



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

INSTITUTO DE GEOLOGÍA

*FRACCIONAMIENTO, MOVILIDAD Y BIOACCESIBILIDAD DE TALIO EN SUELOS  
IMPACTADOS POR LA ACTIVIDAD MINERO-METALÚRGICA; CON UN ENFOQUE ESPECIAL  
EN LA INTERACCIÓN TI(I)-BIRNESITAS.*

## **TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA:

MsC. YUSNIEL CRUZ HERNÁNDEZ

TUTOR PRINCIPAL

Dr. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA

Instituto de Geología -UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. Francisco Martín Romero Instituto de Geología – UNAM

Dr. José Luz González Chávez Facultad de Química-UNAM

Ciudad de México, Diciembre 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

***JURADO***

---

Presidente

Dra. Ofelia Morton Bermea  
Instituto de Geofísica, UNAM-México

Vocal

Dr. Francisco Martín Romero  
Instituto de Geología, UNAM-México

Secretario

Dr. Mario Villalobos Peñalosa  
Instituto de Geología, UNAM-México

Suplente

Dra. Diana María Meza Figueroa  
Universidad de Sonora, México

Suplente

Dr. Fernando Garrido Colmenero  
Museo Nacional de Ciencias Naturales, Madrid, España

---

## ***AGRADECIMIENTOS***

---

En primer lugar quiero agradecer a la máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México, la cual me brindó la oportunidad de desarrollarme tanto académica como culturalmente y permitiéndome conocer y vivir todo lo que rodea a esta gran institución y con especial estima al Posgrado en Ciencias de la Tierra y al Instituto de Geología.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca recibida para realizar estudios de doctorado.

Al Proyecto UNAM PAPIIT IG100215

Al Proyecto UC-MEXUS-CONACyT CN 15-44

Al Plan Nacional de Investigación Científica y Técnica e Innovación de España CTM2014-55321-P

Al Dr. Mario Villalobos por su constante apoyo, guía y discernimiento en todo el quehacer científico.

A los miembros del Comité Tutor, el Dr. Francisco Martín Romero y el Dr. José Luz González por los aportes realizados al presente trabajo.

A los miembros del jurado por sus invaluable aportes.

A la Dra. Teresa Pi, la Dra. Ofelia Morton, el Dr. Fernando Garrido, Dra Diana Meza, Dra Nadia Martínez y MsC. Elizabeth Hernández por su siempre valiosa colaboración.

Al personal Académico y Administrativo del Instituto de Geología especialmente a Mary y Gloria.

A todos los compañeros del Laboratorio de Geoquímica Ambiental.

Agradecer al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental, LUNA-CCADET-UNAM y al técnico MsC. Viridiana Maturano por la caracterización de las muestras mediante BET.

Amigos especiales que siempre estuvieron apoyando en la consecución de esta tesis: Anisel, Ernesto, Yanet, Mismel, Mónica y Genaro.

Y no por último a este hermoso y acogedor país México por abrirme las puertas y hacerme sentir en casa.

---

***DEDICATORIA***

---

*A la Virgen de la Caridad del Cobre y mi tía: ángel de mi guarda.*

---

## **CONGRESOS**

---

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Mario Villalobos Peñalosa.

**1.\_ XXVI Congreso Nacional de Geoquímica (INAGEQ 2016).** Morelia, Michoacán, septiembre 19-23, 2016 [presentación oral], Cruz-Hernández Yusniel, Villalobos Peñalosa Mario, Martín Romero Francisco, Meza-Figueroa Diana y Hernández-Álvarez Elizabeth. “Movilidad de talio en suelos contaminados por residuos mineros y metalúrgicos del noroeste y centro-norte de México”.

**2.\_ XXVI Congreso Nacional de Geoquímica (INAGEQ 2016).** Morelia, Michoacán, septiembre 19-23, 2016 [presentación oral], Ruiz-García Mismel, Cruz-Hernández Yusniel, Villalobos Peñalosa Mario, Martín Romero Francisco, Martínez-Villegas, Nadia y Meza-Figueroa Diana. “Movilidad de talio en fase acuosa en muestras de jales mineros, residuos metalúrgicos, y suelos contaminados, e inferencias sobre sus asociaciones mineralógicas”.

**3.\_ Goldschmidt Conference 2017.** Session: The Biogeochemistry of Rare Earth Elements and Other Critical Metals: From Exotic Trace Elements to Emerging Inorganic Contaminants, Paris, France, August 13-18, 2017 [poster presentation], Y. Cruz-Hernández, M. Ruiz-García, M. Villalobos, F. Romero, D. Meza-Figueroa, F. Garrido, E. Hernández-Álvarez (2017) “Fractionation and mobility of thallium in areas impacted by mining-metallurgical activities”.

**4.\_ Congress ACS (American Chemical Society) 2018.** Session: “Manganese oxides: their formation, structure, reactivity, and applications”, New Orleans, USA, March 18-22, 2018 [oral presentation], M. Villalobos, Y. Cruz-Hernández, M. Marcus (2018) “Thallium (I) sorption behavior on birnessite”

---

## ÍNDICE GENERAL

---

JURADO .....	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
DEDICATORIA.....	IV
CONGRESOS .....	V
Índice de Tablas.....	5
Índice de Figuras .....	6
RESUMEN .....	9
FRACCIONAMIENTO, MOVILIDAD Y BIOACCESIBILIDAD DE TALIO EN SUELOS IMPACTADOS POR LA ACTIVIDAD MINERO-METALÚRGICA; CON UN ENFOQUE ESPECIAL EN LA INTERACCIÓN TI(I)-BIRNESITAS .....	9
ABSTRACT .....	11
FRACTIONATION, MOBILITY AND BIOACCESIBILITY OF THALLIUM IN SOILS IMPACTED BY MINING-METALLURGICAL ACTIVITIES; WITH A SPECIAL APPROACH IN THE INTERACTION TI(I)-BIRNESSITE .....	11
Capítulo 1 .....	13
INTRODUCCIÓN.....	13
1.1 ANTECEDENTES .....	13
1.2 OBJETIVOS.....	15
1.2.1 Objetivo General.....	15
1.2.2 Objetivos específicos .....	15
1.3 HIPÓTESIS .....	16
Capítulo 2 .....	17
FUNDAMENTO TEÓRICO.....	17
2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES Y PROPIEDADES QUÍMICAS DEL TALIO .....	17
2.2 TALIO EN EL AMBIENTE .....	18
2.3 DINÁMICA DEL TALIO EN SUELOS.....	25
2.4 TOXICIDAD DEL TALIO .....	26
2.5 PROCEDIMIENTOS PARA EVALUAR LA CONTAMINACIÓN DE UN SUELO .....	28
2.6. BIOACCESIBILIDAD GASTROINTESTINAL DE METALES PESADOS .....	42
2.7 MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN DE TALIO .....	47

