

# Especiación de mercurio en tres distritos mineros mediante XANES

/JOSE M<sup>a</sup> ESBRI (1), ANA BERNAUS (2), MARTA AVILA (2), DAVID KOCMAN (3), EVA M<sup>a</sup> GARCIA-NOGUERO (1\*), BEATRIZ GUERRERO (2), XAVIER GAONA (2), RODRIGO ALVAREZ (4), GUSTAVO PEREZ-GONZALEZ (2), MANUEL VALIENTE (2), PABLO HIGUERAS (1), MILENA HORVAT (3), JORGE LOREDO (4)

(1) Departamento de Ingeniería Geológica y Minera, Universidad Castilla-La Mancha, 13400 Almadén.

(2) Departamento de Química, Universidad Autónoma de Barcelona, 08193 Bellaterra.

(3) Jozef Stefan Institute, Ljubljana SI-1001, Slovenia.

(4) Departamento de Exploración e Investigación minera, Universidad de Oviedo, 33004 Oviedo.

## INTRODUCCIÓN.

La toxicidad de los metales pesados depende fundamentalmente del grado de exposición y de la forma química en que se presenten, que a su vez condicionan su movilidad y biodisponibilidad en el medio. El mercurio en muestras medioambientales aparece bajo formas inorgánicas ( $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) y organometálicas, como metilmercurio y etilmercurio, que desencadenan efectos adversos incluso en dosis extremadamente bajas. En este sentido, la información que nos proporcionan las técnicas basadas en la absorción de rayos-X (XAS) permite determinar la especiación del metal.

En el presente trabajo se realiza la comparación de la movilidad y biodisponibilidad del mercurio en tres importantes distritos mineros europeos en los que tradicionalmente se han realizado tareas relacionadas con la minería del mercurio y que presentan una mineralogía diferente.

Para una completa evaluación de los factores que influyen en la movilidad del mercurio, se seleccionaron muestras de mineral, calcinados, suelos y sedimentos de Almadén (España), Idria (Eslovenia) y Asturias (España).

Mediante el uso de XANES y un procedimiento de extracción simple se han podido caracterizar los distintos compuestos de mercurio presentes en las muestras, así como evaluar su movilidad y por tanto, su potencial toxicidad en el medio.

## ÁREAS DE ESTUDIO.

Almadén ha sido el distrito minero más importante del mundo hasta el 2003 habiéndose producido más de la tercera

parte del mercurio consumido a nivel mundial. El distrito tiene en común una mineralogía simple con cinabrio dominante ( $\text{HgS}$ ) y en menor medida piritita ( $\text{FeS}_2$ ). Por su parte, los yacimientos de mercurio de Asturias presentan una mineralogía más complicada, con el mercurio presente en forma de cinabrio, pero también con cantidades variables de metacinabrio y mercurio nativo, además de otros minerales metálicos como sulfuros de Pb, Zn, Cu, As y Sb (oropimente, rejalgar, piritita rica en arsénico, melnikovita, esfalerita, marcasita, calcopirita, arsenopirita, estibnita y galena). Por su parte Idria constituye la segunda mina de mercurio más importante del mundo, y está considerada como una mineralización monometálica, con grandes cantidades de cinabrio y mercurio nativo como especies dominantes, acompañados de otros elementos en cantidades traza.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Los análisis por XANES (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy) se realizaron en la estación experimental A1 del Laboratorio Sincrotrón de Hamburgo (HASYLAB).

