



## METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR MERCURIO

José L. Mendoza F.<sup>1</sup>, Andrés Navarro F.<sup>1</sup>

*1: Dep. Mec. de Fluidos. ETSEIT. Universidad Politécnica de Cataluña (UPC), España.*

*jose.luis.mendoza@upc.edu; navarro@mf.upc.es*

### INTRODUCCIÓN

Para elegir el método más apropiado en la descontaminación de suelos hay que considerar las características del sitio, la concentración de los contaminantes, el tipo de contaminantes a tratar y el uso final del medio contaminado. De aquí la importancia de la caracterización del emplazamiento contaminado. La caracterización de suelos contaminados por actividades mineras debe incluir las especies químicas bajo la cual se presentan estos contaminantes en los diferentes minerales y residuos, así como también su movilidad o disponibilidad, las características del suelo y la influencia del clima. La mayoría de las minas de Hg contienen suelos y residuos de mina contaminados con Hg que son un foco de contaminación a partir de sus partículas y compuestos solubles. Los impactos ambientales relacionados con la minería del Hg, las minas que producen Hg como subproducto o del procesamiento de sus menas consisten en la contaminación de suelos, sedimentos y aguas por desechos mineros; vapores de Hg liberados durante el procesamiento y de los “tailings”; y el drenaje de mina de Hg y metales tóxicos liberados. Los impactos ambientales significativos en los acuíferos están asociados también a la liberación y el transporte de mercurio elemental de las labores pasadas y presentes de los placeres de oro, y de los “tailings” generados durante el procesamiento de menas de metales preciosos donde se utilizaron procesos de amalgamación. Es allí que adquieren importancia aspectos como el tipo y tamaño del depósito, la naturaleza de la mena, la roca de caja y su alteración, el terreno geológico circundante, la geoquímica de elementos traza del depósito, la zonación de la mineralogía primaria y secundaria, los métodos de minería y procesamiento, las características de los sedimentos y suelos, la topografía, geomorfología e hidrología, las características del drenaje, los efectos del clima y los impactos ambientales potenciales. Por ello es vital estudiar cada uno de estos aspectos para tomar una decisión informada y con conocimiento de causa de las medidas de remediación que se pretende implementar (Rytuba, 2002).

## METODOLOGÍA APLICADA Y RESULTADOS

Se ha estudiado la zona del yacimiento de mercurio del Valle del Azogue ubicado al NE de Almería, España. La mineralización consiste en una brecha compuesta de estibnita, cinabrio, rejalgar, oropimente, esfalerita, siderita, calcopirita, pirita, cuarzo, calcita y barita, emplazada en rocas metamórficas permo-triásicas y mármoles de los complejos Nevado-Filábride y Alpujárride. Las labores mineras se desarrollaron en cortas a cielo abierto (open pit) generando un rajo de dimensiones aproximadas de 1 kilómetro de largo y unos 400 metros de ancho. El método de procesamiento de la mena era el de tostación en horno.

En el campo se identificaron suelos, residuos mineros, calcinados y tailings. Se tomaron muestras sistemáticamente que fueron analizadas por INAA y digestión ácida más ICP-MS en ACTLABS (Ontario, Canadá) para tener una visión global de las concentraciones de los contaminantes. Estos dieron por resultado concentraciones muy altas de Hg, As, Au, Ag, Pb, Zn y Ba. Con esta información y los datos anteriores se construyeron gráficas de isocontenido para el Hg, Au, Ag, As, Ba, Cu, Pb, Sb, Se, y Zn; y así apreciar su distribución espacial. De ellas se ve una clara relación en los isocontenidos de Hg, As y Au; y en los isocontenidos de Ag, Pb, Zn y Ba (Mendoza *et al.*, 2005). Estos resultados se compararon con estudios de emisión vapores de Hg (Navarro *et al.*, 2000) observándose una distribución muy similar que indicaría una posible relación causa-efecto entre el Hg metálico de los suelos y el Hg de la fase vapor.

Se realizó también un análisis factorial en modo R con rotación varimax con los datos geoquímicas, donde los factores resultantes parecen explicar la geoquímica de suelos de manera que dos factores tendrían relación con la génesis del yacimiento y otro factor parece estar asociado a la removilización y acumulación de estos elementos en los suelos.

La determinación de las especies de Hg se realizó por medio de rayos x, en SERNAGEOMIN (Chile), y por análisis de “solid-phase-Hg-thermo-desorption”(SPTD), en la Universidad de Heidelberg (Alemania). Los primeros señalan que las especies de Hg presentes en las muestras son bermellón (HgS), cinabrio (HgS), corderoita ( $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), bicloruro de mercurio(I) ( $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$ ), hipercinabrio (HgS), lafitita ( $\text{AgHgAsS}_3$ ), metacinabrio ((Hg)S, Se-HgS), shakhovita ( $\text{Hg}_4\text{SbO}_5(\text{OH})_3$ ), schueteita ( $\text{Hg}_3(\text{SO}_4)_2$ ), sulfuro de mercurio y tiemannita (HgSe). Las fases dominantes del Hg, determinadas

por SEM-EDS y SPTD son el cinabrio ( $\text{HgS}$ ) y el mercurio metálico ( $\text{Hg}^0$ ) adsorbido en la matriz para el caso de los suelos contaminados y el  $\text{Hg}$  metálico para el caso de los calcinados y demás residuos mineros (Navarro *et al.*, 2006).