2.8 INTERFERENCIAS EN LA DETERMINACION DE TI(I) USANDO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS .....	57
2.9 ÓXIDOS DE MANGANESO .....	58
2.10 DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE ELIMINACIÓN DE TALIO .....	60
2.10.1 Procesos de adsorción.....	60
2.10.2 Sorción en óxidos de manganeso.....	60
2.10.3 Adsorción en óxidos de hierro.....	62
2.10.4 Adsorción en arcillas .....	63
Capítulo 3 .....	65
MATERIALES Y MÉTODOS.....	65
3.1 OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE TI(I) EN PRESENCIA DE Cu(II) Y Pb(II) .....	65
3.1.1 Equipo.....	65
3.1.2 Reactivos .....	65
3.1.3 Procedimiento.....	65
3.2 ÁREA DE ESTUDIO.....	66
3.2.1 Zona metalúrgica, San Luis Potosí (SLP).....	66
3.2.2 Zona minera La Colorada (COL) .....	67
3.2.3 Zona minera El Tecolote (TJ).....	68
3.2.4 Zona minera Taxco (TX).....	69
3.2.5 Mina Riotinto (RT).....	69
3.2.6 Mina Lodaes (LD).....	70
3.3 MUESTREO.....	71
3.4 ANÁLISIS QUÍMICO Y MINERALÓGICO.....	75
3.5 PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL.....	76
3.5.1 Reactivos utilizados en el procedimiento BCR modificado .....	77
3.5.2 Detección analítica .....	77
3.6 DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN GÁSTRICA BIOACCESIBLE.....	79
3.6.1 Modelo Drexler y Brattin, 2007 (SBRC) Solubility and Bioavailability Research Consortium .....	79
3.6.2 Modelo fracción extraíble con ácido clorhídrico a temperatura 25 0C (Santana-Silva, 2016).....	79
3.7 ANÁLISIS ESTADÍSTICO .....	80
3.8 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS BIRNESITAS.....	80
3.8.1 Determinación del estado de oxidación promedio del Mn (EOP) de las birnesitas.....	82
3.8.2 Área Superficial Específica y Microscopía Electrónica de Transmisión.....	82
3.8.3 Difracción de rayos X.....	83

3.9 ISOTERMAS DE SORCIÓN DE Tl(I) EN BIRNESITAS .....	83
3.10 OBTENCIÓN DE DATOS EXAFS Y ANÁLISIS .....	84
Capítulo 4 .....	87
RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	87
4.1 DETERMINACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA DE Tl(I) EN PRESENCIA DE Pb(II) y Cu(II) .....	87
4.1.1 Influencia de la presencia de Pb(II) y Cu(II) en la determinación de Tl(I), en ausencia de EDTA ....	87
4.1.2 Influencia de la presencia de Pb(II) y Cu(II) en la determinación de Tl(I), en presencia de EDTA ....	89
4.1.3 Influencia de la velocidad de barrido en la separación de las señales de Tl(I) y Pb(II) .....	90
4.1.4 Influencia del tiempo y el potencial de deposición en la señal de Tl(I) en presencia de Pb(II) y Cu(II) .....	91
4.1.5 Rendimiento del método optimizado.....	94
4.1.6 Rendimiento del método optimizado en presencia de Pb(II) y Cu(II).....	96
4.1.6.1 Límite de detección, límite de cuantificación y sensibilidad.....	96
4.1.6.2 Precisión y exactitud.....	97
4.1.7 Aplicación del método optimizado a muestras reales.....	98
4.2 FRACCIONAMIENTO Y MOVILIDAD DE TALIO EN SUELOS Y RESIDUOS MINEROS- METALÚRGICOS.....	100
4.2.1 Análisis físico-químico.....	100
4.2.2 Caracterización mineralógica .....	102
4.2.3 Contenido total de elementos mayores y talio .....	105
4.2.4 Resultados y discusiones del proceso de extracción secuencial BCR modificado .....	108
4.2.4.1 Fracción 1, soluble en agua .....	114
4.2.4.2 Fracción 2, soluble en ácido débil/intercambiable.....	116
4.2.4.3 Fracciones 3 y 4, reducible .....	118
4.2.4.4 Fracción 5, oxidable .....	120
4.2.4.5 Fracción 6, residual.....	120
4.3 BIOACCESIBILIDAD GÁSTRICA DE TALIO .....	121
4.3.1 Correlación entre los métodos de extracción.....	124
4.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS BIRNESITAS SINTETIZADAS .....	125
4.4.1. Estado de oxidación promedio del Mn (EOP) y análisis de tamaño de partículas de las birnesitas ..	125
4.4.2. Análisis por Difracción de rayos X .....	125
4.5 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO .....	127
4.5.1 Isotermas de sorción de Tl(I).....	128
4.6 INFLUENCIA DE LA SORCIÓN DE Tl(I) EN LA ESTRUCTURA DE LAS BIRNESITAS.....	132
4.6.1 Difracción de rayos X.....	132

4.6.2 Área superficial específica y micromorfología.....	136
4.6.3 Resultados EXAFS de birnesitas con Tl(I) sorbido.....	138
Capítulo 5 .....	143
CONCLUSIONES.....	143
5.1 MÉTODO VOLTAMPERÓMETRICO PARA DETERMINAR Tl(I) EN PRESENCIA DE Pb(II) Y Cu(II).....	143
5.2 FRACCIONAMIENTO Y MOVILIDAD DE TALIO .....	143
5.3 EVALUACIÓN DE UN MÉTODO DE EXTRACCIÓN SIMPLE PARA DETERMINAR LA BIOACCESIBILIDAD GÁSTRICA DE TALIO .....	144
5.4 COMPORTAMIENTO DE LA SORCIÓN DE TALIO EN BIRNESITAS.....	145
REFERENCIAS .....	146
ANEXOS.....	166
ARTÍCULOS PUBLICADOS Y ACEPTADOS .....	166

---

## Índice de Tablas

---

<b>Tabla 1</b> Propiedades redox del talio .....	18
<b>Tabla 2</b> Constantes de estabilidad para complejos de talio en fase acuosa compilada por Lin y Nriagu, 1998b	21
<b>Tabla 3</b> Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la fracción I. ....	32
<b>Tabla 4</b> Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la fracción II. ....	33
<b>Tabla 5</b> Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la fracción III. ....	34
<b>Tabla 6</b> Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la fracción IV. ....	37
<b>Tabla 7</b> Extracción secuencial. Disoluciones extractantes más utilizadas (Rauret, 1998). ....	40
<b>Tabla 8</b> Extracción secuencial. Procedimiento BCR (1 gramo de muestra). ....	41
<b>Tabla 9</b> Diferentes procedimientos para evaluar la bioaccesibilidad de elementos traza (Tagliaferri et al., 2008) .....	45
<b>Tabla 10</b> Metales que pueden determinarse por voltamperometría de redisolución anódica.....	55
<b>Tabla 11</b> Elementos que pueden determinarse por voltamperometría de redisolución catódica.....	56
<b>Tabla 12</b> Localización y descripción de las muestras seleccionadas. ....	72
<b>Tabla 13</b> Resultados del análisis de precisión y exactitud del método de estudio.* .....	98
<b>Tabla 14</b> Resultados de la determinación de Tl(I) en muestras de suelos sometidas a extracciones con ácido acético según el método BCR.....	100
<b>Tabla 15</b> pH y conductividad eléctrica de las muestras estudiadas.....	101
<b>Tabla 16</b> Composición mineralógica de las muestras (basada en el análisis semicuantitativo de DRX) de SLP y TX (a), de COL, TJ, RT y LD (b).....	103
<b>Tabla 17</b> Fraccionamiento del Tl en la fase sólida de residuos mineros y metalúrgicos obtenido por extracción secuencial <sup>a</sup> . ....	109
<b>Tabla 18</b> Contenido de Fe, Ca, Mn (mg/kg) en fracciones de residuos mineros y metalúrgicos obtenidos por extracción secuencial <sup>b</sup> .....	111
<b>Tabla 19</b> Contenido gástrico-bioaccesible (mg/kg) por el método SBRC (con glicina) y por extracciones simples con HCl a pH = 1.5 ± 0.1. Los porcentajes de Tl bioaccesible se muestran entre paréntesis.....	121
<b>Tabla 20</b> Bioaccesibilidad del Mn en el área de San Luis Potosí.....	122
<b>Tabla 21</b> Caracterización de las birnesitas investigadas .....	125
<b>Tabla 22</b> Parámetros de la ecuación de Freundlich para la sorción de Tl(I) en birnesitas*. ....	131
<b>Tabla 23</b> Áreas superficiales específicas (ASEs) de las muestras de birnesita con Tl sorbido.....	136
<b>Tabla 24</b> Resultados de los análisis de los espectros EXAFS de birnesita con Tl sorbido. ....	140
<b>Tabla 25</b> Ajuste de los parámetros para los cuatro espectros EXAFS, con errores estandar según lo informado por Artemis. El factor R se define como el residuo medio cuadrático normalizado. ....	140
<b>Tabla 26</b> Rutas y parámetros libres utilizados en el ajuste de EXAFS. Para cada ruta, se enumera la distancia efectiva nominal R0 (Å), el (los) átomo (s) de dispersión, el número de coordinación asumido, la amplitud (S02) y el desplazamiento relativo medio-cuadrado (ss, en Å <sup>2</sup> ).....	141