La técnica consiste en irradiar la muestra con un haz sincrotrón cuya energía se encuentra próxima a la de las transiciones energéticas internas del elemento de interés: de esta forma se produce la absorción de energía generándose vacantes que pasan a ser ocupadas por electrones situados en niveles más externos. Esta redistribución atómica genera la fluorescencia de rayos-X del analito que se registra en el detector. El haz sincrotrón entra en el sistema pasando primero por el monocromador (cristal de silicio 111), y atraviesa después tres cámaras iónicas, donde se registran la radiación

incidente, la radiación transmitida y la deriva en la calibración de energía. La fluorescencia o transmitancia de la muestra se registra en el detector. La información a analizar la aporta la geometría del espectro en la zona cercana a la energía de absorción ( $\pm 50$  eV). En el caso del mercurio, la radiación incidente tenía la energía característica del canto de absorción de la línea LIII (12284 eV), mientras que en el detector se registran en líneas de fluorescencia  $L\alpha_1$  (9988.8 eV) y  $L\alpha_2$  (9897.6 eV). En todos los casos, el espectro de los patrones puros se obtuvo en el modo de transmitancia, mientras que el de las muestras se obtuvo en el modo de fluorescencia. Los minerales y compuestos puros incluidos en los análisis fueron:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (calomel),  $\text{HgS}_{\text{red}}$  (cinabrio),  $\text{HgS}_{\text{black}}$  (metacinabrio),  $\text{Hg}_2\text{NCl}_{0.5}(\text{SO}_4)_{0.3}(\text{MoO}_4)_{0.1}(\text{CO}_3)_{0.1} \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (mosesita),  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  (corderoita),  $\text{Hg}_3(\text{SO}_4)_2$  (schuetteita) y  $\text{Hg}_2\text{ClO}$  (terlinguaita).

El tratamiento de los datos se realizó usando el paquete de software SixPACK, 2004. El procesado de los datos incluyó correcciones de energía, normalización de la señal y corrección del fondo. Tras la corrección de los datos y su normalización, se obtiene un modelo basado en la combinación lineal de espectros de compuestos puros mediante un análisis PCA, con el objetivo de determinar el número y el tipo de compuestos puros requeridos para reconstruir el espectro de la muestra (Malinowski, 1991; Wassermann et al., 1999).

El estudio de movilidad de los contaminantes se llevó a cabo sometiendo a las muestras a procedimientos de extracción simple en medio HCl (0,5M) con agitación y posterior centrifugación. El extracto se

**palabras clave:** Mercurio, Especiación, Sincrotrón

**key words:** Mercury, Speciation, Synchrotron

Muestra	Hg (µg/g)	Especies menos móviles				Especies más móviles				Movilidad(µg)
		Cb	Mc	Sc	Co	HgCl <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HgO	HgSO <sub>4</sub>	
<b>ALMADÉN</b>										
Escombrera	989	62	0	0	0	0	38	0	0	1,6 (0,16%)
Suelo	976	37	23	0	0	0	40	0	0	0,6 (0,06%)
Suelo	404	33	24	0	0	0	43	0	0	0,2 (0,04%)
Suelo	200	41	22	0	0	0	37	0	0	0
Partículas en suspensión	105	0	0	94	0	6	0	0	0	-
Sedimento	1.800	7	0	83	0	10	0	0	0	-
Suelos de ribera	2.816	3	0	77	0	0	20	0	0	-
Suelos de ribera	450	24	22	0	0	19	35	0	0	-
Suelo	2.720	38	39	23	0	0	0	0	0	10,8 (0,39%)
Suelo	2.629	39	31	0	0	0	30	0	0	21,3 (0,81%)
Suelo	2.230	33	32	35	0	0	0	0	0	0
Escombrera	902	54	0	17	0	0	29	0	0	0,6 (0,06%)
Escombrera	1.730	51	0	21	0	0	28	0	0	3,7 (0,21%)
Suelo	1.935	59	0	17	0	0	24	0	0	0
Suelo	390	47	0	20	0	0	33	0	0	0
<b>ASTURIAS</b>										
Escombrera	1.470	29	24	0	0	47	0	0	0	0,4 (0,02%)
Escombrera	27.350	28	22	0	0	50	0	0	0	73,3 (0,26%)
Suelo en Chimenea	3.280	28	22	0	0	50	0	0	0	20,1 (0,61%)
Suelo en Chimenea	18.000	29	22	0	0	49	0	0	0	56,5 (0,31%)
Escombrera	5.785	30	24	0	0	46	0	0	0	43,6 (0,75%)
Suelo	1.570	44	28	0	0	0	0	10	18	0,7 (0,04%)
Suelo	1.080	50	36	0	14	0	0	0	0	0,1 (0,009%)
Calcinado	34	52	30	0	18	0	0	0	0	0
Calcinado	54	57	43	0	0	0	0	0	0	-
<b>IDRUA</b>										
Suelo	333	44	0	32	0	0	0	0	24	0
Suelo	47	55	0	0	0	0	0	0	45	0,2 (0,42%)
Sedimento	76	85	15	0	0	0	0	0	0	0
Sedimento (50 cm prof.)	175	90	0	0	0	0	0	10	0	0
Sedimento (100 cm prof.)	144	58	0	0	0	0	0	0	42	0
Sedimento Φ < 63 µm	6540	57	0	0	0	0	0	1	42	0
Sedimento Φ < 2mm	1920	98	0	2	0	0	0	0	0	0
Susp. Partículas Φ < 63 µm	96	89	0	1	0	0	0	0	10	0
Susp. Partículas < 2 mm	11	55	0	2	0	0	0	0	43	0
Suelo	95	66	0	26	0	0	0	8	0	0,3 (0,31%)
Mineral		100	0	0	0	0	0	0	0	-

