones fotoquímicas y microbianas (Wallschläger et al., 1996). La preferencia del mercurio por grupos funcionales de azufre reducidos sobre los grupos carboxilo en DOM afecta su reactividad durante la reducción fotoquímica. El fraccionamiento neto es difícil de predecir por los diferentes sitios de unión y las variaciones en el entorno de unión quelante dentro de DOM, lo que puede conducir a varios grados de MDF. La bioacumulación de metilmercurio en biota se atribuye a la alta afinidad de este a las proteínas que contienen azufre como la cisteína y el glutatión (Ullrich et al., 2001).

La reducción abiótica de Hg^{++} y metilmercurio a Hg^0 aumenta la emisión de Hg^0 a la atmósfera y limita la reserva de Hg^{++} biodisponible, puede iniciarse por vías abióticas como bióticas, mediada por microorganismos. En presencia de MDF, el Hg^0 reducido se enriquece con isótopos más ligeros ($\delta^{202}\text{Hg}$ más pequeños) en comparación con las especies de Hg^{++} y metilmercurio oxidadas. Sin embargo, la reducción suele ir acompañada de varios efectos MIF.

La foto degradación de metilmercurio produce un $\epsilon^{199}\text{Hg}$ mucho mayor de $-3,6$ en comparación con el Hg^{++} inorgánico, para el cual se observó un $\epsilon^{199}\text{Hg}$ de $-0,6$ en las mismas condiciones experimentales (Bergquist & Blum, 2007).

Se ha propuesto que las huellas digitales MIF en las redes alimentarias acuáticas, se generan originalmente en la columna de agua, mediante reacciones fotoquímicas y, se transfieren al organismo a través de la absorción de alimentos y la bioacumulación (Bergquist & Blum, 2007). Considerando que solo el metilmercurio se biomagnifica, significaría que la foto degradación (parcial) del metilmercurio es el proceso clave en la identificación de las redes alimentarias acuáticas. Una variedad de organismos de agua dulce y salada, como el zooplancton y los peces, acumulan ^{199}Hg y ^{201}Hg positivos (Bergquist & Blum, 2007; Gantner et al., 2009; Laffont et al., 2009; Senn et al., 2010). Se cree que el grado de anomalías isotópicas está relacionado con la fuente de mercurio, Gantner et al. (2009).

Los peces oceánicos tienen ^{201}Hg notablemente más altos ($\sim 1,5\text{‰}$) que los de los peces costeros ($\sim 0,4\text{‰}$). Esto también se explica por fuentes de metilmercurio isotópicamente distintas, ya que el metilmercurio oceánico ha sufrido una foto degradación sustancial antes de ingresar a la base de la cadena alimentaria.

Las reacciones iniciadas fotoquímicamente que involucran halógenos y radicales de óxidos de halógeno oxidan el Hg^0 gaseoso en la capa límite atmosférica inferior a compuestos que se depositan rápidamente en la capa de nieve, lo que resulta en el empobrecimiento del mercurio atmosférico en la región polar

(Lindberg et al., 2002). Estos mercurios depositados pueden sufrir una reducción fotoquímica dentro de la nieve y volver a emitirse a la atmósfera, y enriquecerse en isótopos impares el Hg° .

Reducción abiótica no fotoquímica, la reducción abiótica de Hg^{++} en ausencia de luz se ha atribuido a las propiedades redox de la materia orgánica, independientemente de los reactivos reductores (DOM/SnCl_2). No se esperan grandes enriquecimientos isotópicos como en la reducción fotoquímica, de esta forma se puede distinguir entre ambas vías.

Reducción microbiana de Hg^{++} y degradación de metilmercurio. La reducción biológica de Hg^{++} a Hg° involucra la vía mer (determinante genético de resistencia a metales en bacterias) (Marrero-Coto, J. et al., 2010), que se encuentra en numerosas bacterias aeróbicas resistentes al mercurio.

Esta reducción reduce preferentemente los isótopos más ligeros de Hg, la composición de las comunidades bacterianas ambientales casi no afecta el grado de fraccionamiento de isótopos de mercurio.

Es importante que tanto las vías biológicas de reducción de Hg^{++} como la degradación de metilmercurio no muestran ningún indicio de MIF, y todos los efectos de fraccionamiento pueden explicarse únicamente por MDF. Debido a esto, la ausencia de MIF separa claramente los procesos biológicos de los fotoquímicos. Esta distinción puede servir como una herramienta poderosa para diferenciar entre las vías de transformación bióticas y abióticas de mercurio en la naturaleza. Puede permitirnos rastrear la "historia" reciente de mercurio en el medio ambiente simplemente monitoreando el tipo de fraccionamiento impreso en las muestras.

La relación de $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ también se ha convertido en una herramienta valiosa para distinguir la reducción fotoquímica del mercurio inorgánico ($\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg} = 1,00$) y la degradación de metilmercurio ($\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg} = 1,2-1,4$) (Blum, J. D. et al., 2014).

Se han documentado valores positivos altos de $\Delta^{199}\text{Hg}$ en peces pelágicos ($>1\%$) en comparación con peces costeros ($<1\%$), lo que indica que el metilmercurio ha estado sujeto a una extensa degradación fotoquímica en la columna de agua del océano abierto.

Metilación de Hg^{++} La metilación del mercurio es un proceso biogeoquímico crucial en el ciclo natural del mercurio. En ningún estudio se encontró evidencia de MIF. Los valores de $\delta^{202}\text{Hg}$ variaron de $-1,71\%$ a $-0,78\%$ con un valor medio de $-1,15 \pm 0,26\%$ (Dzurko, 2006).

A continuación, en la figura n°26, se presenta un diagrama de cajas de la composición de isótopos estables de mercurio publicadas muestras naturales.

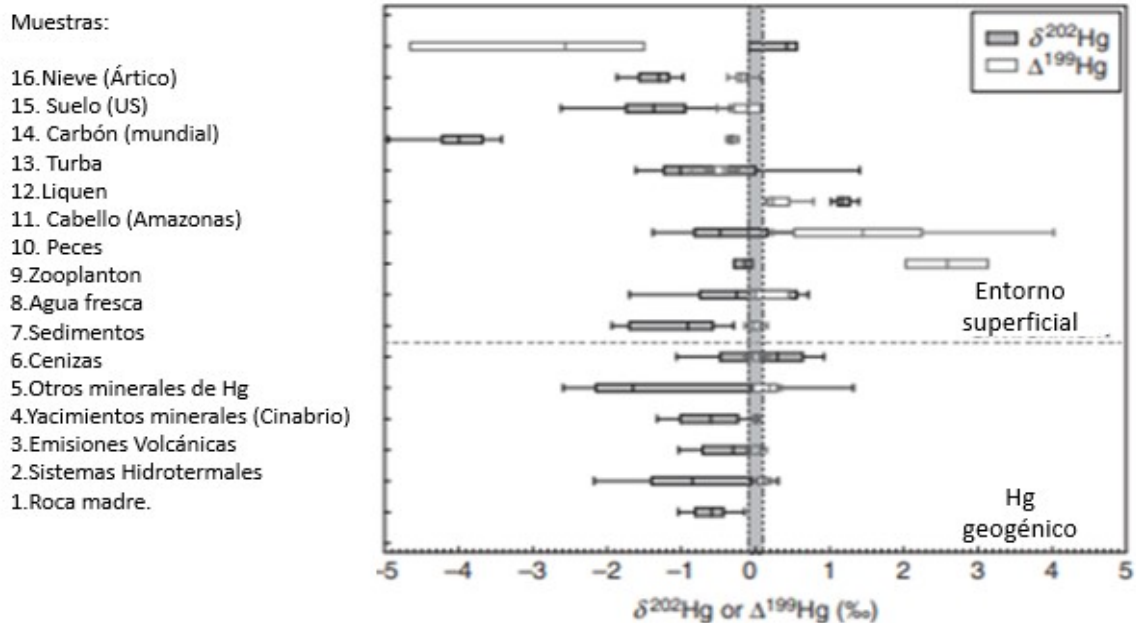


Figura N°26: Huellas digitales del mercurio debido a MDF ($\delta^{202}\text{Hg}$) y MIF ($\Delta^{199}\text{Hg}$).
 Extraído de: Blum, J.D; Chen, C.Y.; Meattley, D.E. & Mason, R.P. (2014)

Una mayor movilidad del mercurio implica más participación de los procesos microbianos y fotoquímicos entre una fase líquida (solución acuosa) y la fase gaseosa.

El mercurio geogénico (muestra n.º 1–6 en la Figura 13) es mercurio derivado del manto y la corteza terrestre, como el mercurio de rocas madre, sistemas hidrotermales, emisiones volcánicas y minerales de mercurio, representan la fuente de mercurio primordial y preindustrial con menor influencia de aportes antropogénicos.

A medida que los fluidos hidrotermales se mueven hacia la superficie, la temperatura y la presión cambiantes hacen que la solubilidad del mercurio disminuya y pueda escapar por volatilización, lo que explicaría el fraccionamiento de $\sim 1\%$ ($\delta^{202}\text{Hg}$) entre la roca madre y el sistema hidrotermal, o puede precipitar con sulfuros como minerales de mercurio (p. ej., cinabrio, HgS) o como impurezas en otros minerales.

Considerando la importancia de las reacciones redox en los procesos geogénicos, la falta de MIF sugiere que las reacciones fotoquímicas u otras reacciones que producen intermediarios paramagnéticos no son significativas durante la formación de muestras geogénicas de mercurio.

Los sedimentos y el agua dulce tienen huellas digitales de MDF bastante diferentes. El sedimento está más influenciado por el mercurio geogénico y tiende a retener las contribuciones antropogénicas, mientras que el mercurio acuoso está más expuesto a reacciones fotoquímicas y microbianas, afectado por la precipitación y reabastecido por la escorrentía superficial, la deposición atmosférica y la re-suspensión de los sedimentos.

Se ha descubierto que la transferencia trófica dentro de las redes alimentarias acuáticas induce el fraccionamiento de isótopos. Por ejemplo, el cabello de los indígenas amazónicos, que tienen una dieta diaria de pescado, está enriquecido en isótopos más pesados entre ~ 1 y 2% ($\delta^{202}\text{Hg}$) en comparación con el pescado (Laffont et al., 2009), lo que sugiere que procesos metabólicos como la excreción de las heces, la des-metilación in vivo y el transporte sangre-cabello pueden ser responsables de la variación del MDF con los niveles tróficos.

La nieve del Ártico está sujeta a una fuerte reducción fotoquímica, lo que resulta en un enriquecimiento de isótopos pesados en relación con otros depósitos atmosféricos. El MIF es particularmente poderoso en el seguimiento de los ciclos de mercurio en estos depósitos de superficie.

9. Estudio de casos de aplicabilidad de la isotopía estable del Mercurio

En busca de clarificar las formas en que los isótopos estables de mercurio se pueden aplicar en el campo de la ciencia forense ambiental presentamos casos debidamente documentados, que aportan experiencias concretas y recientes en la resolución de problemas de contaminación ambiental.

Caso N°1: Mercurio: Nuestro ecosistema en peligro.

El empleo del análisis de Isotopos de mercurio para determinar el origen de la mayor fuente de contaminación en un área de La Florida EE. UU.

Título del paper: "Investigación de la deposición local de mercurio de una central eléctrica a carbón empleando isótopos de mercurio" (Sherman, et. al, 2012).

A raíz de la detección de alto nivel de mercurio en el cuerpo de peces y aves zancudas que viven en Florida, EE. UU., se investigó el efecto de las emisiones de mercurio a la atmósfera ocasionada por una central eléctrica de carbón ubicada en un área cercana. (Florida, EE. UU).

Es difícil vincular fuentes puntuales específicas con la deposición local, debido a la contribución relativa de fuentes locales, regionales y de largo alcance son específicas de la ubicación y depende de una serie de factores que incluyen los tipos y cantidades, patrones de transporte atmosférico, oxidantes atmosféricos, y condiciones meteorológicas locales.

La medición de las proporciones de isótopos estables de mercurio en este trabajo busca a través de las muestras de precipitación ayudar en la identificación de la deposición local de mercurio relacionada con las emisiones antropogénicas.

1. Características del lugar y recopilación de datos:

La única fuente puntual significativa de emisiones de Hg (>1 kg de Hg/año) dentro de ~50 km del área de Crystal River es el CFUB.

Durante julio de 2009, se recolectaron muestras de precipitación diarios en cuatro sitios (designados N, NE, S y E) que rodea el CFUB en Crystal River, FL, a distancias de 5,0 a 10,6 km estos sitios y el CFUB estaban ubicados muy cerca de la costa del Golfo de México. (Figura N° 27).