---

## Índice de Figuras

---

<b>Fig. 1</b> Diagrama de $p_e$ vs pH del talio en aguas naturales. ....	20
<b>Fig. 2</b> Distribución de los hidroxicomplejos de talio (III) en función del pH. ....	20
<b>Fig. 3</b> Esquema de extracción secuencial según Tessier et al. (1979). ....	31
<b>Fig. 4</b> Potencial de media onda para voltamperometría de redisolución. ....	51
<b>Fig. 5</b> Efecto del potencial de deposición en voltamperometría de redisolución. Polarograma para el plomo y cadmio (a). Curva DPASV para los potenciales de deposición A – C (b). ....	52
<b>Fig. 6</b> Influencia del tiempo de deposición en la altura del pico. ....	53
<b>Fig. 7</b> Comparación de la voltamperometría de redisolución anódica de corriente continua y de diferencial en un HMDE - 5 $\mu\text{g/L}$ Cd en 0.1 M tampón acetato (impureza Pb); tiempo de deposición: 20 s; tiempo de equilibrado: 30 s. Curva A: pulso diferencial -25 mV, altura del pulso, 2 mV/s. Curva B: corriente directa -20 mV/s velocidad de barrido. Curva C: Corriente continua -50 mV/s. ....	54
<b>Fig. 8</b> Voltamperometría de redisolución anódica. ....	55
<b>Fig. 9</b> Voltamperometría de redisolución catódica. ....	56
<b>Fig. 10</b> Estructura de la birnesita. ....	59
<b>Fig. 11</b> Imágenes de Google Earth de los mapas de La Colorada, El Tecolote, San Luis Potosí y Taxco del área estudiada, que muestran las ubicaciones de muestras de desechos mineros, suelos y residuos metalúrgicos recolectados de las áreas Noroeste, Central y Sur de México. a) Residuos mineros de La Colorada; b) Jales mineros de El Tecolote; c) Planta metalúrgica San Luis Potosí d) Jales mineros y suelos de Taxco. El recuadro muestra las ubicaciones de ambas áreas dentro de México. ....	74
<b>Fig. 12</b> Imágenes de Google Earth de (a) Distrito de la mina Riotinto (SW España), que muestran las muestras de desechos mineros, sedimentos y suelos de arroyos, junto con minerales de pirita recogidos de las áreas norte y sur; b) detalles del área de Nerva dentro de Riotinto y las ubicaciones de las muestras; c) detalles del área de Zarandas dentro de Riotinto y las ubicaciones de las muestras; d) muestras recolectadas en el área de la mina Lodares. El recuadro muestra las ubicaciones de ambas áreas dentro de España. ....	75
<b>Fig. 13</b> Esquema de extracción secuencial (BCR) modificado. (Tomado de Cruz-Hernández et al., 2018) .....	78
<b>Fig. 14</b> Métodos más comunes para la síntesis de óxidos de manganeso. ....	81
<b>Fig. 15</b> Vista del cluster de Peacock y Moon (2012). La gran bola gris es el átomo de Tl. Las bolas rojas son oxígeno y las grises más pequeñas son Mn. El sitio Mn3 no se considera distinto de Mn4, del mismo modo, Mn6 se combina con Mn5. ....	86
<b>Fig. 16</b> Influencia de la presencia de 10 mg/L de Pb(II) (a), y de 500 $\mu\text{g/L}$ de Cu(II) (b) (sin electrolitos), en presencia de diversos electrolitos (c), en la señal 10 $\mu\text{g/L}$ de Tl(I) en ausencia de EDTA a pH 4.6. A) Blanco de 10 mL de $\text{KNO}_3$ 1 M y $\text{K}_2\text{SO}_4$ $3.3 \times 10^{-3}$ M, B) $\text{KNO}_3$ 1 M, C) $\text{K}_2\text{SO}_4$ $3.3 \times 10^{-3}$ M (pH = 4), D) KCl 0.6 M, E) KCl 1 M. (Potencial de deposición -0.700 V, tiempo de deposición 60 s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud de pulso 0.050 V). ....	88
<b>Fig. 17</b> Influencia de la concentración de Pb(II): (a) 10 mg/L, (b) 20 mg/L; y Cu(II): (c) 5 mg/L, (d) 2 mg/L, en la señal de 10 $\mu\text{g/L}$ Tl(I) en presencia de 0.1 M EDTA. Las escalas de señal de intensidad son arbitrarias y varían según los gráficos. pH = 4.6. (Potencial de deposición -0.700 V, tiempo de deposición 60 s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud de pulso 0.050 V). ....	90