**Tabla 1.** Resultados obtenidos en la determinación de mercurio total, las distintas especies químicas de mercurio encontradas mediante la técnica XANES (en %) y los valores de movilidad obtenidos para las muestras de interés (Cb= cinabrio, Mc= metacinaabrio Sc=shuetteita, Co=corderoita).

analizó con la técnica ICP-OES. Mediante esta metodología es posible evaluar la biodisponibilidad del elemento.

### RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

En la tabla 1 se presentan las concentraciones de mercurio total, las principales especies encontradas

mediante XANES (expresadas en porcentajes), así como los valores de movilidad determinados para las muestras de interés.

Los resultados ponen de manifiesto diferencias en la eficiencia de los hornos de tostación de las tres localizaciones estudiadas, evidenciadas por la

presencia de metacinaabrio en los menos eficientes (Almadén y Asturias); sin embargo, en los tres casos, las especies sulfuradas (cinaabrio y metacinaabrio) están presentes en un porcentaje mucho mayor que las especies no sulfuradas y más solubles (cloruros y sulfatos).

Se ha encontrado una correlación entre la movilidad del mercurio y la presencia de HgCl<sub>2</sub>, lo que permite afirmar que esta es la especie más fácilmente biodisponible. En este sentido, las muestras de escombreras y suelos de chimenea del distrito de Asturias se caracterizan por una alta movilidad que potencia su toxicidad.

Por otro lado, los valores de movilidad determinados para Idria y Almadén son bastante más bajos, minimizándose los riesgos para el medio natural.

### AGRADECIMIENTOS.

Los análisis Síncrotrón en el laboratorio HASYLAB fueron financiados por la Unión Europea en el FP6 "Structuring the European Research Area" Programme, RII3-CT-2004-506008 (IA-SFS). Los trabajos de preparación de muestras fueron financiados por los proyectos: CTQ2005-09430-C05-01, PPQ2003-01902 y CTM2006-13091-C02-01/TECNO.

### REFERENCIAS.

- Malinowski, E.R. (1991): Factor analysis in chemistry; 2nd edition; Wiley & Sons, Inc.; New York, p 350.
- SIXPack (Sam's Interface for XAS analysis Package) (2004): Powered by IFEFFIT 1.2.6. Copyright ©. Matt Newville: University of Chicago.
- Wasserman, S.R., Allen, P.G., Shuh, D.K., Bucher, J.J. y Edelstein, N.M. (1999): EXAFS and principal component analysis: a new shell game. Journal of Synchrotron Radiation, 6, 284-286.