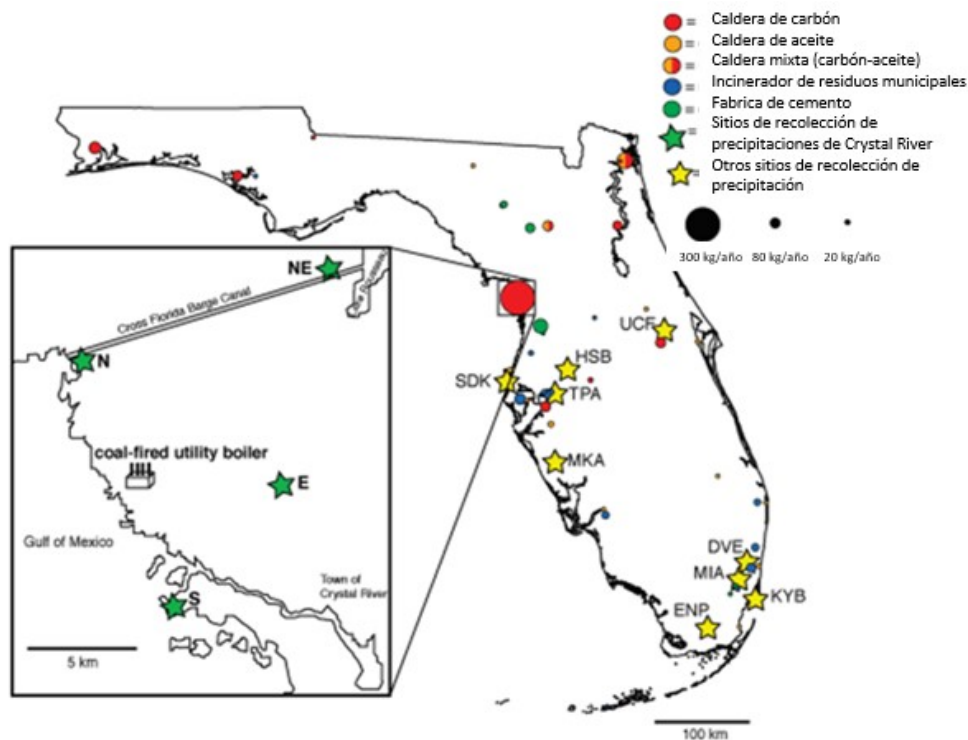


Figura N° 27: Mapa de fuentes de emisiones de mercurio y sitios de recolección de muestras: Se muestran las fuentes que emiten >1 kg de mercurio por año. Los sitios de recolección de precipitaciones que rodean el CFUB de Crystal River (estrellas verdes) están etiquetados como N, NE, S y E. Los otros sitios de recolección de precipitaciones se muestran como estrellas amarillas.

Para este estudio, se tomaron muestras cerca de las instalaciones de calderas de servicios públicos alimentadas con carbón (CFUB), la mayor fuente de mercurio en Florida.

Se analizaron los isótopos estables en el carbón utilizado en las calderas y la lluvia recolectada en cuatro puntos alrededor del río Crystal y otras regiones sin fuentes de emisión de mercurio, con el fin de distinguir entre el mercurio transportado al aire desde una gran distancia y el mercurio emitido por las instalaciones de calderas.

Las muestras se clasificaron en función al periodo recolectado y a los datos meteorológicos como el movimiento de las nubes, la intensidad de la lluvia y la dirección de los vientos.

Como se representa en la figura N° 28, las muestras de precipitación recolectadas en Crystal River se caracterizaron por:

- valores negativos de $\delta^{202}\text{Hg}$ tan bajos como $-4,37 \pm 0,13 \%$, 2 SD (media = 2,56 %, 1 SD = 1,10 %, n = 28) y,
- valores ligeramente positivos de $\Delta^{199}\text{Hg}$ (media = 0,32%, 1 DE = 0,12%, n = 28).

En contraste, la precipitación recolectada en los otros sitios en FL no exhibió grandes valores negativos, si tenían un rango más amplio de valores de $\Delta^{199}\text{Hg}$ (media = 0,15 %, 1 SD = 0,25 %, n = 13).

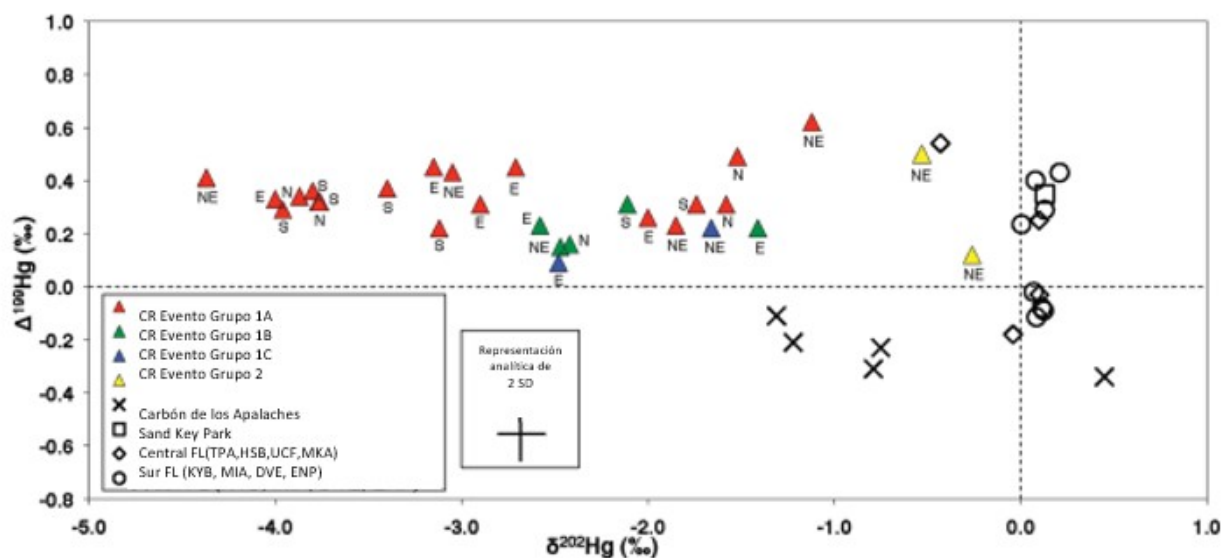


Figura N° 28: $\delta^{202}\text{Hg}$ (‰) versus $\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰) medido en muestras de precipitación y carbón. Las muestras de precipitación recolectadas en sitios en Crystal River, FL, se muestran como triángulos sólidos y se etiquetan de forma secundaria según la ubicación del sitio de recolección (N, NE, S, E). Los eventos de precipitación se agrupan según el Grupo de eventos (1A = 4/7/09 a 9/7/09 y 20/7/09; 1B = 17/7/09 y 18/7/09; 1C = 12/7/09; 2 = 30/7/09 y 31/7/09). Las muestras de precipitación recolectadas en otros sitios se muestran como símbolos abiertos donde la muestra de Sand Key Park es un cuadrado, las muestras del sitio central de Florida son diamantes y las muestras del sitio del sur de Florida son círculos. Las muestras representativas de carbón de los Apalaches se muestran como X negras. Se representa la incertidumbre analítica de la muestra de precipitación basada en análisis replicados de estándares de procedimiento (2 SD). Las líneas discontinuas negras representan los valores cero para ambos ejes

Es probable que la composición isotópica de las emisiones de mercurio varíe entre los CFUB según una serie de factores, como la composición isotópica del carbón en polvo, el perfil térmico del sistema de la central eléctrica, las propiedades de las partículas en los gases de combustión, el tipo de APCD y la eficiencia de eliminación de mercurio por APCD. También es probable que la deposición local de mercurio cerca de otros tipos de fuentes puntuales antropogénicas sea isotópicamente diferente a la medida cerca del CFUB de Crystal River.

El estudio de la deposición de mercurio con la precipitación en todo el estado de Florida proporciona evidencia de como los isótopos de mercurio pueden ser útiles en identificar el mercurio depositado localmente emitido por grandes CFUB.

Caso N° 2: ¿A qué denominamos largas distancias para un contaminante como el mercurio?

Título del Paper: “Mercury concentrations and mercury isotope composition in lake sediment cores from the vicinity of a metal smelting facility in Flin Flon, Manitoba”, (Ma, et. al, 2013).

Para investigar las fuentes de mercurio responsables de la contaminación en Gumu Creek en Corea del Sur, se midieron la concentración de Mercurio (THg) y las proporciones de isótopos de Hg en el suelo y los sedimentos de Gumu Creek y en las muestras de un vertedero de residuos peligrosos (HWL).

Objetivos:

- 1) establecer el alcance del fraccionamiento de isótopos de mercurio en los sitios de Flin Flon sujetos a la deposición de mercurio atmosférico,
- 2) documentar las variaciones temporales y espaciales de la concentración de mercurio y la composición de isótopos de mercurio mediante el análisis de núcleos de sedimentos que datan desde 1875 hasta el

presente y recolectado de lagos a una distancia de 5 a 75 km del complejo de fundición en Flin Flon, Manitoba.

En este estudio, se basaron en la información existente de las proporciones de isótopos de Hg de varias fuentes antropogénicas puntuales de mercurio para identificar las fuentes responsables de la contaminación por mercurio en Gumu Creek.

1. Características del lugar y recopilación de datos:

En 2016, se detectaron niveles alarmantes de mercurio en sedimentos (2,8– 133 mg/kg) y en bivalvos (>0,7 mg/kg) de Gumu Creek en Pohang, Corea del Sur. Gumu Creek está rodeado de muchas industrias pequeñas que fabrican hierro, acero, equipos eléctricos, productos químicos y metales no ferrosos. Dos grandes complejos de fabricación de hierro y acero también están ubicados en las cercanías de Gumu Creek.

Además, se sospecha que un vertedero de residuos peligrosos (HWL), que se derrumbó en Gumu Creek en 1994, contribuyó a la contaminación por mercurio en esta región. Dada la multitud de fuentes antropogénicas de mercurio que rodean a Gumu Creek, las fuentes de mercurio responsables de la contaminación han sido difíciles de caracterizar.

Una fundición de cobre y zinc ubicada en Flin Flon, Canadá, operó desde 1930 hasta 2010 actuando como una fuente importante de contaminación por mercurio en sedimentos.

La fundición Flin Flon (55° 45' N; 101° 53' W) de Hudson Bay Mining and Smelting Company está ubicada cerca de la frontera entre Manitoba y Saskatchewan, 600 km al NO de Winnipeg y a más de 400 km de otros complejos industriales importantes. Adjuntamos imagen satelital en la figura N° 29.



Figura N° 29: Imagen extraída de Google maps – Canadá- Ubicación de la fundición Flin Flon.

La minería comenzó en 1927 y la fundición comenzó en 1930. La fundición generó una gran cantidad de SO₂ y partículas que contenían metales y metaloides como Zn, Cu, Cd, Hg, Pb y As.

Se determinaron las variaciones en la concentración total de mercurio y la composición isotópica del mercurio en tres núcleos de sedimentos lacustres a diferentes distancias de la fundición de Flin Flon, lago Mclurg (~73 km), Phantom Lake (~ 5 km) ubicado cerca de la fundición y el lago Cleaver distante de

la fundición (~ 23 km). para comprender la distribución espacio temporal del mercurio emitido por la planta.

Las concentraciones totales de mercurio oscilaron entre 90 y 19.000 ng/g; fueron mucho más altas en suelo y sedimento de Gumu Creek en comparación con el suelo y los sedimentos afectados por otras fuentes antropogénicas puntuales de mercurio.

La fracción de isótopos de mercurio (MDF) dependiente de la masa observada varió significativamente entre los núcleos de sedimentos recolectados más cerca del fundidor (-0,67 a -1,48‰) y los núcleos recolectados más lejos (-1,44 a -2,71‰). La fracción independiente de la masa (MIF) fue detectable en algunas, pero no en todas las muestras (-0,05 a 0,14‰). Un modelo de mezcla binaria simple mostró que el mercurio en todas las muestras de sedimentos investigadas en este estudio se originó en proporciones variables en la fundición de Flin Flon.

Las edades, de los sedimentos, se midieron de acuerdo con las variaciones isotópicas del plomo en las columnas de muestras considerando que los sedimentos más profundos se corresponden con los más antiguos, y se analizó la concentración de mercurio y la proporción de isótopos estables de mercurio en cada edad.