<b>Fig. 18</b> Efecto de la velocidad de barrido en la separación de las señales de Pb(II)-EDTA y Tl(I), 10 µg/L Tl(I) + 10 mg/L Pb(II) a 0.05 V de amplitud de pulso: (a) $v = 5$ mV/s, (b) $v = 10$ mV/s, (c) $v = 20$ mV/s, (d) $v = 20$ mV/s (amplitud de pulso de 0.07 V). (Potencial de deposición -0.700 V, tiempo de deposición 60 s, amplitud de pulso 0.050 V en todas, excepto 0.07 V en d).....	91
<b>Fig. 19</b> Efecto del tiempo de deposición en las amplitudes de corriente de pico de 10 µg/L Tl(I) + 20 mg/L Pb(II) + 3 mg/L de Cu(II) y 0.1 M de EDTA, pH 4.6. (Potencial de deposición -0.700 V, velocidad de barrido 10 mV/s, amplitud de pulso 0.050 V).....	93
<b>Fig. 20</b> Efecto del potencial de deposición en la corriente de pico de Tl(I), para 10 µg/L Tl(I) + 10 mg/L Pb(II) + 2 mg/L Cu(II) y 0.1 M de EDTA, a) de -0.700 V a -0.600 V, b) -0.550 V y c) -0.500 V. (Tiempo de deposición 30 s, velocidad de barrido 10 mV/s, amplitud de pulso 0.050 V. Las escalas de intensidad son arbitrarias).....	94
<b>Fig. 21</b> Influencia de las concentraciones de Pb(II) y Cu(II) en la señal de 10 µg/L Tl(I) en presencia de EDTA 0.1 M, con un tiempo de deposición de 30 s, potencial de deposición de -0.550 V, velocidad de barrido de 10 mV/s y una amplitud de pulso de 0.050 V. a) 2 mg/L Pb(II) + 2 mg/L Cu(II), b) 10 mg/L de Pb(II) + 3 mg/L de Cu(II), c) 20 mg/L de Pb(II) + 4 mg/L de Cu(II), d) 25 mg/L de Pb(II) + 5 mg/L de Cu(II); e) 20 mg/L de Pb(II) + 4 mg/L de Cu(II) velocidad de barrido 20 mV/s, f) 10 mg/L de Pb(II) + 1 mg/L de Cu(II), tiempo de deposición de 60 s, potencial de deposición de -0.700 V, velocidad de barrido de 20 mV/s y una amplitud de pulso de 0.050 V.....	95
<b>Fig. 22</b> Curva de calibración de Tl(I) determinada por DPASV en presencia de EDTA 0.1 M (a) en condiciones optimizadas, concentraciones de Pb(II) 2 000 veces superiores, y 400 veces de Cu(II): potencial de deposición de -0.550 V, tiempo de deposición 30 s, velocidad de barrido 10 mV/s, amplitud de pulso 0.050 V; y b) en las condiciones del método AB074 original (Metrohm 1993) (adaptado de Dhaneswar y Zarparkar, 1980) para concentraciones de Pb(II) 1 000 veces superiores y concentraciones de Cu(II) 100 veces superiores: (Potencial de deposición -0.700 V, tiempo de deposición 60 s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud de pulso 0.050 V)....	97
<b>Fig. 23</b> Voltamperogramas obtenidos para la muestra real SLP06 después de extraer con ácido acético según el método de extracción secuencial BCR, utilizando a) el método original Metrohm AB074 (adaptado de Dhaneswar y Zarparkar, 1980); y b) el método optimizado de este trabajo.....	99
<b>Fig. 24</b> Contenido promedio total de Fe, Mn y Ca en las áreas muestreadas. A) $n = 9$ , B) $n = 5$ , C) $n = 11$ , D) $n = 22$ E) $n = 5$ y F) $n = 9$ . Las barras de error indican valores máximos y mínimos en cada área de estudio.....	107
<b>Fig. 25</b> Contenido de Tl(I) soluble en agua para las muestras del perfil de TJ en función de la profundidad. Sólido: agua = 1:20. Las barras de error indican un error estándar.....	115
<b>Fig. 26</b> Correlación de [Tl] extraído y manganeso [Mn(II)] de la fracción 2 en las muestras de SLP. Las barras de error indican el error estándar.....	117
<b>Fig. 27</b> Correlación de [Tl] extraído y calcio [Ca <sup>2+</sup> ] de la fracción 2 en muestras de TJ. Las barras de error indican el error estándar.....	118
<b>Fig. 28</b> Correlación de [Tl] extraído y manganeso [Mn(II)] de la fracción 3 en las muestras de SLP. Las barras de error indican el error estándar.....	119
<b>Fig. 29</b> Comparación de la BA de talio y manganeso en ambas pruebas aplicadas a las muestras de SLP. Las barras de error indican el error estándar.....	123
<b>Fig. 30</b> Correlaciones obtenidas entre los dos métodos de BA evaluados en todas las muestras, a pH 1.5, con HCl puro y con HCl + Gly (prueba SBRC). Las barras de error indican un error estándar.....	124
<b>Fig. 31</b> DRX en polvo de los óxidos de manganeso sintetizados. (a) Birnesita ácida (b) $\delta$ -MnO <sub>2</sub> .....	126
<b>Fig. 32</b> Tl sorbido normalizado con Mn en la estructura de la birnesita inicial en función del tiempo transcurrido para (cuadrados) birnesita ácida, y (círculos) $\delta$ -MnO <sub>2</sub> . Los experimentos de sorción se llevaron a cabo a 25 °C, pH = 8. Concentración inicial de Tl 3 mg/L. Concentración de sólidos 12 mg/L (es decir, 0.14 y 0.12 mol <sub>tot</sub> Tl/ molMn, respectivamente). Fuerza iónica 0.01 M.....	127
<b>Fig. 33</b> Isotermas de sorción de Tl(I) en birnesitas con tres valores de pH y fuerza iónica de 0.01 M de NaNO <sub>3</sub> . Los experimentos de sorción se realizaron a 25 °C, pH 4, 6 y 8. Concentración de sólidos 12 mg/L.....	128
<b>Fig. 34</b> Manganeso disuelto en función de Tl(I) en equilibrio en diferentes condiciones de pH.....	129

<b>Fig. 35</b> Modelo gráfico que muestra configuraciones de complejos de Tl en óxidos de manganeso de capa pobremente cristalina, basado en distancias interatómicas de EXAFS (Peacock y Moon, 2012). Complejo de triple esquina compartida (TCS) arriba/abajo de sitios vacantes; y complejo de doble esquina compartida (DCS) en los bordes de las partículas.....	130
<b>Fig. 36</b> Patrón de difracción de rayos X en polvo de $\delta$ -MnO <sub>2</sub> con Tl(I) sorbido a pH 8, (a) sin Tl, (b) 0.11 molTl/molMn, (c) 0.14 molTl/molMn. ....	133
<b>Fig. 37</b> Patrón de difracción de rayos X en polvo de birnesita ácida con Tl(I) sorbido a pH 8, (a) sin Tl sorbido, en (b) 0.02, (c) 0.036, (d) 0.082, (e) 0.11 y (f) ) 0.15 moles de Tl/mol de Mn. ....	134
<b>Fig. 38</b> Difracción de rayos X en polvo de $\delta$ -MnO <sub>2</sub> con Tl(I) sorbido a pH 4, (a) sin Tl, (b) 0.06 moles de Tl/mol de Mn, (c) 0.08 moles de Tl/mol de Mn; a pH 6, (a) sin Tl, (b) 0.09 moles de Tl/mol de Mn, (c) 0.12 moles de Tl/mol de Mn.....	135
<b>Fig. 39</b> Imágenes TEM de birnesitas con Tl(I) sorbido con magnificación de la imagen iguales para birnesita ácida en: (a) 0, (b) 0.11 y (c) 0.15 molTl/molMn; y para $\delta$ -MnO <sub>2</sub> en: (d) 0 (e) 0.11, y (f) 0.14 molTl/mol de Mn. ....	137
<b>Fig. 40</b> (a) Tl L <sub>3</sub> -edge EXAFS, y (b) Transformadas de Fourier de EXAFS para las muestras de birnesitas con Tl(I) sorbido. La línea sólida son datos, las líneas punteadas son ajustes. ....	139

## *RESUMEN*

### **FRACCIONAMIENTO, MOVILIDAD Y BIOACCESIBILIDAD DE TALIO EN SUELOS IMPACTADOS POR LA ACTIVIDAD MINERO-METALÚRGICA; CON UN ENFOQUE ESPECIAL EN LA INTERACCIÓN Tl(I)-BIRNESITAS**

La minería y la metalurgia generan residuos que pueden contener talio (Tl), un metal altamente tóxico, para el cual actualmente no es factible determinar su especiación geoquímica a través de la espectroscopía de absorción de rayos X debido a la combinación de su baja concentración y la interferencia con As, generalmente presente en mayor concentración. Por lo tanto, se requieren estudios de fraccionamiento en residuos y suelos para analizar la movilidad y bioaccesibilidad de este metal, que a su vez proporcionen información para inferir su especiación. Para este propósito, en este trabajo se aplicó una modificación del procedimiento BCR (Oficina de Referencia de la Comunidad Europea) a residuos y suelos contaminados de cuatro zonas mineras de México y dos zonas mineras de España, abarcando muestras con valores de pH ácido a alcalino.

El procedimiento de extracción de Tl consistió en las siguientes fracciones: (1) extraíble en agua, (2) fácilmente intercambiable y asociado a carbonatos, asociado a (hidr)óxidos de Fe y Mn (3) poco cristalinos y (4) cristalinos, y (5) asociado a materia orgánica y sulfuros; y finalmente una fracción residual asociada a minerales primarios refractarios y otros minerales secundarios. Los contenidos extraídos primeramente se analizaron por Voltamperometría de Redisolución Anódica Diferencial de Pulsos (DPASV), encontrando una interferencia irremediable de iones Pb(II) y Cu(II) en altas concentraciones, y luego por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).

Para la determinación por DPASV se optimizaron las condiciones para la cuantificación de Tl(I) en presencia de Pb(II) y Cu(II) sin separación preliminar de estos iones, a partir de un método ya establecido de voltametría de redisolución anódica diferencial de pulsos, usando un electrodo colgante de gota de mercurio y un electrodo de Ag/AgCl. El tiempo de deposición, el potencial de deposición y la velocidad de barrido que se encontraron óptimos para la determinación fueron de 30 s, -550 V y 10 mV/s, respectivamente. Bajo estas condiciones se encontró que relaciones máximas de concentración Pb(II)/Tl(I) y Cu(II)/Tl(I) de 2000 y 400, respectivamente, no interfieren, permitiendo duplicar y cuadruplicar dichas concentraciones con respecto al método estándar publicado. La metodología propuesta tiene un límite de detección de 2.00 µg/L, un límite de cuantificación de 7.00 µg/L y un intervalo lineal entre 2.30 y 20.0 µg/L. Se aplicó exitosamente la metodología en diferentes extractos de suelos contaminados cuyo contenido de Tl osciló entre 0.05 y 3.20 mg/kg.