Para evaluar la movilidad del  $\text{Hg}$  en fase acuosa y su relación con otros contaminantes, se realizaron ensayos en columna a partir de una muestras de suelo contaminado en el Laboratorio de Medios Porosos del Departamento de Mecánica de Fluidos (ETSEIAT, UPC) cuyos lixiviados fueron analizados por ICP-OES en ACTLABS (Ontario, Canadá). Determinándose que la movilidad del  $\text{Hg}$  en fase acuosa se produce en forma de  $\text{Hg}$  metálico disuelto en una concentración de 66,96 ( $\mu\text{g/L}$ ) y que el resto de las especies  $\text{Hg}$  se encontrarían en concentraciones despreciables. Con estos datos y el módulo de modelización inversa del programa Phreeqc Interactive 2.8 (Parkhurst y Appelo, 1999) se determinó la distribución de especies acuosas, los estados de saturación y los posibles modelos hidrogeoquímicos de movilización. Los resultados de la modelización inversa indicarían la disolución del  $\text{Hg}^0$ , cinabrio, dolomita, rejalgar, oropimente, piritita yeso, halita y posible jarosita; lo que podría explicar la presencia de  $\text{Hg}$  y  $\text{As}$ , así como el aumento en las concentraciones de  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$  y  $\text{K}$ . A la vez, la disolución del yeso, jarosita y jarosita- $\text{Na}$  explicarían la presencia de  $\text{Fe}$  y sulfatos en concentraciones elevadas en los lixiviados. Por otro lado, los valores de  $\text{Eh}$  y  $\text{pH}$  medidos de las muestras de lixiviado están en el campo de  $\text{Hg}^0$  en un diagrama de fases para el  $\text{Hg}$ . Además, estos valores están dentro del rango de  $\text{Eh}$  y  $\text{pH}$  para la mayoría de las aguas subterráneas, representadas en línea discontinua para ambos gráficos (Stolzenburg *et al.*, 1986).

## CONCLUSIONES

Los suelos, calcinados y residuos mineros del yacimiento del Valle del Azogue se encuentran contaminados con altos contenidos de  $\text{Hg}$  y  $\text{As}$ . En los suelos ambos presentan distribuciones espaciales muy similares. Las especies de  $\text{Hg}$  presentes en suelos y residuos son esencialmente “mercurio en la matriz” y cinabrio. De la lixiviación y su modelado se deduce que la especie de  $\text{Hg}$  principal en fase acuosa es el  $\text{Hg}$  metálico. Esto se debería a la disolución del  $\text{Hg}$  líquido y el cinabrio presente en el suelo ensayado. La presencia de arsénico se podría explicar por la disolución de rejalgar y oropimente.

Existe concordancia entre el estudio de especiación con SPTD, los resultados de la modelización inversa y las condiciones de Eh-pH, que indicarían una posible movilización del Hg y el As por vía acuosa en las condiciones ambientales del Valle del Azogue.

### AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Educación y Ciencia (proyecto REN2003-09247-C04-03) en el colaboración Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas.

### REFERENCIAS

- Biester, H.; Gosar, M.; Müller, G. 1999. Mercury Speciation in Tailings of the Idrija Mercury Mine. *Journal Geochemistry Exploration*, Vol. 65, 195-204.
- Brookins, D.G. 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag.: 176p. Berlín.
- Mendoza, J.L.; Navarro, A.; Viladevall, M.; Doménech, L.M. 2005. Caracterización y tratamiento de suelos contaminados con mercurio. In, J.A. López-Geta, J.C. Rubio y M. Matín (Eds), Simposio del Agua en Andalucía, No. 6, Actas 2, 1077-1088.
- Navarro, A., Martínez, J., Font, X., Viladevall, M. 2000. Modeling of modern mercury vapor transport in an ancient hydrothermal system: environmental and geochemical implications. *Applied Geochemistry*, Vol. 15 (3): 281-294.
- Navarro, A.; Biester, H.; Mendoza, J.L.; Cardellach, E. 2006. Mercury speciation and mobilization in contaminated soils of the Valle del Azogue Hg mine (SE, Spain). *Environmental Geology*, Vol. 49, (8 ): 1089-1101.
- Parkhurst, D.; Appelo, C. 1999. User's guide to PHREEQC (V2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259, 310 p.
- Rytuba, J. 2002. Mercury geoenvironmental models. In Seal, R.R., II, and Foley, N.K., eds., *Geoenvironmental Models of Mineral Deposits*. U.S Geological Survey, Open-File Report 02-195, p. 161-175.
- Stolzenburg, T., Stanforth, R., Nichols, D. 1986. Potential Health Effects of mercury in water supply wells., *Journal AWWA Management and Operation*, p. 45-48.