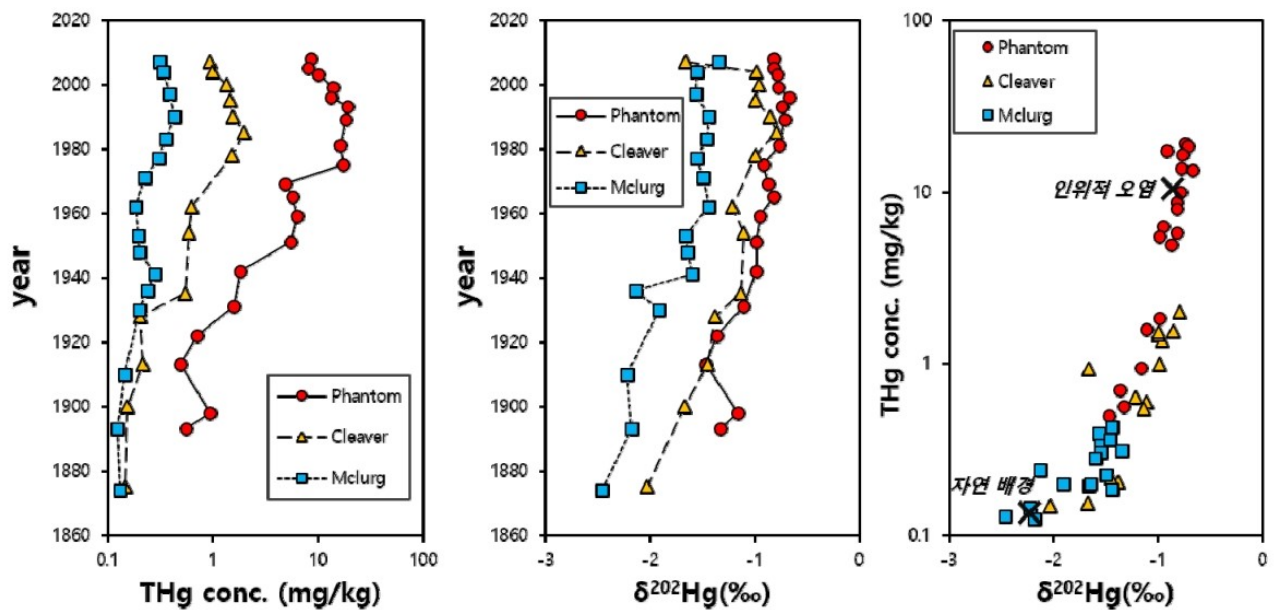


Figura N° 30: Gráficos de las variaciones en la concentración total y la composición isotópica del mercurio en tres núcleos de sedimentos.

La concentración de mercurio en Phantom Lake, ubicada cerca de la fundición, aumentó rápidamente hacia la superficie, mostrando un valor relativamente alto de $\delta^{202}\text{Hg}$. A través de un modelo de mezcla binaria de concentración de mercurio y valor de $\delta^{202}\text{Hg}$, se derivaron valores representativos de mercurio de fondo natural en la región y mercurio emitido por fundiciones, y se calculó la contribución del impacto de mercurio de fundición para cada período.

Como resultado, el lago Phantom se ha visto afectado en gran medida por el mercurio de fundición desde 1900, y el lago Cleaver tiene mercurio de fundición que alcanza ~80% desde la superficie hasta una profundidad de 17 cm. Confirmando la influencia.

El efecto del mercurio de fundición también se observó en la capa superficial del lago McClell, la más alejada de la fundición.

El estudio demuestra que las mediciones de la proporción de isótopos de mercurio sirven como una herramienta eficaz para rastrear la contaminación por mercurio causada por las emisiones atmosféricas de las actividades de fundición de metales.

Caso N° 3: La contaminación que no se ve: Investigación de isótopos de fuentes de mercurio en un arroyo afectado por múltiples actividades antropogénicas en un arroyo de Corea del Sur

Título del paper: "Isotope investigation of mercury sources in a creek impacted by multiple anthropogenic activities" (Jung, S. et al., 2021).

En 2016, se detectaron niveles alarmantes de mercurio en sedimentos (2,8-133 mg/kg) y bivalvos (>0,7 mg/kg) en Gumu Creek in Pohang, Corea del Sur. Esta zona está rodeada de pequeñas industrias de hierro, acero, equipamiento eléctrico, industrias químicas, entre otras. Para investigar las fuentes responsables de la contaminación en Gumu Creek, se midieron la concentración de mercurio (THg) y las proporciones de isótopos de mercurio en el suelo y los sedimentos de Gumu Creek y en las muestras de un vertedero de residuos peligrosos (HWL), aguas arriba y colapsado en 1994 y se compararon con la literatura existente de otros sitios contaminados. La información sobre las fuentes de mercurio se utiliza para identificar a los responsables y buscar las estrategias de remediación más adecuadas para el mercurio.

1. Características del lugar y recopilación de datos:

Gumu Creek es un arroyo artificial de 1-8 m de ancho y una profundidad de 0,2 – 1,5 m que fluye a través del complejo industrial de acero de Pohang, tiene una longitud de 4.8 km y un caudal de 0,05 a 0,16 m/seg.; desemboca en el río Hyeongsan y en la bahía de Yeongil. El arroyo está rodeado por un muro de hormigón las industrias manufactureras no han cambiado desde el período de funcionamiento inicial en la década de 1980. Según la investigación preliminar realizada por la División de Política Ambiental de Pohang en 2017, el THg de las aguas residuales descargadas de la industria individual fue inferior al mercurio doméstico, límite de carga de 5 µg/l.

Hay dos grandes instalaciones de fabricación de hierro y acero adyacentes a Gumu Creek, que pueden emitir mercurio a la atmósfera a través de la producción de metales y combustión de carbón. No obstante, estudios previos han demostrado no son contribuyentes significativos de mercurio, dado que las concentraciones totales de mercurio gaseoso (TGM) medidas en esta región (alrededor de 5,0 ng/m³) son solo ligeramente más altas que las de otras regiones urbanas de Corea del Sur (2,1–3,7 ng/m³). Las concentraciones de TGM medidas en Pohang tampoco mostraron relaciones significativas con NO₂, CO y SO₂, los principales contaminantes del aire, emitidos durante los procesos de combustión dentro de las instalaciones de fabricación de hierro y acero.

El vertedero de desechos peligrosos, que todavía está en funcionamiento, se encuentra a unos 0,5 km de la cabecera de Gumu Creek. En 1994 colapsó, derramando aproximadamente 50.000 toneladas de desechos. La mayoría de los residuos derrumbados se depositaron nuevamente en el mismo vertedero. Se cree que los desechos colapsados consisten en productos con mercurio agregado, generados por las industrias de curtido de cuero. Se han informado concentraciones elevadas de mercurio en los desechos y lodos generados por las industrias de curtido de cuero, que usan mercurio como biocida o pesticida para la conservación del cuero.

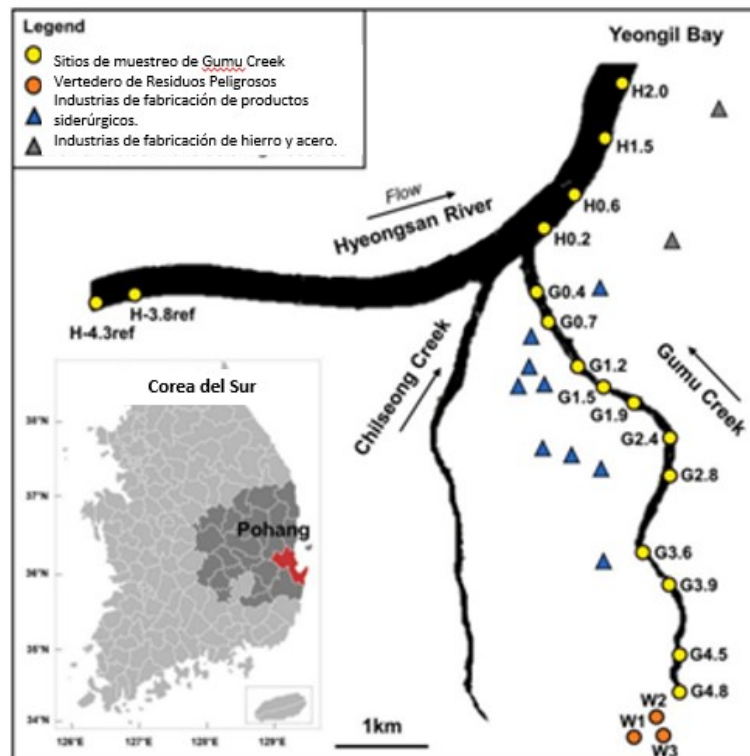


Figura N° 31: Mapa de las ubicaciones de muestreo en Gumu Creek (círculo amarillo) en Pohang, Corea del Sur. Gumu Creek se denota como G, seguido de kilómetros (km) de distancia desde la confluencia entre Gumu Creek y el río Hyeongsan. Los sitios de muestreo dentro de la HWL (círculo naranja) se indican como W. Las industrias que descargan aguas residuales tratadas en Gumu Creek se indican con triángulos azules y las industrias de fabricación de hierro y acero se indican con triángulos grises.

2. Análisis

Se tomaron muestras de sedimentos y suelo en once lugares a lo largo de Gumu Creek (Fig. 1), los 10 cm superiores de sedimento. En el vertedero de desechos peligrosos (HWL), se seleccionaron al azar tres ubicaciones (W1, W2, W3), separadas por 50 m. Todas las muestras de sedimentos, suelo y desechos se tamizaron a una fracción de 150 μm , que es el procedimiento estándar para informar y medir la concentración total de metales pesados en el suelo bajo el Ministerio de Medio Ambiente de Corea. Los sedimentos se tamizaron a una fracción de tamaño adicional de 63 μm según el estudio de Donovan et al. (2014, 2016) que sugiere que <63 μm es la fracción de tamaño más efectiva para la identificación de fuentes de mercurio.

Las concentraciones de mercurio total (THg) en el suelo y en los sedimentos de Gumu Creek no mostraron un patrón espacial definido.

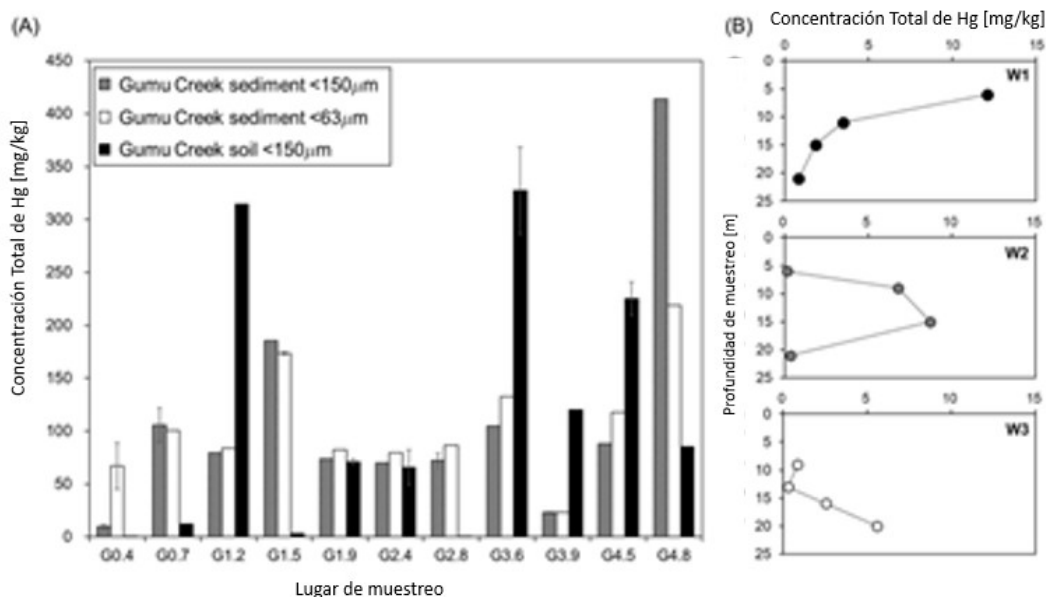


Figura N° 32: Concentraciones medias de THg de: A) el sedimento de Gumu Creek (<63 μm, <fracciones de 150 μm) y suelo (fracciones de <150 μm), y B) las muestras de núcleo de residuos del HWL en cada lugar y profundidad de muestreo

Para evaluar si los factores geoquímicos pueden explicar la distribución desigual, se evaluaron las relaciones entre: el THg del suelo, el sedimento, el contenido de materia orgánica y siete tipos de metales pesados medidos a lo largo de Gumu Creek.

Las concentraciones de THg en el suelo y los sedimentos de Gumu Creek fueron mucho más altas en comparación con el suelo y los sedimentos afectados por otras fuentes antropogénicas puntuales de mercurio, más altas que las de los sitios afectados por varios tipos de industrias manufactureras, fundiciones y derrame de cenizas de carbón; se comparan con los sitios afectados por la mina de mercurio Almadén en España y la mina de mercurio Idrija en Eslovenia, sin embargo, no hay actividades de minería de mercurio históricas y/o presentes en Corea del Sur y es difícil identificar las fuentes de contaminación de mercurio basándose únicamente en los análisis de concentración.

Se compararon las proporciones de isótopos de mercurio del suelo, los sedimentos de Gumu Creek y las muestras del vertedero analizadas en este estudio y los sedimentos afectados por varias fuentes antropogénicas puntuales de mercurio recopiladas de la literatura para descifrar las fuentes posibles de mercurio en Gumu Creek.

El suelo (<150 μm) y el sedimento (<63 μm) recolectados en Gumu Creek y las muestras del núcleo de desecho (<150 μm) de HWL, mostraron amplios rangos en $\delta^{202}\text{Hg}$ y $\Delta^{199}\text{Hg}$. Sin el suelo que tenía las concentraciones más bajas de THg ($0,30 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 3$), las proporciones de isótopos de mercurio del sedimento y el suelo ($\delta^{202}\text{Hg}$; $-0,83 \text{ a } -0,18\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}$; $-0,24 \text{ a } 0,01\%$, $n = 20$) estaban generalmente dentro de los rangos de las muestras del núcleo de residuos ($\delta^{202}\text{Hg}$; $-1,29 \text{ a } -0,38\%$, $\Delta^{199}\text{Hg}$; $-0,31 \text{ a } 0,01\%$, $n = 12$).