Sorprendentemente, se detectó Tl soluble en agua en el estado de oxidación de (I) en la mayoría de las áreas, independientemente del pH, un hecho que alerta de riesgos potenciales para la salud no identificados con anterioridad. La mayoría de las muestras del área metalúrgica mostraron altos niveles de Tl en fracciones no

residuales y se obtuvo una fuerte correlación entre Mn extraído y Tl en la fracción (3), lo que sugiere su asociación con óxidos de manganeso poco cristalinos (presumiblemente birnesitas). En la mayoría de las muestras de ambientes puramente mineros, la mayor proporción de Tl se encontró asociado a la fracción residual, muy probablemente unida a minerales aluminosilicatos. Las fracciones de Tl restantes se extrajeron principalmente asociadas a las fracciones minerales reducibles y, en un caso, también con la fracción oxidable (presumiblemente asociada a sulfuros).

Se estudiaron con detenimiento el comportamiento y los mecanismos de sorción de Tl en óxidos de manganeso poco cristalinos tipo birnesita, en sistemas modelo, en función de la concentración de Tl, el pH y el tamaño de partícula de las birnesitas. Se combinaron mediciones macrosópicas de química húmeda con técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de absorción de rayos X y determinación del área superficial específica. Como resultado, se encontró un comportamiento idéntico en la sorción de Tl(I) independiente del tamaño de partícula y contenido de sitios vacantes iniciales de la birnesita. El mecanismo consiste en una sorción/oxidación de Tl(I) a Tl(III), que aumenta con el pH, y forma el mineral avicenita ( $Tl_2O_3$ ) a altas concentraciones de Tl provocando la deslaminación estructural de las birnesitas.

Se evaluó en todas las muestras la bioaccesibilidad gástrica *in vitro* del Tl (en la fracción menor de 250  $\mu m$ ) y se encontró que en el procedimiento SBRC (por sus siglas en inglés “Consortio de Investigación sobre Solubilidad y Biodisponibilidad”) no fue necesario el uso de glicina, de tal manera que la simple extracción con HCl a pH=1.5 puede usarse como método sencillo para evaluar una situación de riesgo potencial en zonas contaminadas por talio.

## *ABSTRACT*

### **FRACTIONATION, MOBILITY AND BIOACCESSIBILITY OF THALLIUM IN SOILS IMPACTED BY MINING-METALLURGICAL ACTIVITIES; WITH A SPECIAL APPROACH IN THE INTERACTION Tl(I)-BIRNESSITE**

Mining and metallurgy generate residues that may contain thallium (Tl), a highly toxic metal, for which it is currently not feasible to determine its geochemical speciation through X-ray absorption spectroscopy due to a combination of very low contents and the interference of the high arsenic content. Therefore, fractionation studies in waste and soils are required to analyze the mobility and bioavailability of this metal, which in turn provides information to infer its speciation. For this purpose, in this work a modification of the BCR (European Community Bureau of Reference) procedure was applied to waste and contaminated soils of four mining areas in Mexico and two mining areas in Spain, spanning samples with acidic to alkaline pH values.

The Tl extraction procedure consisted of the following fractions: (1) water-extractable, (2) easily exchangeable and associated to carbonates, associated to (3) poorly crystalline and (4) crystalline Fe and Mn oxyhydroxides, and (5) associated to organic matter and sulfides; and finally a residual fraction as associated to refractory primary and other secondary minerals. The contents extracted first were analyzed by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) finding an irremediable interference of Pb(II) and Cu(II) ions and then by Inductively-Coupled Plasma with Mass Spectrometry.

For the determination by DPASV, the conditions for the quantification of Tl(I) in the presence of Pb(II) and Cu(II) without preliminary separation of these ions were optimized, using a previously developed differential pulse anodic stripping voltammetry method, using a hanging mercury drop electrode and a Ag/AgCl electrode. The deposition time, the deposition potential and the scan rate were found optimal for the determination were 30 s, -550 V and 10 mV/s, respectively. Under these conditions it was found that 10 µg/L thallium may be quantified in the presence of up to 20 mg/L Pb(II) and up to 4 mg/L Cu(II) without interference. The concentration ratio for Pb(II)/Tl(I) and Cu(II)/Tl(I) of 2000 and 400, respectively, are maintained without interference as the Tl concentration is increased. Therefore, the method optimization allowed to duplicate the Pb(II) concentration from which interference with Tl(I) occurs, and to increase that of Cu(II) four times, with respect to the standard method published. The proposed methodology has a detection limit of 2.00 µg/L and a quantification limit of 7.00 µg/L, and a linear range between 2.30 and 20.0 µg/L. The methodology was applied successfully in different extracts of contaminated soils whose Tl content ranged between 0.05 and 3.20 mg/kg.

Surprisingly, water-soluble, in Tl(I) oxidation state, was detected in most areas, regardless of the pH, a fact that has not been reported before in these environments, and alerts to potential health risks not previously identified. Most of the samples from a metallurgy area showed high levels of Tl in non-residual fractions and a

strong correlation was obtained between extracted Mn and Tl in the third fraction, suggesting its association to poorly crystalline manganese oxides. In the majority of samples from purely mining environments, most of the Tl was found in the residual fraction, most probably bound to alumino-silicate minerals. The remaining Tl fractions were extracted mainly associated to the reducible mineral fractions, and in one case also in the oxidizable fraction (presumably associated to sulfides).

The behavior and the mechanisms of Tl(I) sorption on manganese oxide birnessite type poorly crystalline were studied in detail, in model systems, depending on the concentration of Tl, the pH, and the particle size of the birnessites. Macroscopic measurements of wet chemistry were combined with X-ray diffraction techniques, transmission electron microscopy, X-ray absorption spectroscopy and determination of the specific surface area, and an identical behavior was found in the sorption of Tl(I) independent of the particle size and content of initial vacant sites of birnessite. The mechanism consists of a sorption/oxidation of Tl(I) to Tl(III), which increases with pH, and forms the mineral avicennite ( $Tl_2O_3$ ) at high concentrations of Tl, which causes structural delamination of the birnessites.

The *in vitro* gastric bioaccessibility was evaluated in all the samples for Tl (in the fraction smaller than 250  $\mu m$ ) and it was found that in the SBRC procedure (Solubility and Bioavailability Research Consortium) the use of glycine, so that simple extraction with HCl at pH = 1.5 can be used as a simple method to assess a situation of potential risk in areas contaminated by thallium.

## *Capítulo 1*

### *INTRODUCCIÓN*

#### *1.1 ANTECEDENTES*

El talio (Tl) es un metal post-transicional sumamente tóxico para los seres vivos. En mamíferos es más tóxico que cualquier otro elemento o especie inorgánica, incluyendo al Hg, Cd, Pb, Ag, Cu, y Zn (Peter y Viraraghavan, 2005; Medve et al., 2007; Belzile y Chen, 2017) y es considerado un contaminante prioritario por la USEPA entre otras (Keith y Telliard, 1979). En la norma mexicana de uso de suelos NOM-147 (SEMARNAT, 2007) se contemplan valores de referencia de 5.20 y 67.0 mg/kg para suelos de uso agrícola/residencial/comercial y de uso industrial, respectivamente, que son los valores permisibles más bajos de cualquiera de los elementos contenidos en dicha norma (aproximadamente 5 veces menores a los de valores más próximos – As y Hg). Todas las formas de Tl son suficientemente solubles para ser tóxicas a seres vivos (Peter y Viraraghavan, 2005; Casiot et al., 2011, Belzile y Chen, 2017). En humanos la principal vía de exposición (no ocupacional) a Tl es por ingestión de plantas contaminadas por Tl.