Se realizaron las comparaciones de relaciones de isótopos de mercurio entre las distintas muestras de Gumu Creek con los datos de la literatura a la fecha. Estas comparaciones sugieren que el sedimento y el suelo de Gumu Creek, así como el vertedero de residuos peligrosos, reflejan la influencia de varios tipos de fuentes. Entre ellas: líquido comercial, fenilmercurio y cenizas volantes, que son consistentes con las depositadas dentro del vertedero.

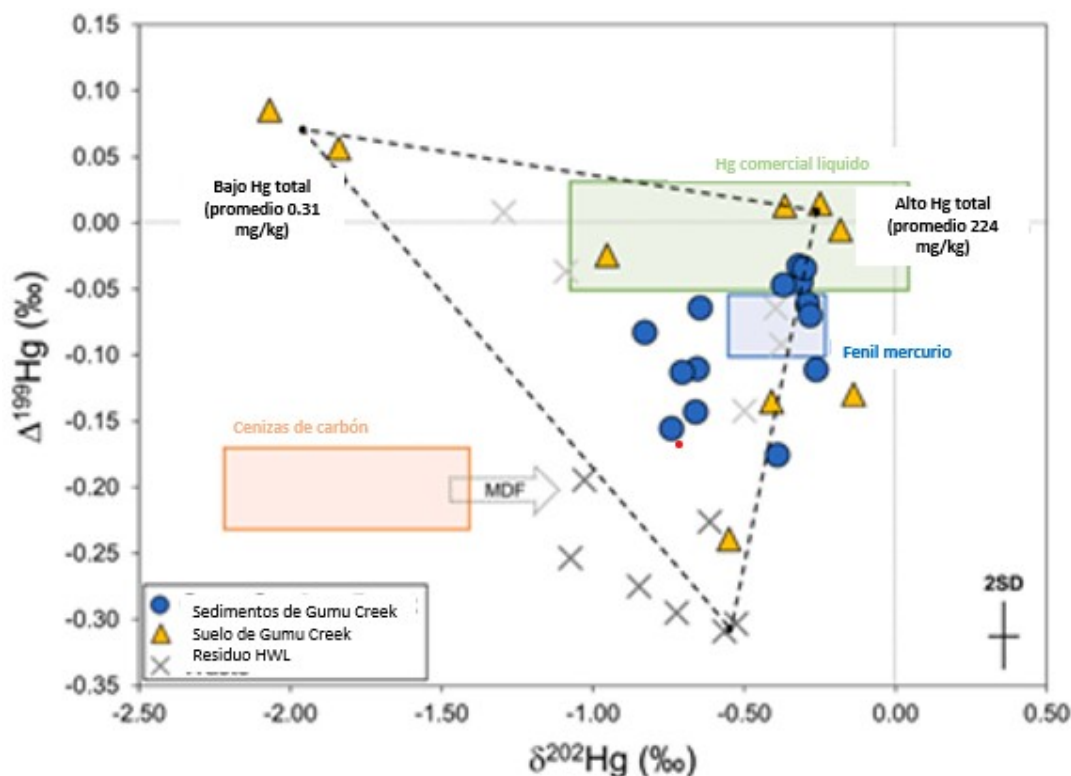


Figura N° 33: Valores de $\delta^{202}\text{Hg}$ y $\Delta^{199}\text{Hg}$ del suelo de Gumu Creek (triángulos), sedimentos (círculos) y los desechos del HWL (cruces). Las cajas sombreadas representan los rangos de $\delta^{202}\text{Hg}$ y $\Delta^{199}\text{Hg}$ de mercurio líquido comercial y los sedimentos afectados por fenil-Hg y derrame de cenizas de carbón. La flecha que se muestra junto al derrame de cenizas de carbón refleja el MDF potencial dentro de una Central eléctrica de carbón. Los extremos de cada línea discontinua representan los miembros finales del modelo de mezcla ternaria.

3.Resultado

Se propone que el vertedero colapsado que contiene múltiples fuentes de mercurio es responsable de la distribución heterogénea de mercurio en Gumu Creek.

El fraccionamiento posterior a la deposición o la dilución de mercurio con el fondo regional llevan a la variación observada en las proporciones de isótopos de mercurio.

- Primero, ausencia de un patrón espacial en la concentración de THg y las proporciones de isótopos de mercurio a lo largo del arroyo.
- Segundo, la falta de relaciones significativas entre las proporciones de isótopos de mercurio y $1/\text{THg}$ en el sedimento sugiere la presencia de múltiples fuentes de mercurio en Gumu Creek.
- Tercero, la ausencia de relaciones significativas entre las proporciones de isótopos de mercurio del suelo y del sedimento y el contenido de materia orgánica sugiere que los procesos posteriores a la deposición inducidos por factores geoquímicos no pueden explicar las proporciones de isótopos de mercurio observadas.

Un estudio reciente informó que la mayoría del mercurio en el sedimento y el suelo de Gumu Creek está en forma de HgS (precipitado) por lo que solo una pequeña fracción sería lábil para ser fraccionado a través de procesos físicos y biogeoquímicos.

La distribución heterogénea y elevada de mercurio en todo Gumu Creek y las proporciones de sus isótopos son consistentes con las fuentes de mercurio depositadas en el vertedero. Además, el modelo de mezcla ternaria proporcionó la confirmación adicional de que múltiples fuentes de mercurio, incluido el mercurio líquido comercial y el mercurio contenido en las cenizas volantes depositadas en el

vertedero, contribuyeron a las proporciones de isótopos de mercurio observadas en el sedimento y el suelo de Gumu Creek.

Los tres casos presentados demuestran que el análisis de concentración por sí solo no puede proporcionar suficiente información sobre las fuentes responsables de la contaminación por mercurio, sobre todo en sitios donde la distribución de mercurio es heterogénea y existen múltiples actividades antropogénicas.

10. Conclusión

En el contexto actual de creciente preocupación por la calidad ambiental, y de cómo esta variable condiciona o afecta la calidad de vida; la identificación y determinación precisa de los contaminantes y su fuente se ha convertido en una prioridad para la preservación del ecosistema y la salud humana.

El análisis de la concentración de contaminantes vertidos al medio ambiente se ha utilizado ampliamente en investigaciones científicas ambientales. Sin embargo, tiene la limitación de que solo proporciona información cuantitativa, por lo que es útil para propósitos de monitoreo; no obstante, su empleo no nos permite responder: ¿Cuál o cuáles son las fuentes responsables de la emisión?, ¿Cuánto tiempo lleva aquí? ¿Ha sido degradado?, sobre todo si la contaminación involucra mezclas complejas.

El estudio y manejo del mercurio en la industria petrolera requiere de un enfoque multifacético que abarque desde la identificación de la fuente hasta la evaluación de los impactos ambientales y en la salud humana.

La Cuenca Austral y del Golfo San Jorge son áreas clave de exportación de hidrocarburos en Argentina, de acuerdo con estudios sobre los ciclos geológicos y la diagénesis de los hidrocarburos, el mercurio puede encontrarse en la roca madre y liberarse durante los procesos de extracción, especialmente si el crudo atraviesa capas geológicas que contienen mercurio.

En un análisis sobre las cuencas hidrocarburíferas en otras regiones se ha detectado que el mercurio puede asociarse con la actividad de refinación, procesamiento y liberación de gas natural.

Aunque no se ha encontrado un estudio específico que analice en detalle la presencia de mercurio en las Cuencas Austral y del Golfo San Jorge, investigaciones en cuencas similares y el hecho de que la refinería Campana este detectándolo en sus procesos, indican la asociación entre la actividad hidrocarburífera y la movilización de mercurio en estas regiones.

Con la ayuda de las técnicas analíticas como el uso de la espectrometría de masas con plasma acoplado y múltiples colectores (MS-IPC-MS), que permite detectar elementos en muy bajas concentraciones y separarlos en función al fraccionamiento isotópico; vemos que el mercurio presenta un fraccionamiento isotópico característico en función a los procesos biótico u abióticos que sufre desde su fuente. El empleo del MS-IPC-MS, permite determinar que las vías biológicas de reducción de Hg^{++} , como la degradación de metilmercurio, no muestran ningún indicio de MIF, y todos los efectos de fraccionamiento pueden explicarse únicamente por MDF, indicando que una muestra con ausencia de MIF, sirve como herramienta para diferenciar entre las vías de transformación bióticas y abióticas del mercurio en la naturaleza, permitiendo rastrear la "historia" reciente de mercurio en el medio ambiente simplemente monitoreando el tipo de fraccionamiento impreso. Esta técnica sirve para considerar si la firma ambiental medida refleja la firma de la fuente, y en qué medida, la firma de la fuente original fue alterada por procesos geoquímicos o incluso modificada por la mezcla de depósitos de mercurio atmosférico de composición diferente; permitiendo determinar el quién y cuando fueron derramados los hidrocarburos sobre el terreno o las fuentes de agua.

Al comparar la legislación argentina versus las de otras regiones como Japón, Argentina se encuentra retrasada en los seguimientos, monitoreos y reglamentaciones. Con la adhesión al Convenio de Minamata, se implementan regulaciones aisladas sobre distintos aspectos del mercurio y su afectación a la salud y al ambiente, el mayor desafío es propiciar una actividad regulatoria que aborde la temática de una manera integral. Contar con una red de monitoreo que analice periódicamente concentraciones de mercurio (total y de especies relevantes) en distintas matrices; actualmente existen puntos aislados en los que distintos organismos realizan mediciones periódicas o han realizado mediciones puntuales en el pasado.

Los puntos de monitoreo existentes relevados no se encuentran compilados en una base de datos armonizada, no todos son de acceso público y muchos carecen de información metodológica, por lo que resulta complejo acceder a la información, evaluarla y realizar análisis comparativos.

Entre las medidas que Argentina debe tomar esta la de dictar una ley de presupuestos mínimos, con validez en todo el territorio nacional, que establezca los estándares a ser considerados en materia de residuos peligrosos, entre los cuales sean regulados los desechos de y con mercurio.

Mejorar la capacidad de muestreo y monitoreo del mercurio y sus compuestos en diferentes matrices, el MIA (Minamata en Argentina) detecto que se carece de la capacidad para identificar y evaluar los sitios potencialmente contaminados y las poblaciones expuestas.

Las técnicas de eliminación de mercurio en el petróleo y el gas incluyen la captura con carbón activado, la separación por membrana y los tratamientos químicos; dada la importancia de las regulaciones ambientales y las técnicas de control disponibles, es crucial evaluar y mitigar los posibles impactos del mercurio tanto en los ecosistemas locales como en la salud del personal expuesto. La implementación de tecnologías de eliminación en las etapas de procesamiento de hidrocarburo es un paso clave para prevenir la contaminación por mercurio en estas regiones.

La toxicidad del mercurio es un tema crítico, abordar los efectos en estos dos aspectos- la salud de los trabajadores y el impacto en el medio ambiente- requiere comprender los mecanismos de exposición y las consecuencias.

Requiere implementar un monitoreo constante de los niveles de mercurio en el aire y en las instalaciones donde se procesan los hidrocarburos, el impacto no necesariamente es causado por exposición a cantidades elevadas de mercurio en el ambiente laboral, sino que también puede ocurrir con niveles bajos de exposición.

Los compuestos inorgánicos del mercurio no son cancerígenos y no tienen los efectos teratógenos que sí poseen los compuestos orgánicos. Los niveles de mercurio total en sangre de 15 µg/l y en orina 35 µg/g creatinina han mostrado ser eficaces como indicadores biológicos, para evitar repercusiones negativas en la salud del trabajador expuesto; sin embargo, se debería profundizar la investigación de los efectos a estos niveles de exposición "seguros", sobre la visión del trabajador.

El diagnóstico de mercurialismo ocupacional en nuestro país no es frecuente, la Superintendencia de Riesgos del Trabajo mantiene registros de casos de enfermedades laborales asociadas al mercurio, lamentablemente el código de la enfermedad y la descripción no facilitan la identificación de la causa y no es posible confirmar que los casos reportados se deban a la exposición al mercurio.

Es necesario mejorar la codificación de las enfermedades laborales para poder reportar con una mayor claridad los casos cuyas causales se relacionan con este tipo de exposición, pero la sola presencia del metal en una actividad industrial debería ser suficiente para considerarlo en el diagnóstico diferencial.

Es fundamental recordar que la implementación de medidas de prevención efectivas depende en gran medida de la identificación previa de la presencia de mercurio. Si no se realizan las búsquedas y análisis correspondientes, el mercurio puede pasar desapercibido, lo que compromete cualquier intento de mitigación y control. En otras palabras, no se puede gestionar lo que no se conoce. Por lo tanto, el primer paso en cualquier estrategia de manejo y prevención es la búsqueda activa; debemos promover estudios que analicen las concentraciones de mercurio en las Cuencas Austral y en el Golfo San Jorge para confirmar estos inicios y mejorar la gestión ambiental.

11. Glosario

Absorber: Atraer y retener [un cuerpo] entre sus moléculas a otro en estado líquido o gaseoso.

Ácido húmico: son una parte importante de materia oscura del humus y consisten en mezclas heterogéneas de moléculas de pequeño tamaño que se forman a partir de la transformación bioquímica de células muertas y se asocian mutuamente en estructuras supramoleculares, que pueden separarse en sus componentes de menor tamaño por fraccionamiento químico.

Adsorción: Fenómeno por el cual un sólido o un líquido atrae y retiene en su superficie gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos.

Albúmina: proteína rica en azufre y soluble en agua, producida por el hígado transporta varias hormonas, vitaminas y enzimas por el cuerpo.

Alquilmercurio: Compuestos orgánicos de mercurio en los que el mercurio está unido a un grupo alquilo.

Alúmina: es el óxido de aluminio (Al₂O₃), una cerámica con una estructura cristalina que la hace extremadamente dura.

Alucinación: Percepción de una imagen, un objeto o un estímulo exterior inexistentes que son considerados como reales.

Amalgamas: aleación (fundición de dos o más elementos de los cuales al menos uno es un metal) que combina mercurio con otros metales.

AMAP: Arctic Monitoring and Assessment Programme.

Aminoácido: es una molécula orgánica con un grupo amino y un grupo carboxilo en un extremo. Son la base de las proteínas.

Anaeróbicos: microorganismos que son capaces de sobrevivir y multiplicarse en ambientes que no tienen oxígeno.

ANMAT: Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica.

Anóxico: aguas anóxicas son zonas de agua marina, agua dulce o de aguas subterráneas en las que el oxígeno disuelto está agotado.

Antisépticos: sustancias que, aplicadas de forma tópica, sobre los tejidos vivos, tienen la capacidad de destruir los microorganismos o de inhibir su reproducción.

Anuria: Ausencia total de orina o en cuantía inferior a 50 ml en 24 horas.

Areniscas: es una roca sedimentaria de tipo detrítico, que contiene clastos de tamaño arena.

Bactericidas: sustancia que se usa para eliminar bacterias.

Barrera hematoencefálica: son las células endoteliales que separa los componentes sanguíneos, se encuentran en el interior de todos los vasos sanguíneos del cuerpo, pero al llegar al cerebro su distribución espacial se vuelve más densa.

Barrera placentaria: Pared que separa la sangre placentaria de la fetal

Barriles: Se toma como referencia al hablar de barril de crudo o petróleo a la unidad de 42 galones (aproximadamente 159 litros)

Bénticos: En ecología se llama bentos a la comunidad formada por los organismos que habitan el fondo de los ecosistemas acuáticos.

Bentonita: arcilla de grano muy fino que se forma a partir de ceniza volcánica. Consiste principalmente en minerales esmectitas, normalmente montmorillonita, y se activa con agua para que adquiera una consistencia pastosa, como de barro. Existen dos tipos de arcilla de bentonita: de calcio y de sodio

Benzoquinona: se conoce como p-benzoquinona, 1,4-ciclohexadiendiona o simplemente como quinona, son compuestos presentes en la naturaleza, se forman de la oxidación de compuestos aromáticos para dar la correspondiente dicetona.

Bioacumulación: es el proceso de acumulación de sustancias químicas en organismos vivos de forma que estos alcanzan concentraciones más elevadas que las concentraciones en su medio o en los alimentos.

Biota: conjunto de los organismos vivos, conjunto de especies de plantas, animales y otros organismos que ocupan un área determinada.

Calizas: roca sedimentaria compuesta mayoritariamente por carbonato de calcio (CaCO₃).

Catalasa: enzima en todos los seres vivos, necesaria para descomponer el peróxido de hidrógeno, un compuesto tóxico, que se produce durante el metabolismo celular.

Catetos: Cada uno de los dos lados que forman el ángulo recto en un triángulo rectángulo.

Ciclo Biogeoquímico: La manera como un elemento, o un compuesto, se mueve entre sus diversos lugares en la biósfera. Estos procesos se caracterizan por producir, circular, reciclar, purificar, preservar y liberar los elementos químicos, geológicos y orgánicos.

Cinabrio: también conocido como cinabarita, es un mineral de la clase de los sulfuros, compuesto por un 85 % de mercurio y un 15 % de azufre.

Clorofila: son una familia de pigmentos de color verde que se encuentran en las cianobacterias y en todos aquellos organismos que contienen cloroplastos o membranas tilacoidales en sus células, lo que incluye a las plantas y a diversas algas.

Contaminante: Una sustancia que se encuentra en un medio al cual no pertenece o que lo hace a niveles que pueden causar efectos (adversos) para la salud o el medio ambiente.

Corteza Terrestre: es la zona más externa de la estructura concéntrica de la geosfera, la parte sólida de la Tierra.

Cuencas sedimentarias: es una zona deprimida de la corteza terrestre de origen tectónico donde se acumulan sedimentos.

Delirio: estado mental que causa confusión, desorientación y no poder pensar o recordar con claridad.

Densidad: Relación entre la masa y el volumen de una sustancia.

Derivatización: es la modificación química de un compuesto para obtener otro con propiedades más adecuadas para el procedimiento analítico utilizado. Resulta una herramienta analítica que puede usarse para ofrecer selectividad y sensibilidad.

Derrames: es un vertido de una sustancia que se produce debido a un accidente o práctica inadecuada que contamina el medio ambiente.

Desinfectante: sustancia o proceso que se usa para destruir gérmenes, como virus, bacterias y otros microbios que causan infecciones y enfermedades, se usan sobre todo en objetos, y no en los seres vivos.

Disnea: es la dificultad respiratoria o falta de aire.

Disposición trifásica: consiste en el tratamiento de un flujo compuesto por tres fases diferentes, una en estado gaseoso y las otras dos en estado líquido.

Ecotoxicidad: es la medida del impacto de sustancias, en organismos vivos, en varios ecosistemas: agua dulce, agua de mar y medios terrestres. Dependiendo del método, podemos estudiar la toxicidad aguda o la toxicidad crónica.

Efluentes industriales: corrientes residuales tanto en forma líquida, sólida o gaseosa originados durante los procesos industriales. En dichos efluentes industriales, se pueden encontrar sustancias contaminantes disueltas y/o en suspensión.

Eritrocitos: llamados glóbulos rojos o hematíes, son las células más numerosas de la sangre.

Escorrentía: Agua de lluvia que circula libremente sobre la superficie de un terreno.

Especiación: En el contexto químico, se refiere a la discriminación entre las distintas especies químicas en las que puede encontrarse un elemento, por lo general un metal.

Fenilmercurio: es un catión, $C_6H_5Hg^+$, que forma compuestos orgánicos de mercurio tales como el acetato de fenilmercurio y el cloruro de fenilmercurio. Ambos se utilizan como funguicidas.

Fitoplacton: es un plancton vegetal, son microalgas que obtienen su energía y nutrientes a través de la energía solar por el proceso conocido como fotosíntesis y por ello, casi siempre se encuentran cerca de la superficie del agua.

Formación Springhill: está caracterizada por areniscas finas a medianas cuarzosas y conglomerádicas.

Fotooxidación: Proceso por el cual determinadas sustancias se oxidan por el efecto de la luz.

Fototróficos: organismos que realiza la síntesis de materia orgánica a través de la utilización de energía radiante.

Fraccionamiento: Acción de fraccionar; separar cada uno de los compuestos de una mezcla ateniéndose a alguna propiedad física o química.

Fuentes Antropogénicas: son aquellas que derivan directamente de la actividad humana. Desde los residuos industriales hasta el día a día urbano.

Funciones biológicas: procesos que se realizan en los seres vivos y que contribuyen a la conservación de la especie como la respiración, alimentación, metabolismo.

Fungicidas: son sustancias que se emplean para eliminar o impedir el crecimiento de hongos y mohos perjudiciales para las plantas, o animales.

Gastroenteritis ulcerosas: enfermedad inflamatoria intestinal que provoca úlceras (llagas) en el tracto digestivo.

Glutación: es una proteína compuesta por tres aminoácidos: cisteína, ácido glutámico y glicina; participa en la eliminación de las toxinas de las células, el transporte de vitaminas y minerales.

Hemoglobina: Proteína del interior de los glóbulos rojos que transporta oxígeno desde los pulmones a los tejidos y órganos del cuerpo; además, transporta el dióxido de carbono de vuelta a los pulmones.

Hemoptisis: expulsión por la boca de sangre procedente del aparato respiratorio a nivel subglótico (del árbol traqueo bronquial o de los pulmones).

Herbicidas: producto químico utilizado para controlar / eliminar plantas indeseadas. Son agroquímicos que producen una disrupción fisiológica o metabólica en una planta por un lapso suficiente para matarla.

Hidrocarburos alifáticos: son compuestos orgánicos constituidos por carbono e hidrógeno cuyo carácter no es aromático; agrupaciones hidrocarbonadas lineales de fórmula $(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$.

Hidroperoxidasas: utilizan peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico como sustrato.

Hipolimnion: en lagos la zona profunda de temperatura más fría, próxima a los 4 °C

Hipotenusa: es el lado opuesto al ángulo recto en un triángulo rectángulo, resultando ser su lado de mayor longitud.

Homólogos: correspondiente o equivalente a otra persona o cosa por tener algunas características relevantes comunes.

Humus: capa superior de los suelos con actividad orgánica. Se compone de productos orgánicos de naturaleza coloidal, que provienen de la descomposición de los restos orgánicos por organismos y microorganismos descomponedores (como hongos y bacterias).

Impactos ambientales: es la alteración o modificación que causa una acción humana sobre el medio ambiente.

Índice de refracción: Se denomina índice de refracción al cociente de la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el medio cuyo índice se calcula.

Inmunotóxicas: anticuerpo monoclonal, una citocina o una inmunoglobulina, que se une mediante un enlace químico a una toxina (sustancia tóxica).

Insecticidas: compuesto químico utilizado para matar insectos.

Intercambio iónico: es un intercambio de iones entre dos electrolitos o entre una disolución de electrolitos y un complejo.

Isocinético: muestreos que requieren iguales condiciones de velocidad en la chimenea y en la boquilla de toma de muestra para garantizar la representatividad de la porción muestreada.

Isótopos: Forma de un elemento químico en el que los átomos tienen el mismo número de protones, pero un número diferente de neutrones (partes del núcleo de un átomo).

Legislación: ley que ha sido creada por un legislativo u otro órgano de gobierno. El término puede referirse a una sola ley, o al cuerpo colectivo de leyes promulgadas.

Ligando: En química, un ligando o ligante es un ion o molécula que se une a un átomo metálico central para formar un complejo de coordinación. El enlace entre el metal y el ligando generalmente involucra la donación de uno o más pares de electrones del ligando.

Lipofílica: comportamiento de toda molécula que tiene afinidad por los lípidos.

Litósfera: capa más sólida y superficial del planeta Tierra, formada por la corteza terrestre y la capa superior del manto terrestre y es la superficie más fría del planeta, sobre la que habitan todos los seres vivos.

Lixiviación: Extracción de la materia soluble de una mezcla mediante la acción de un disolvente líquido.

Lumen: Espacio interno de un componente o estructura celular.

Marcadores: evento que se produce en un sistema biológico y se interpreta como indicador del estado de salud, de la esperanza de vida o del riesgo de enfermedad. Suelen clasificarse en biomarcadores de: exposición, efecto y de susceptibilidad.

Margas: tipo de roca sedimentaria compuesta principalmente de calcita y arcillas, se depositan en entornos marinos o lacustres.

MDF: fraccionamiento dependiente de la masa.

Medio reductor: elemento o compuesto en una reacción química redox que pierde o "dona" un electrón a un receptor de electrones.

Merbromina: La merbromina o mercurocromo es un compuesto organomercurial de color verde en estado sólido, cuya fórmula molecular es $C_{20}H_8Br_2HgNa_2O_6$; es un medicamento que actúa impidiendo el desarrollo de microorganismos en la piel. Este fármaco es un derivado del mercurio que detiene el crecimiento de las bacterias y hongos.

Mercurio: El mercurio (cuyo símbolo químico es Hg) es un metal pesado que existe naturalmente en el ambiente, es altamente tóxico, persistente, es considerado uno de los diez productos o grupos de productos químicos que plantean especiales problemas de salud pública.

Metacinabrio: es un mineral de la clase de los minerales sulfuros. Es un polimorfo poco común del cinabrio mineral, que se forma en un sistema de cristal diferente.

Metales: sustancias elementales, como: oro, plata y cobre. Cristalinos en su forma sólida y son buenos conductores de la electricidad y el calor, tienen un aspecto brillante y son dúctiles.