El Tl se comporta químicamente de forma similar por un lado a los metales pesados cercanos en masa atómica (Pb, Au, Ag), y por otro a los metales alcalinos pesados (K, Rb, Cs) (Lis et al., 2003; Peter y Viraraghavan, 2005). El estado de oxidación más común y estable es el Tl(I), y por tanto se encuentra presente en silicatos en posiciones de sustitución de metales alcalinos como K (Peter y Viraraghavan, 2005, Voegelin et al., 2015; Vaněk et al., 2017); también en minerales sulfurados de otros metales pesados más comunes (Peter y Viraraghavan, 2005; Xiao et al., 2012, Liu et al., 2016). La oxidación de sulfuros libera Tl al ambiente junto con los otros metales pesados, para asociarse a rocas sedimentarias, (hidr)óxidos de Fe y Mn, materia orgánica, y carbón (Lis et al., 2003, Voegelin et al., 2015, Antić-Mladenović et al., 2017, Cruz-Hernández et al., 2018). Su distribución en estas fases es materia de investigación actual y se tiene poca información fundamental sobre estos aspectos. A pesar de que sus concentraciones naturales son muy bajas, en general, se puede concentrar altamente en cultivos de suelos afectados por contaminación minero-metalúrgica y agrícola, de tal manera que se le ha nombrado un posible “asesino oculto” (Xiao et al., 2004), por la dificultad en su detección en bajas concentraciones y matrices complejas.

El Tl(III) es menos común pero presenta una toxicidad 50,000 veces mayor que el Tl(I), y 40,000 mayor al Cd(II) comparando los iones libres (Lis et al., 2003). Su estabilización puede darse por su interacción con materia orgánica (Vaněk et al., 2013), con la que forma complejos orgánicos estables. Recientemente se documentó la asociación preferencial de Tl con la fracción de óxidos de Mn en sedimentos marinos (Peacock y Moon, 2012) y en suelos contaminados (Vaněk et al., 2013, 2015, 2017; Voegelin et al., 2015; Cruz-Hernández et al., 2018).

Investigaciones de laboratorio en sistemas limpios de birnesitas mostraron muy alta retención del Tl(I) pero resultados contradictorios con respecto a su posible oxidación a Tl(III): una birnesita cristalina oxidó el Tl(I) a Tl(III), formando un complejo de esfera interna sobre sitios vacantes (Peacock y Moon, 2012, Cruz-Hernández et al., 2018). Otro estudio comparó la gran efectividad para retener Tl(I) de otra birnesita poco cristalina, de baja área superficial específica, frente a la ferrihidrita, en la que no se produjo una adsorción considerable (Jacobson et al., 2005; Casiot et al., 2011), pero no detectó oxidación a Tl(III) (Jacobson et al., 2005). La posibilidad de oxidación del Tl(I) a Tl(III) es muy importante pues sugiere un mecanismo natural de transformación a la forma más tóxica del Tl.

Las investigaciones sobre la geoquímica del Tl han comenzado muy recientemente y se requiere estudiar de manera fundamental y en mayor detalle su especiación química y su comportamiento, así como su disponibilidad para su asimilación por seres vivos, en sistemas contaminados con residuos que contienen Tl. El conocimiento sobre la geoquímica del Tl es esencial para evaluar el impacto ambiental de su contaminación en suelos, y para diseñar e implementar estrategias de control y remediación, dado que los métodos convencionales para retirar metales pesados de aguas de desecho industrial se muestran poco efectivos con respecto al Tl (Peter y Viraraghavan, 2005).

En México no están documentadas las concentraciones de Tl en zonas afectadas por la explotación minera y de actividad metalúrgica, a pesar de su alta probabilidad de ocurrencia como en otros países como China, Chile, Polonia, República Checa o Francia, entre otros (Lis et al., 2003; Queirolo et al., 2009; Casiot et al., 2011; Xiao et al., 2012; Vaněk et al., 2013; Woch et al., 2013, Voegelin et al., 2015, Gómez-González et al., 2015. Evidentemente no hay información sobre su comportamiento geoquímico-ambiental y, en particular, sobre su especiación química y niveles de bio-disponibilidad en el país.

En el caso de la participación de las birnesitas en la oxidación de Tl(I) a Tl(III) es necesario conocer en qué condiciones ocurre esta oxidación y cuando ocurre únicamente la sorción del Tl(I), teniendo en cuenta el valor del pH. También es importante conocer como los cambios sutiles en la estructura y en el área superficial específica de estos minerales influyen en el proceso de oxidación. Las birnesitas poseen dos tipos generales de sitios con diferente reactividad: aquellos en los planos basales de las hojas que retienen/adsorben cationes, y los de los bordes de dichas hojas (Villalobos, 2015) que pueden adsorber tanto aniones como cationes y que han sido identificados como los sitios donde ocurre la oxidación del As(III) a As(V) (Villalobos et al., 2014). Por lo tanto, no está claro si ambos tipos de sitios participan en la oxidación del Tl(I) ni por qué no se produce la oxidación en birnesitas poco cristalina mientras que en las más cristalinas sí. La influencia del tamaño y la estructura de las birnesitas pueden aportar información importante sobre este mecanismo de retención/oxidación que además, sea aplicable a cualquier sistema contaminado.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo General.**

*Este trabajo tiene por objetivos generales determinar las concentraciones de talio en residuos mineros ricos en sulfuros de metales pesados, en residuos metalúrgicos de su refinación y en suelos bajo la influencia de estos residuos, en México y España e investigar la mineralogía asociada al Tl y el comportamiento geoquímico en estos ambientes contaminados.*

### **1.2.2 Objetivos específicos.**

- I. Implementar la detección analítica del Tl en matrices complejas de residuos y suelos contaminados.*
- II. Determinar las concentraciones totales, disponibles, geodisponibles, y bioaccesibles del Tl en residuos mineros ricos en sulfuros de metales pesados; en residuos metalúrgicos de su refinación; y en suelos bajo la influencia de estos residuos, en México y España.*
- III. Explorar la especiación química del Tl en las muestras contaminadas de México y España, distinguiendo entre Tl(I) y Tl(III), y sus asociaciones elementales y mineralógicas.*
- IV. Investigar el proceso de adsorción/oxidación del Tl(I) a Tl(III) en muestras limpias de birnesitas de relevancia ambiental y determinar la influencia de su tamaño de partícula y contenido de sitios vacantes.*

### 1.3 HIPÓTESIS

- *A través de digestiones apropiadas de material sólido (residuos y suelos) y un método adecuado de detección analítica será posible detectar y cuantificar Tl en muestras obtenidas en zonas contaminadas con residuos mineros y metalúrgicos de sulfuros de metales en México y España. El método voltamperométrico permitirá distinguir los estados de oxidación del Tl(I) del (III).*
- *Las concentraciones encontradas en un número considerable de las muestras rebasarán las concentraciones máximas permitidas en suelos de acuerdo a la norma mexicana NOM-147 (5.20 y 67.0 mg/kg) y la norma española Decreto 18/2015 Boletín Oficial de la Junta de Andalucía (0.23 y 2.3 mg/kg); y las concentraciones geo y biodisponibles de Tl también representarán un riesgo toxicológico.*
- *En la mayoría de los casos el Tl estará en el estado de oxidación (I) pero en ambientes en que existan óxidos de manganeso en la fase mineral que acompaña al Tl, probablemente se encontrará también Tl(III).*
- *El Tl se encontrará adsorbido en óxidos de metales (Fe, Al y/o Mn), aunque también podría asociarse a la materia orgánica.*
- *La oxidación de Tl(I) a Tl(III) en sistemas limpios de birnesitas ocurrirá en mayor proporción para birnesitas hexagonales con un alto contenido de sitios vacantes en su estructura, lo cual puede ser el caso de las birnesitas de mayor tamaño de partícula (“birnesita ácida”); en la de menor tamaño ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>), ocurrirá predominantemente adsorción superficial del Tl(I).*

## *Capítulo 2*

### *FUNDAMENTO TEÓRICO*

#### *2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES Y PROPIEDADES QUÍMICAS DEL TALIO*

El talio es un elemento metálico y pertenece al Grupo 13 de la Tabla Periódica de Elementos, su símbolo químico es Tl, número atómico 81 y peso atómico relativo 204.37. La notación de los electrones de valencia correspondiente al estado basal es  $6s^26p^1$ , que explica un máximo de oxidación de III en sus compuestos. Se conocen también compuestos con estado de oxidación de I.