Metalotioneína: son proteínas con masa molar entre 6-7 kDa, alto contenido de cisteínas (30%) y ausencia de aminoácidos aromáticos. Se encargan de mantener la homeostasis del Zn y Cu e intervienen en la desintoxicación de metales no esenciales, como Cd y Hg.

MIF: fraccionamiento independiente de la masa.

MOS: *materia orgánica sedimentable*.

NADPH: Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato citocromo P450 reductasa

Necrosis tubular: trastorno renal que involucra daño a las células de los túbulos de los riñones, estos pequeños conductos ayudan a filtrar la sangre cuando pasa a través de ellos.

Nylon: poliamida, un polímero que contiene grupos funcionales químicos amida (RCONR'R'') y que presenta propiedades físicas muy particulares, sobre todo en materia de resistencia, elasticidad y transparencia.

OPEP: *Organización de países productores de petróleo*.

Oxidación: es una reacción química donde un compuesto cede electrones, y por lo tanto aumenta su estado de oxidación. Reacciones químicas en las que el oxígeno se combina con otras sustancias, formando moléculas llamadas óxidos.

Parestesia: sensación de hormigueo.

Péptidos: cadena corta de aminoácidos (habitualmente de 2 a 50) vinculados por uniones químicas.

Permafrost: terreno que haya permanecido congelado durante al menos dos años y está conformado por tierra, rocas y sedimentos amalgamados en un todo por el hielo, el cual actúa como cemento.

Peroxidasa: enzima que cataliza la oxidación de un amplio número de sustratos orgánicos e inorgánicos, utilizando el poder oxidante del peróxido de hidrógeno.

Persistente: Que sigue durando o se mantiene constante por largo tiempo.

Petróleo: El petróleo (del griego: πετρέλαιον, lit. «aceite de roca») es una mezcla de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua.

pH: es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa. El pH indica la concentración de iones de hidrógeno presentes en determinadas disoluciones.

Pirita: mineral del grupo de los sulfuros cuya fórmula química es FeS_2 . Se compone de un 53,48 % de azufre y un 46,52 % de hierro.

Piscívora: Que se alimenta de peces.

Placas Tectónicas: La capa más externa de la tierra se llama corteza y se rompe en grandes pedazos llamados placas tectónicas que mueven lentamente.

Placenta: órgano que se desarrolla en el útero durante el embarazo. Esta estructura provee oxígeno y nutrientes al bebé en crecimiento.

Plasma: una parte de nuestra sangre que está hecha de agua, sales y proteínas, fluido coloidal, abarca el 55% del volumen sanguíneo.

PNUMA: Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.

Poliéster: es un tipo de resina plástica que se obtiene del petróleo, siendo el PET (politereftalato de etileno) el plástico o formato más fabricado. Este material, muy resistente a la corrosión y el calor, suele emplearse en todo el mundo para producir botellas y otros envases plásticos.

Polietileno: es un polímero termoplástico blanquecino, es químicamente el polímero más simple. Se representa con su unidad repetitiva. Es uno de los plásticos más comunes debido a su bajo precio y simplicidad en su fabricación.

Polipropileno: es el polímero termoplástico, parcialmente cristalino, que se obtiene de la polimerización del propileno.

Porfirina: grupo prostético de las cromoproteínas porfirínicas. Están compuestas por un anillo tetrapirrólico con sustituyentes laterales y un átomo metálico en el centro, unido mediante cuatro enlaces de coordinación, en combinación con el hierro, forman el componente hemo tales como la hemoglobina y la mioglobina.

Ppb: unidad de medida, partes por billón.

Precipitación: es un proceso de obtención de un sólido a partir de una disolución. Puede realizarse por una reacción química, por evaporación del disolvente, por enfriamiento repentino de una disolución caliente, o por cambio de polaridad del disolvente.

Procesos bioquímicos: son todas las reacciones químicas del metabolismo celular que se dan en las células de los organismos vivos.

Prospecciones: Exploración del terreno para descubrir la existencia de yacimientos geológicos, petróleo, minerales, agua u otra cosa.

Punto de ebullición: es la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es igual a la presión que rodea al líquido y se transforma en vapor. El punto de ebullición de un líquido varía según la presión ambiental que lo rodea.

Quelación: es el proceso por el cual un compuesto químico forma complejos solubles con iones metálicos, conocidos como antagonistas o secuestradores de metales pesados, son sustancias que promueven la formación de enlaces múltiples con un único ion metálico para formar un complejo.

Rango dinámico: en detector cromatográfico es el intervalo de concentración o flujo másico de una sustancia en la fase móvil, dentro del cual la sensibilidad del detector es constante, con una variación determinada, normalmente ± 5 por ciento.

Relaciones Isotópicas: cocientes referidos a un isótopo estable y suficientemente abundante del elemento

Remediación: tratamiento o conjunto de operaciones que se realizan con el objetivo de recuperar la calidad del subsuelo contaminado.

Remoción: consiste en quitar, borrar, eliminar, llevar una cosa de un lugar hacia otro o en modificar la situación, el estado o la condición.

Resinas: son materiales sintéticos, normalmente esferas de 0,5-1 mm de diámetro, destinadas al tratamiento de aguas residuales industriales. Están formadas por una matriz polimérica a la que se le han unido una gran cantidad de radicales polares, ácidos o bases.

Roca madre: En geología, base rocosa, sustrato rocoso u horizonte R a la roca consolidada bajo las zonas recubiertas por materiales alterados o disgregados, suelos o regolitos, de la superficie de un planeta terrestre, por lo general de la Tierra. Es el horizonte basal de la estructura de un suelo

Roca reservorio: donde se aloja el petróleo, con la característica fundamental que es porosa y permeable, tales como las areniscas, aunque también pueden ser los carbonatos.

Rocas eruptivas: formada cuando material sólido dislocado y despedazado es explosiva o aéreamente eyectado desde una boca volcánica, o roca formada cuando fragmentos sólidos son incorporados dentro de la lava en desplazamiento.

RONs: Especies reactivas de oxígeno y nitrógeno.

Sistema entero hepático: proceso de secreción y reabsorción de las sales biliares desde el hígado hacia el intestino y viceversa

Sulfuros: es la combinación del azufre con un elemento químico o con un radical.

Técnicas Espectroscópicas: son aquellas en las que el analito sufre procesos de absorción, emisión o luminiscencia se basan en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia.

Tiol: en química orgánica, un tiol es un compuesto que contiene el grupo funcional formado por un átomo de azufre y un átomo de hidrógeno.

Tiomersal: conocido también como mentiolé o timerosal, o con los nombres comerciales merthiolate, es un compuesto organomercurio con una reconocida acción antiséptica y antifúngica. Fórmula: $C_9H_9HgNaO_2S$

Traslación: es un mecanismo de transporte de membrana activo.

Trépano: dispositivo que se coloca en el final de una sarta de perforación para que rompa, corte y mueva las formaciones rocosas mientras se perfora un pozo. Ya sea este un pozo de gas, agua o petróleo.

Turberas: son un tipo de humedal, compuesto por musgos o por plantas vasculares.

Ug: microgramo

Zooplacton: fracción del plancton constituida por seres que se alimentan por ingestión de materia orgánica ya elaborada.

Viscosidad: es una medida de su resistencia a las deformaciones graduales producidas por tensiones cortantes o tensiones de tracción en un fluido

12. Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura N°1: Imagen de las Cuencas Sedimentarias Argentinas. | 5 |
| Figura N°2: Modelo de una trampa estructural en roca sedimentaria. | 7 |
| Figura N°3: Planisferio con datos de producción de crudo en MT-2020. | 8 |
| Figura N°4: Distribución de mercurio en Argentina. | 9 |
| Figura N°5: Principales minas de mercurio y cuencas de gas y petróleo en el mundo. | 10 |
| Figura N°6: Mólodelo de un equipo de perforación. | 11 |
| Figura N°7: Modelo de aparato individual del bombeo (AIB). | 12 |
| Figura N°8: Modelo de separador y tanques de almacenamiento de petróleo. | 12 |
| Figura N°9: Circuito del mercurio en un esquema de destilación de crudo. | 13 |
| Figura N°10: Ciclo Biogeoquímico del mercurio. | 20 |
| Figura N°11: Especiación del mercurio (II) en función del pH y la concentración de Cl ⁻ . | 23 |
| Figura N°12: Estabilidad del mercurio según el Eh-pH. | 23 |
| Figura N°13: Ciclo del mercurio, incluidos los flujos entre compartimentos ambientales. | 26 |
| Figura N°14: Esquema simplificado de los siete isótopos estables sufren fraccionamiento dependiente de la masa (MDF). | 27 |
| Figura N°15: Diagrama de bioacumulación de mercurio en cadena alimentaria en campos petroleros. | 31 |
| Figura N°16: Modelo conceptual de la red alimentaria terrestre. | 32 |
| Figura N°17: Modelo toxicocinético del mercurio inorgánico. | 34 |
| Figura N°18: Diagrama simplificado de los componentes de ICP-MS de cuádruplo. | 55 |
| Figura N°19: ICP-MS, esquema: celda de colisión con helio elimina la interferencia espectral. | 56 |
| Figura N°20: Rangos aproximados de los límites de detección en ug/l. | 56 |
| Figura N°21: Esquema de precipitación de mercurio con sulfuros. | 58 |
| Figura N° 22: Columna de carbon activado para remover el mercurio. | 61 |
| Figura N°23: Cofiguraciones del la columna de carbón activado para remover mercurio. | 61 |
| Figura N°24: : Proceso termico en batch para remover el mercurio del suelo. | 63 |
| Figura N° 25: Patrones en el fraccionamiento de isótopos. Experimentales. | 68 |
| Figura N°26: Huellas digitales del mercurio debido a MDF ($\delta^{202}\text{Hg}$) y MIF ($\Delta^{199}\text{Hg}$). | 71 |
| Figura N°27: Mapa de fuentes de mercurio y recolección de muestras de Crystal River. | 74 |
| Figura N°28: $\delta^{202}\text{Hg}$ (%) versus $\Delta^{199}\text{Hg}$ (%) medido en muestras de precipitación y carbón en Crystal River, Fl. | 75 |
| Figura N° 29: Google maps – Canadá-Ubicación de la fundición Flin Flon. | 76 |
| Figura N° 30: Variaciones en la concentración total y la composición isotópica del mercurio en tres núcleos de sedimentos de Flin Flon. | 77 |
| Figura N° 31: Ubicaciones de muestreo en Gumu Creek en Pohang, Corea del Sur. | 79 |
| Figura N° 32: Concentraciones medias de THg de: A) el sedimento de Gumu Creek y suelo, y B) muestras de residuos del HWL en cada lugar y profundidad de muestreo. | 80 |
| Figura N° 33: Valores de $\delta^{202}\text{Hg}$ y $\Delta^{199}\text{Hg}$ del suelo de Gumu Creek. | 81 |

13. Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1: Propiedades físicas del mercurio. | 16 |
| Tabla 2: Datos seleccionados de solubilidad y volatilidad para el mercurio elemental y algunos compuestos de mercurio en el agua. | 16 |
| Tabla 3: Abundancia natural aproximada de Compuestos de mercurio en Hidrocarburos. | 17 |
| Tabla 4: Especies típicas de mercurio por compartimento. | 30 |
| Tabla 5: Absorción y toxicidad de compuestos mercúrico. | 36 |
| Tabla 6: Enfermedades profesionales asociadas al mercurio y sus compuestos. | 39 |
| Tabla 7: Acuerdos internacionales relacionados con el tratamiento del mercurio. | 43 |
| Tabla 8: Normativas legales Nacionales para la gestión de metales pesados. | 44 |
| Tabla 9: Leyes provinciales relacionadas a la gestión del cuidado del ambiente. | 47 |
| Tabla 10: Ordenanzas municipales de Comodoro Rivadavia. | 48 |
| Tabla 11: Ventajas y limitaciones de las técnicas de detección de mercurio. | 52 |
| Tabla 12: Tratamientos de desechos de mercurio y recuperación por métodos térmicos. | 63 |

14. Bibliografía

- Adriano, D. C., & Adriano, D. C. (1986). Other trace elements. Trace elements in the terrestrial environment, 470-501.
- Agilent_Spectroscopy_Hardware_ES (Fundamento de Espectrometría Atómica) pdf. Número de publicación 5991-6593ES.
- Avila, R. Trampas petrolíferas. Venelogia. Recuperado el 10 de marzo de 2024, de <https://www.venelogia.com/archivos/9645/>
- Ballatori, N., & Clarkson, T. W. (1985). Biliary secretion of glutathione and of glutathione-metal complexes. *Toxicological Sciences*, 5(5), 816-831.
- Barnes, R.M. (1993). Avances en espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente: nutrición humana y toxicología. *Analytic chemical acta*, 283(1), 115-130.
- Bergquist, B. A., & Blum, J. D. (2007). Mass-dependent and-independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science*, 318(5849), 417-420.
- Blum, J. D., & Bergquist, B. A. (2007). Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 388, 353-359.
- Blum, J. D. (2013). Mesmerized by mercury. *Nature chemistry*, 5(12), 1066-1066.
- Blum, J. D., Chen, C. Y., Meattley, D. E., & Mason, R. P. (2014). Mercury Isotope Study of Sources and Exposure Pathways of Methylmercury in Estuarine Food Webs in the Northeastern U.S. (N°48). ACS Publications-Environ. Sci. Technol. <https://doi.org/10.1021/es5020554>
- Blum, J. D., Sherman, L. S., & Johnson, M. W. (2014). Mercury isotopes in earth and environmental sciences. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42(1), 249–269. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-050212-124107>
- Chapman, L., & Chan, H. M. (2000). The influence of nutrition on methyl mercury intoxication. *Environmental health perspectives*, 108(suppl 1), 29-56.
- Christensen, G. A., Wymore, A. M., King, A. J., Podar, M., Hurt Jr, R. A., Santillan, E. U., ... & Elias, D. A. (2016). Development and validation of broad-range qualitative and clade-specific quantitative molecular probes for assessing mercury methylation in the environment. *Applied and environmental microbiology*, 82(19), 6068-6078.
- Clarkson, T. W. (2002). The three modern faces of mercury. *Environmental health perspectives*, 110(suppl 1), 11-23.
- Colombo, M. J., Ha, J., Reinfelder, J. R., Barkay, T., & Yee, N. (2013). Anaerobic oxidation of Mercurio (0) and methylmercury formation by *Desulfovibrio desulfuricans* ND132. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112, 166–177. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.001>
- Convention, B. (s/f). Basel Convention home page. Basel.int. Recuperado el 29 de marzo de 2024, de <http://www.basel.int>
- Convenio de Róterdam –Recuperador el 29 de marzo de 2024, de <http://www.pic.int>
- Convention, S. (s/f). Stockholm Convention - home page. Pops.int. Recuperado el 29 de marzo de 2024, de <http://www.pops.int>
- Deng X, Wang P. (2012). Isolation of marine bacteria highly resistant to mercury and their bioaccumulation process. *Bioresour Technol* 2012; 121: 342-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.017>
- Díaz Padrón, H. (2019). Toxicología Ocupacional. *Toxicología Ocupacional*, 1-203.
- Díaz Zamora, R. (2017). Ventajas y desventajas del análisis por ICP-MS de metales pesados en muestras biológicas – Boletín. (s/f). Gob.pe. Recuperado el 29 de marzo de 2024, de <https://boletin.ins.gob.pe/ventajas-y-desventajas-del-analisis-por-icp-ms-de-metales-pesados-en-muestras-biologicas/>
- Dixit, R., Wasiullah, X., Malaviya, D., Pandiyan, K., Singh, U. B., Sahu, A., ... & Paul, D. (2015). Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes. *Sustainability*, 7(2), 2189-2212.

- Donovan, P. M., Blum, J. D., Demers, J. D., Gu, B., Brooks, S. C., & Peryam, J. (2014). Identification of multiple mercury sources to stream sediments near Oak Ridge, TN, USA. *Environmental science & technology*, 48(7), 3666-3674.
- Donovan, P. M., Blum, J. D., Singer, M. B., Marvin-DiPasquale, M., & Tsui, M. T. (2016). Isotopic composition of inorganic mercury and methylmercury downstream of a historical gold mining region. *Environmental Science & Technology*, 50(4), 1691-1702.
- Drevnick, P. E., Cooke, C. A., Barraza, D., Blais, J. M., Coale, K. H., Cumming, B. F., Curtis, C. J., Das, B., Donahue, W. F., Eagles-Smith, C. A., Engstrom, D. R., Fitzgerald, W. F., Furl, C. V., Gray, J. E., Hall, R. I., Jackson, T. A., Laird, K. R., Lockhart, W. L., Macdonald, R. W., Wolfe, B. B. (2016). Spatiotemporal patterns of mercury accumulation in lake sediments of western North America. *The Science of the Total Environment*, 568, 1157–1170. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.167>
- Dzurko, M. S. (2006). Fractionation of mercury isotopes during methylation by sulfate-reducing bacteria.
- Enerdata. <https://datos.enerdata.net/petroleo-crudo/datos-produccion-energia-mundial.html>
- Enrico, M., Roux, G. L., Maruszczak, N., Heimbürger, L. E., Claustres, A., Fu, X., ... & Sonke, J. E. (2016). Atmospheric mercury transfer to peat bogs dominated by gaseous elemental mercury dry deposition. *Environmental Science & Technology*, 50(5), 2405-2412.
- Enrico, M., Le Roux, G., Heimbürger, L. E., Van Beek, P., Souhaut, M., Chmeleff, J., & Sonke, J. E. (2017). Holocene atmospheric mercury levels reconstructed from peat bog mercury stable isotopes. *Environmental Science & Technology*, 51(11), 5899-5906.
- EPA Method 1631 Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. <https://www.epa.gov/>
- EPA Method 1669 Sampling Ambient Water for Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels. <https://www.epa.gov/>
- EPA Method 7470 A Mercury in liquid waste (MANUAL COLD-VAPOR TECHNIQUE). <https://www.epa.gov/>
- EPA Method 7471.DETERMINATION OF MERCURY IN AQUEOUS AND SOLID HAZARDOUS WASTES. <https://www.epa.gov/>
- EPA Mercury Study Report to Congress, Volume V, Health Effects of Mercury Compounds, (1977), <http://www.epa.gov/ttm/oarpg/t3/reports/volume5.pdf>, [5 Marzo 2004].
- Environmental Protection Agency, (EPA), <https://www.epa.gov/>
- Estudios y Servicios Petroleros S.R.L., Nota Técnica N°51 (1-9).
- Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J. E., & Donard, O. F. (2009). Mercury isotope fractionation during liquid–vapor evaporation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(10), 2693-2711.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2008). Mercury as undesirable substance in animal feed-Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *EFSA Journal*, 6(4), 654.
- Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H., & Hammerschmidt, C. R. (2007). Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chemical reviews*, 107(2), 641-662.
- Foucher, D., & Hintelmann, H. (2006). High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, 1470-1478.
- Gantner, N., Hintelmann, H., Zheng, W., & Muir, D. C. (2009). Variations in stable isotope fractionation of Hg in food webs of Arctic lakes. *Environmental science & technology*, 43(24), 9148-9154.
- Garrecht, M., & Austin, D. W. (2011). The plausibility of a role for mercury in the etiology of autism: a cellular perspective. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 93(6), 1251-1273.
- Grigal, D. F. (2003). Mercury sequestration in forests and peatlands: a review. *Journal of environmental quality*, 32(2), 393-405.

- Gutiérrez de Salazar, M. (1997). Efectos tóxicos del mercurio. *Revista de la Facultad de Medicina Universidad Nacional de Colombia*, 45 N°3, 139-143.
- Guzmán-Mar, J. L., Hinojosa-Reyes, L., Serra, A. M., Hernández-Ramírez, A., & Cerdà, V. (2011). Applicability of multisyringe chromatography coupled to cold-vapor atomic fluorescence spectrometry for mercury speciation analysis. *Analytica Chimica Acta*, 708(1-2), 11-18.
- Hammerschmidt, CR y Fitzgerald, WF (2006). Fotodescomposición de metilmercurio en un lago ártico de Alaska. *Ciencia y tecnología ambiental*, 40 (4), 1212–1216. <https://doi.org/10.1021/es0513234>
- Hassett-Sipple, B., Swartout, J., & Schoeny, R. (1997). Mercury Study Report to Congress. Volume 5. Health effects of mercury and mercury compounds (No. PB-98-124779/XAB; EPA-452/R-97/007). Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC (United States). Office of Air Quality Planning and Standards.
- Heyne, N.J. (1995) "Petroleum geology, exploration, drilling and production" Penwell Corporation, Oklahoma.
- Horowitz, H. M., Jacob, D. J., Zhang, Y., Dibble, T. S., Slemr, F., Amos, H. M., ... & Sunderland, E. M. (2017). A new mechanism for atmospheric mercury redox chemistry: implications for the global mercury budget. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(10), 6353-6371. <https://www.argentina.gob.ar/interior/ambiente/control/productos-quimicos/evaluacion>. Recuperado el 20 de marzo de 2021.
- <https://datos.enerdata.net/petroleo-crudo/datos-produccion-energia-mundial>. Recuperado 3 de marzo de 2021.
- <http://energiasdemipais.educ.ar/fuentes-de-energia-potencial/energia-de-combustibles-fosiles/>. Recuperado el 15 de septiembre de 2021.
- <http://ingenieriaenlared.wordpress.com/2015/03/21/infografia-metodos-de-extraccion-de-petroleo/>. Recuperado 11 de agosto de 2021.
- <https://www.venologia.com/archivos/9645/>. Recuperado el 30 de mayo de 2021.
- <https://www.petrotecnica.com.ar/518/Procesamiento.pdf>
- Huang, C. F., Hsu, C. J., Liu, S. H., & Lin-Shiau, S. Y. (2008). Neurotoxicological mechanism of methylmercury induced by low-dose and long-term exposure in mice: Oxidative stress and down-regulated Na⁺/K⁺-ATPase involved. *Toxicology letters*, 176(3), 188-197.
- Infoleg – Información Legislativa y Documental. (s/f). Gob.ar. Recuperado el 29 de marzo de 2024, de <http://www.infoleg.gob.ar/>
- Jiskra, M., Wiederhold, J. G., Bourdon, B., & Kretzschmar, R. (2012). Solution speciation controls mercury isotope fractionation of Hg (II) sorption to goethite. *Environmental science & technology*, 46(12), 6654-6662.
- Jung, S., Kwon, S. Y., Hong, Y., Yin, R., & Motta, L. C. (2021). Isotope investigation of mercury sources in a creek impacted by multiple anthropogenic activities. *Chemosphere*, 282, 130947. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130947>
- Kershaw, T. G., Dhahir, P. H., & Clarkson, T. W. (1980). The relationship between blood levels and dose of methylmercury in man. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 35(1), 28-36.
- Kritee, K., Blum, J. D., Johnson, M. W., Bergquist, B. A., & Barkay, T. (2007). Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg (II) to Hg (0) by mercury resistant microorganisms. *Environmental science & technology*, 41(6), 1889-1895.
- Kritee, K., Barkay, T., & Blum, J. D. (2009). Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(5), 1285-1296.
- Kocman, D., Wilson, S. J., Amos, H. M., Telmer, K. H., Steenhuisen, F., Sunderland, E. M., ... & Horvat, M. (2017). Toward an assessment of the global inventory of present-day mercury releases to freshwater environments. *International journal of environmental research and public health*, 14(2), 138.

- Laffont, L., Sonke, J. E., Maurice, L., Hintelmann, H., Pouilly, M., Sánchez Bacarreza, Y., ... & Behra, P. (2009). Anomalous mercury isotopic compositions of fish and human hair in the Bolivian Amazon. *Environmental science & technology*, 43(23), 8985-8990.
- Lehnherr, I., St. Louis, V. L., Hintelmann, H., & Kirk, J. L. (2011). Methylation of inorganic mercury in polar marine waters. *Nature geoscience*, 4(5), 298-302.
- Lin, C.-J., & Pehkonen, S. O. (1999). The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmospheric Environment (Oxford, England: 1994)*, 33(13), 2067–2079. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(98\)00387-2](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(98)00387-2)
- Lindberg, S. E., & Price, J. L. (1999). Airborne emissions of mercury from municipal landfill operations: a short-term measurement study in Florida. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49(5), 520-532.
- Lindberg, S. E., Brooks, S., Lin, C. J., Scott, K. J., Landis, M. S., Stevens, R. K., ... & Richter, A. (2002). Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environmental science & technology*, 36(6), 1245-1256.
- Liu, G., Cai, Y., O'Driscoll, N. (2012). *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*. Hoboken, New Jersey: WILEY. DOI:10.1002/9781118146644
- Lombardi, F. (2018). Procesamiento de crudos con mercurio. *Petrotecnica - Axion Energy S.A*, 52-57. <https://www.petrotecnica.com.ar/518/Procesamiento.pdf>
- Ma, J., Hintelmann, H., Kirk, J. L., & Muir, D. C. (2013). Mercury concentrations and mercury isotope composition in lake sediment cores from the vicinity of a metal smelting facility in Flin Flon, Manitoba. *Chemical Geology*, 336, 96-102.
- Margetínová, J., Houserová-Pelcová, P., & Kubáň, V. (2008). Speciation analysis of mercury in sediments, zoobenthos and river water samples by high-performance liquid chromatography hyphenated to atomic fluorescence spectrometry following preconcentration by solid phase extraction. *Analytica chimica acta*, 615(2), 115-123.
- Marrero-Coto, J., & Coto-Pérez, O., & Díaz-Valdivia, A. (2010). Mecanismos moleculares de resistencia a metales pesados en las bacterias y sus aplicaciones en la biorremediación. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, 41(1), 67-78. [fecha de Consulta 21 de agosto de 2022]. ISSN: 0253-5688. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181221644010>
- Martinez Gaona, X. (2004). El mercurio como contaminante global. Departamento de Química. Universidad Autonoma de Barcelona. <http://hdl.handle.net/10803/3174>
- McCarthy, D., Edwards, G.C., Gustin, M.S., Care, A., Miller, M.B., Sunna, A. (2017). An innovative approach to bioremediation of mercury contaminated soils from industrial mining operations. *Chemosphere* 2017; 184: 694-9. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.051>] [PMID: 28633064]
- Miklavčič, A., Cuderman, P., Mazej, D., Tratnik, J. S., Krsnik, M., Planinšek, P., ... & Horvat, M. (2011). Biomarkers of low-level mercury exposure through fish consumption in pregnant and lactating Slovenian women. *Environmental research*, 111(8), 1201-1207.
- Morrison & Boyd (1990). *Química Orgánica (Quinta Edición ed., Vol., pp.)*. Wilmington, Delaware, E.U.A.: Addison-Wesley (Iberoamericana).
- Morrison, R. D., & Murphy, B. L. (2005). *Environmental Forensics: Contaminant Specific Guide (1.a ed.)*. Academic Press. (capítulo 1).
- Naguib, M. M., El-Gendy, A. O., & Khairalla, A. S. (2018). Microbial diversity of Mer operon genes and their potential roles in mercury bioremediation and resistance. *The Open Biotechnology Journal*, 12(1), 56–77. <https://doi.org/10.2174/1874070701812010056>
- Navrátil, T., Shanley, J., Rohovec, J., Hojdová, M., Penížek, V., & Buchtová, J. (2014). Distribution and pools of mercury in Czech forest soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225, 1-17.
- Normas-apa.org. Recuperado el 29 de marzo de 2024, de <https://normas-apa.org/referencias/>
- Office of Air Quality Planning and Standard. (2001). *Mercury in Petroleum and Natural Gas Estimation of Emissions from Production, Processing, And Combustion*. United States Environmental Protection Agency.