El talio es un metal pesado no volátil. Si se libera a la atmósfera por fuentes antropogénicas, puede existir como óxido ( $Tl_2O$ ,  $Tl_2O_3$ ), hidróxido ( $TlOH$ ), sulfato ( $Tl_2SO_4$ ) o sulfuro  $Tl_2S$  (EPA, 1988). Estos compuestos de Tl no son volátiles (EPA, 1983). Se ha especulado que el sulfato y el hidróxido de Tl se disolverán en vapor de agua (como nubes y gotas de lluvia) porque son solubles en agua y, por lo tanto, la precipitación puede eliminar estas formas de Tl de la atmósfera (EPA, 1988). Los óxidos de talio son menos solubles en agua y pueden estar sujetos solo a la dispersión atmosférica y a la sedimentación gravitacional. Se desconoce la vida media atmosférica de partículas suspendidas de Tl (Grosslová et al., 2018).

El Tl se comporta químicamente de forma similar por un lado a los metales pesados cercanos en masa atómica (Pb, Au, Ag), y por otro a los metales alcalinos pesados (K, Rb, Cs) (Lis et al., 2003; Peter y Viraraghavan, 2005, Belzine y Chen, 2017). Su comportamiento redox (Tabla 1) difiere bastante del mostrado por el Hg. Así, de los siguientes valores presentados puede deducirse que el Tl tiene una gran tendencia a encontrarse en su estado de oxidación +1, lo que concuerda con su configuración electrónica. La consecuencia es que el Tl(III) es un buen oxidante (se reduce con facilidad). El talio existe en el agua principalmente como un ion monovalente Tl(I) y puede ser trivalente en aguas muy oxidantes (Belzine y Chen, 2017). El Tl(I) forma complejos en solución con halógenos, oxígeno y azufre (Lee, 1971). Sin embargo, el cloruro, el sulfato, el carbonato, el bromuro y el hidróxido de Tl son muy solubles en agua. Por ejemplo, la solubilidad del sulfato de Tl a 0 °C es de aproximadamente 27 g/L (EPA, 1980). En aguas extremadamente reductoras, el Tl puede precipitar como sulfuro ( $Tl_2S$ ) y en agua oxidante, el  $Tl^{3+}$  puede eliminarse de la disolución mediante la formación de  $Tl_2O_3$  (Belzine y Chen, 2017).

**Tabla 1** Propiedades redox del talio

Semirreacción	E°/V
$Tl^{3+} + 2e^- \rightarrow Tl^+$	1.25
$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl(s)$	-0.336
$Tl_2O_3 + 3H_2O + 4e^- \rightarrow 2Tl^+ + 6OH^-$	0.02
$TlOH + e^- \rightarrow Tl(s) + OH^-$	-0.334
$TlCl(s) + e^- \rightarrow Tl(s) + Cl^-$	-0.557
$TlBr(s) + e^- \rightarrow Tl(s) + Br^-$	-0.657
$TlI(s) + e^- \rightarrow Tl(s) + I^-$	-0.766

El talio puede transferirse del agua a suelos y sedimentos. Los coeficientes de reparto, como las constantes de adsorción, describen la tendencia de un producto químico a dividirse en fases sólidas a partir del agua. Las constantes de adsorción para iones inorgánicos tales como Tl(I) en diferentes matrices sólidas no se pueden predecir a priori, pero se deben medir para cada adsorbente.

Se conocen los dos isótopos naturales  $^{203}Tl$  (~ 30%) y  $^{205}Tl$  (~ 70%) y 26 isótopos artificiales: rango de masa 191-210, rango de vida media 2.1 ms ( $^{201m}Tl$ ) a 3.8 años ( $^{204}Tl$ ).

El talio es muy soluble en  $HNO_3$  y  $H_2SO_4$ , pero solo se produce una lenta disolución en  $HCl$ , debido a la baja solubilidad de los haluros. Es insoluble en bases alcalinas.

## 2.2 TALIO EN EL AMBIENTE

El talio está presente en el medio ambiente como consecuencia de procesos naturales y de la actividad humana. Está muy extendido en la naturaleza y se encuentra sobre todo en las menas de sulfuro de diversos metales pesados, aunque suele estar en concentraciones bajas (Liu et al., 2016). Sólo hay unas pocas zonas con concentraciones naturales de talio muy elevadas. La producción industrial es muy pequeña (el consumo industrial en todo el mundo en 1991 fue de 10-15 toneladas/año).

El contenido promedio de talio en la tierra se estima en 0.004 mg/kg (Nriagu, 1998), mientras que en la corteza terrestre varía entre 0.30 y 3.00 mg/kg (Shaw, 1952, Kaplan y Mattigod, 1998, Belzine y Chen, 2017). Wedepohl (1995) documentó una concentración media de 0.75 mg/kg en la corteza continental superior y Delvalls et al.

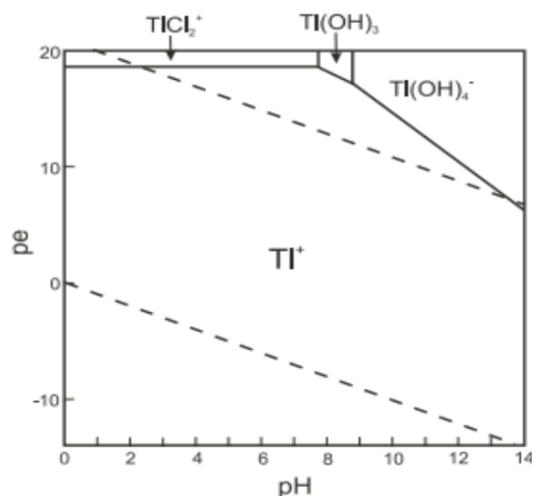
(1999), 0.013 mg/kg en la corteza oceánica. La variación del contenido de talio es alta entre los materiales geológicos. Sin embargo, esta amplia distribución no representa su disponibilidad. El talio está presente en feldespato potásico (0.50-50.0 mg/kg), pirita (5.00-23.0 mg/kg), esfalerita y marcasita (8.00-45.0 mg/kg y 5.00-23.0 mg/kg, respectivamente) (Kaplan y Mattigod, 1998, Lis et al., 2003). Durante el proceso de diferenciación magmática, el ion grande  $Tl^+$  (1.47 Å) está presente en los fluidos de las etapas tardías pegmatítica e hidrotermal. Por esta razón, en las rocas ígneas, generalmente el Tl está fuertemente presente en pegmatitas. Las rocas máficas y ultramáficas que contienen minerales máficos son pobres en Tl; por otro lado, rocas magmáticas ácidas e intermedias consistentes en K-feldespato, plagioclasa, biotita o moscovita se caracterizan por un mayor contenido de Tl (Jović, 1993). Se han encontrado valores mucho más altos en las lutitas y carbones ricos en materia orgánica del período Jurásico con valores de hasta 1,000 mg/kg (Kazantzis, 2000). A pesar de que su concentración natural es baja, en general, se puede concentrar altamente en cultivos en suelos afectados por contaminación minero-metalúrgica y agrícola (sulfato de talio como raticida), de tal manera que se le ha nombrado un posible “asesino oculto” (Xiao et al., 2004), por la dificultad en su detección en bajas concentraciones y matrices complejas.