- Obrist, D., Johnson, D. W., & Edmonds, R. L. (2012). Effects of vegetation type on mercury concentrations and pools in two adjacent coniferous and deciduous forests. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 175(1), 68-77.
- Obrist, D., Kirk, J. L., Zhang, L., Sunderland, E. M., Jiskra, M., & Selin, N. E. (2018). A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use. *Ambio*, 47, 116-140.
- Parks, J. M., Johs, A., Podar, M., Bridou, R., Hurt Jr, R. A., Smith, S. D., ... & Liang, L. (2013). The genetic basis for bacterial mercury methylation. *Science*, 339(6125), 1332-1335.
- Podar, M., Gilmour, C. C., Brandt, C. C., Soren, A., Brown, S. D., Crable, B. R., ... & Elias, D. A. (2015). Global prevalence and distribution of genes and microorganisms involved in mercury methylation. *Science advances*, 1(9), e1500675.
- Ramírez, A. (2008). Intoxicación ocupacional por mercurio. *An Fac. med.2008 Review*, 69, 46-51.
- Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2011). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*, 83(12), 4614-4648.
- Río-Segade, S., & Bendicho, C. (1999). Ultrasound-assisted extraction for mercury speciation by the flow injection-cold vapor technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(2), 263-268.
- Rodríguez-González, P., Epov, V. N., Bridou, R., Tessier, E., Guyoneaud, R., Monperrus, M., & Amouroux, D. (2009). Species-specific stable isotope fractionation of mercury during Hg (II) methylation by an anaerobic bacteria (*Desulfobulbus propionicus*) under dark conditions. *Environmental science & technology*, 43(24), 9183-9188.
- Sanchez-Rodas, D., Corns, W. T., Chen, B., & Stockwell, P. B. (2010). Atomic fluorescence spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(7), 933-946.
- Schartup, A. T., Ndu, U., Balcom, P. H., Mason, R. P., & Sunderland, E. M. (2015). Contrasting effects of marine and terrestrially derived dissolved organic matter on mercury speciation and bioavailability in seawater. *Environmental science & technology*, 49(10), 5965-5972.
- Selin, N. (2009). Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annual Review of Environment and Resources*. 34.
- Seller, P., Kelly, C., Rudd, J. et al (1996). Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature* 380, 694–697. <https://doi.org/10.1038/380694a0>
- Shao, B., Luo, J., He, M., Tian, L., He, W., Xu, L., Zhang, Z., Lim, Y. (2020, 07). Ecological risk assessment at the food web scale: A case study of a mercury contaminated oilfield. *ELSERVIER, Chemosphere* 260 (2020) 127599.
- Senn, D. B., Chesney, E. J., Blum, J. D., Bank, M. S., Maage, A., & Shine, J. P. (2010). Stable isotope (N, C, Hg) study of methylmercury sources and trophic transfer in the northern Gulf of Mexico. *Environmental Science & Technology*, 44(5), 1630-1637.
- Shah, V., Jaeglé, L., Gratz, L. E., Ambrose, J. L., Jaffe, D. A., Selin, N. E., ... & Mauldin Iii, R. L. (2016). Origin of oxidized mercury in the summertime free troposphere over the southeastern US. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(3), 1511-1530.
- Shao, B., Luo, J., He, M., Tian, L., He, W., Xu, L., ... & Lin, Y. (2020). Ecological risk assessment at the food web scale: A case study of a mercury contaminated oilfield. *Chemosphere*, 260, 127599.
- Sherman, L. S., Blum, J. D., Johnson, K. P., Keeler, G. J., Barres, J. A., & Douglas, T. A. (2010). Mass-independent fractionation of mercury isotopes in Arctic snow driven by sunlight. *Nature Geoscience*, 3(3), 173-177.
- Sherman, L. S., Blum, J. D., Keeler, G. J., Demers, J. D., & Dvonch, J. T. (2012). Investigation of local mercury deposition from a coal-fired power plant using mercury isotopes. *Environmental Science & Technology*, 46(1), 382-390.
- Slemr, F., Brunke, E. G., Ebinghaus, R., & Kuss, J. (2011). Worldwide trend of atmospheric mercury since 1995. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(10), 4779-4787.
- Sprovieri, F., Pirrone, N., Bencardino, M., D'amore, F., Carbone, F., Cinnirella, S., ... & Norstrom, C. (2016). Atmospheric mercury concentrations observed at ground-based monitoring sites

- globally distributed in the framework of the GMOS network. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(18), 11915-11935.
- Standard Test Method for Total Mercury in Crude Oil Using Combustion and Direct Cold Vapor Atomic Absorption Method with Zeeman Background Correction. ASTM D7622-20, International, 2020. <https://la.astm.org/es/standards/>
- Standard Test Method for Total Mercury in Crude Oil Using Combustion-Gold Amalgamation and Cold Vapor Atomic Absorption Method. ASTM D7623-20. International 2020. <https://la.astm.org/es/standards/>
- Standard Terminology Relating to Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants. ASTM-D4175-23, International, 2023. <https://la.astm.org/es/standards/>
- Standard Guide for Sampling Groundwater Monitoring Wells. ASTM D4448 01, ASTM International, 2001. <https://la.astm.org/es/standards/>
- Standard Guide for Developing Site Models for Contaminated Sites. ASTM E1689-95, ASTM International, 1995. <https://la.astm.org/es/standards/>
- Standard Guide for Site Characterization for Environmental Purposes With Emphasis on Soil, Rock, The Vadose Zone and Ground Water. ASTM D5730-04, ASTM International, 2004. <https://la.astm.org/es/standards/>
- Standard Practice for Expedited Site Characterization of Vadose Zone and Ground Water Contamination of Hazardous Waste Contaminated Site. ASTM D6235-04, ASTM International, 2004. <https://la.astm.org/es/standards/>
- Standard Guide for Sampling Waste and Soils for Volatile Organics Compounds. ASTM D4547-03, ASTM International, 2003. <https://la.astm.org/es/standards/>
- Standard Guide for General Planning of Waste Sampling. ASTM D4687-95, ASTM International, 1995. <https://la.astm.org/es/standards/>
- Standard Practice for Environmental Site Assessment: PHASE II Environmental Site Assessment Process. ASTM E1903-97, ASTM International, 1997. <https://la.astm.org/es/standards/>
- Standard Practice for Sampling, Storage, and Handling of Hydrocarbons for Mercury Analysis. ASTM D7482 – 17, ASTM International, 2017. <https://la.astm.org/es/standards/>
- Standard Practice for Site Assessments: Phase I Environmental Site Assessment Process. ASTM E1527-00, ASTM International, 2000. <https://la.astm.org/es/standards/>
- Statista: producción OPEP 1998-2022. (s/f). Statista. Recuperado el 29 de marzo de 2024, de <https://es.statista.com/estadisticas/635467/produccion-de-petroleo-de-la-opep/>
- Streets, D. G., Hao, J., Wu, Y., Jiang, J., Chan, M., Tian, H., & Feng, X. (2005). Anthropogenic mercury emissions in China. *Atmospheric environment*, 39(40), 7789-7806.
- Streets, D. G., Horowitz, H. M., Jacob, D. J., Lu, Z., Levin, L., Ter Schure, A. F., & Sunderland, E. M. (2017). Total mercury released to the environment by human activities. *Environmental Science & Technology*, 51(11), 5969-5977.
- Subir, M., Ariya, P. A., & Dastoor, A. P. (2011). A review of uncertainties in atmospheric modeling of mercury chemistry I. Uncertainties in existing kinetic parameters—Fundamental limitations and the importance of heterogeneous chemistry. *Atmospheric environment*, 45(32), 5664-5676.
- Subirachs Sánchez, G. (2013). Mercury in extraction and refining process of crude oil and natural gas. University of Aberdeen.
- Sunderland, E. M., & Mason, R. P. (2007). Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Global biogeochemical cycles*, 21(4).
- Tang, S., Zhou, Y., Yao, X., Feng, X., Li, Z., Wu, G., & Guangyou, Z. (2019). The mercury isotope signatures of coalbed gas and oil-type gas: Implications for the origins of the gases. *Applied Geochemistry: Journal of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry*, 109(104415), 104415. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104415>
- The EFSA Journal, 654, 1–76. (2008) Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on a request from the European Commission on mercury as undesirable substance in feed.

- Toole-O'Neil, B., Tewalt, S. J., Finkelman, R. B., & Akers, D. J. (1999). Mercury concentration in coal—unraveling the puzzle. *Fuel*, 78(1), 47-54.
- Trümpler, S., Lohmann, W., Meermann, B., Buscher, W., Sperling, M., & Karst, U. (2009). Interaction of thimerosal with proteins—ethylmercury adduct formation of human serum albumin and β -lactoglobulin A. *Metallomics*, 1(1), 87-91.
- Turic, M., Aramayo Flores, F., Gomez Omil R., Pombo, R., Peroni, G., Sciutto, J., Robles, D., Cáceres, A. (YPF)., (1987). Evaluación de Formaciones en la Argentina. Secretaria de Energía-República Argentina.PDF
- Ullrich, S. & Tanton, T. & Abdrashitova, S. (2001). Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology - CRIT REV ENVIRON SCI TECHNOL*. 31. 241-293. 10.1080/20016491089226.
- Vanhaecke F, Moens L. (2004). Superación de la superposición espectral en el análisis isotópico a través de la espectrometría de masas ICP de colector único y múltiple. *Química Analítica y Bioanalítica*. 378(2):232-240. DOI: 10.1007/s00216-003-2175-8. PMID: 12955394
- Visvanathan, C. (2003). Treatment and Disposal of Mercury Contaminated Waste from Oil and Gas Exploration Facilities (Vol. 12120). *Environmental Engineering & Management*, Asian Institute of Technology, Klongluangtute of Technology.
- Yan, Q., Han, Z., & Wang, S. (2017). Geochemical characteristics of mercury in oil and gas. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 63, No. 1, p. 012024). IOP Publishing.
- Wallschläger, D., Desai, M. V., & Wilken, R. D. (1996). The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain soils. *Water, air, and soil pollution*, 90, 507-520.
- Wang, M., Feng, W., Shi, J., Zhang, F., Wang, B., Zhu, M., ... & Chai, Z. (2007). Development of a mild mercaptoethanol extraction method for determination of mercury species in biological samples by HPLC–ICP-MS. *Talanta*, 71(5), 2034-2039.
- Wiederhold, J. G., Cramer, C. J., Daniel, K., Infante, I., Bourdon, B., & Kretzschmar, R. (2010). Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg (II) species and thiol-bound Hg. *Environmental science & technology*, 44(11), 4191-4197.
- Wilhelm, S. (1999). Avoiding exposure to mercury during inspection and maintenance operations in oil and gas processing. *Process Safety Progress*, 18(3), 178-188.
- Wilhelm, S. (2001). Estimate of mercury emissions to the atmosphere from petroleum. *Environmental science & technology*, 35(24), 4704-4710
- Wilhelm, S. (2001). MERCURY IN PETROLEUM AND NATURAL GAS: ESTIMATION OF EMISSIONS FROM PRODUCTION, PROCESSING, AND COMBUSTION. United States Environmental Protection Agency, EPA/600/R-01/066.
- Zheng, W., & Hintelmann, H. (2010). Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(12), 4238-4245.