La extracción de talio se realiza desde el polvo de la combustión del tostado de sulfuros de zinc y plomo, pero también cuando se utilizan sulfuros de producción de ácido sulfúrico (Fergusson, 1990). Tales operaciones son, por supuesto, los posibles puntos de estreno de la contaminación atmosférica, si no se toman medidas. Liu et al. (2016) estudiaron una planta de fundición Pb-Zn en el sur de China mostrando que los materiales de mineral Pb-Zn están enriquecidos con Tl (15.1 a 87.7 mg/kg).

Las emisiones directas al agua también se han documentado en las regiones afectadas por plantas de procesamiento de talio (Schoer, 1984, Zhang et al., 1998, Xiao et al., 2003, 2004b, Casiot et al., 2011). Lin y Nriagu (1998b) consideran que concentraciones de talio en aguas frescas en el rango de 5-10 ng/L están contaminadas pero no representan problemas para la salud mientras que a partir de 20-50 ng/L son consideradas peligrosas para la salud.

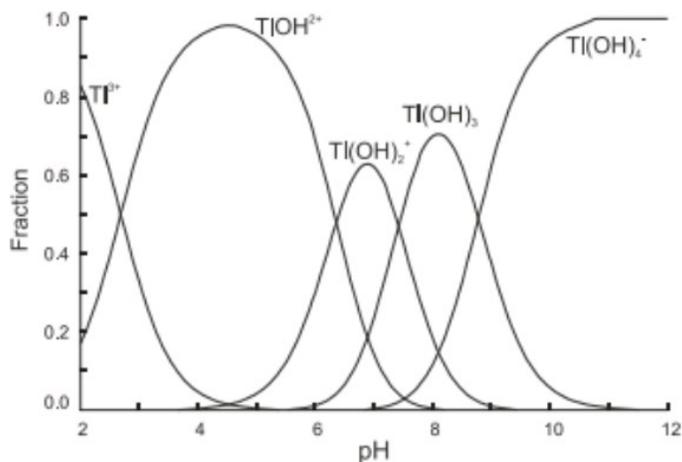
Como se ha indicado anteriormente las especies predominantes de talio en el ambiente son la monovalente y la trivalente. Sus propiedades físicas difieren. El talio (I) tiene un radio iónico similar al potasio y lo puede sustituir en minerales y sistemas biológicos (Peter y Viraraghavan, 2005, Xiao et al., 2012, Martin et al., 2018). También se ha informado la sustitución de Rb(I) y Ag(I) por Tl(I) en sistemas de minerales (Kaplan y Mattigod, 1998).

En sentido general Tl(III) se comporta similar al Al(III) y al Fe(III) con respecto a las propiedades físicas y químicas (Lin y Nriagu (1998b). Los primeros estudios realizados por Shaw (1952) indican que el talio disuelto en el entorno acuático está presente como Tl(I). Esto también es apoyado por los datos termodinámicos disponibles (Fig. 1).



**Fig. 1** Diagrama de pe vs pH del talio en aguas naturales.

Se puede observar que todos los ligandos tienen mayor afinidad por el Tl(III) que por el Tl(I) (Tabla 2). La hidrólisis del Tl(I) es poco favorable al igual que ocurre para los elementos alcalinos.. Sin embargo, las constantes de formación (log K) para el complejo de hidróxido de talio (III) aportados varían entre 2.3 (Lin y Nriagu 1998b) y 0.90 (Laforte et al., 2005). Para Tl(III) el impacto de la hidrólisis en su comportamiento químico en sistemas acuosos es evidente (Fig. 2). Una constante de formación (log K) de 11.3 (Lin y Nriagu 1998b) para el primer complejo de hidróxido indica que incluso el complejo aniónico (Tl(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) pueda existir a pH elevado lo que supone que la presencia acuosa de esta forma redox sea posible (Fig. 2).



**Fig. 2** Distribución de los hidroxicomplejos de talio (III) en función del pH.

**Tabla 2** Constantes de estabilidad para complejos de talio en fase acuosa compilada por Lin y Nriagu, 1998b

Ligando	Número de ligandos	Tl(I) log K	Tl(III) log K
ácido cítrico	1	1.04	12.0
NTA	1	3.44	16.8
acetato	1	0.79	8.42
Br <sup>-</sup>	1	0.93	9.70
Br <sup>-</sup>	2		16.6
Br <sup>-</sup>	3		21.2
Br <sup>-</sup>	4		23.9
Cl <sup>-</sup>	1	0.52; 0.51	8.14
Cl <sup>-</sup>	2	0.28	13.6
Cl <sup>-</sup>	3		15.8
Cl <sup>-</sup>	4		18.0
EDTA	1		22.5
F <sup>-</sup>	1	0.10	6.44
DPTA	1	0.57	46.0
I <sup>-</sup>	1	0.72	11.4
I <sup>-</sup>	2		20.9
I <sup>-</sup>	3		27.6
I <sup>-</sup>	4		31.8
OH <sup>-</sup>	1	2.3; 0.9	11.3
OH <sup>-</sup>	2		18.9
OH <sup>-</sup>	3		25.5
OH <sup>-</sup>	4		30.8
nitrato	1	0.33	0.92
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	3.31	17.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5	3.787	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	0.95; 1.37	9.02
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	1.02	9.28
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	0.45	7.20
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.5	3.83	
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1	0.51	
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2	2.79	15.8
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	3.42	18.1

La única fase estequiométrica de Tl(I) que tiene solubilidad limitada en agua dulce es el sulfuro, mientras que para Tl(III) las fases insolubles son Tl(OH)<sub>3</sub> y Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) (Lin y Nriagu 1998b). De acuerdo con las diferentes propiedades de Tl(I) y Tl(III), el comportamiento del talio en el medio ambiente está determinado en gran medida por la distribución de sus formas redox. Lin y Nriagu (1998b), Kaplan y Mattigod (1998) y Antić-Mladenović et al. (2017) aportan un valor de E° de 1.25 V (Tl<sup>3+</sup>(ac) + 2e<sup>-</sup> = Tl<sup>+</sup>) (Tabla 1). La incertidumbre del valor de E°, sin embargo, es bastante grande, los valores van desde 1.12 V a 1.28 V (Antić-Mladenović et al., 2017); éste tiene un gran impacto en la estimación de la especiación de Tl en sistemas acuosos (Kaplan y Mattigod, 1998). Este potencial de reducción estándar de la pareja Tl(III)/Tl(I) es muy alto (1.25 V). Por lo tanto, el Tl(I) solo puede ser oxidado por un oxidante fuerte, como MnO<sub>2</sub>. El alto potencial de reducción del par Tl(III)/Tl(I) apunta al campo de estabilidad limitado de Tl(III) (Fig.1). De hecho, los diagramas de estabilidad para especies importantes de Tl disueltas en función de Eh y pH (Fig.1) muestran que Tl(I) es la especie más estable dentro del dominio grande del espacio Eh-pH (Vink, 1993; Casiot et al., 2011). Esto también indica que Tl(I) debería ser un elemento muy

móvil (Vink, 1993). Por el contrario, se espera que  $Tl(OH)_3$  insoluble se encuentre en entornos altamente oxidantes y alcalinos (Vink, 1993; Casiot et al., 2011). Por lo tanto,  $Tl(I)$  debería ser la especie dominante bajo un amplio rango de condiciones ambientales y en diversos ambientes.

En sistemas de agua dulce resulta poco probable que el  $Tl(III)$  sea estable dados los valores de  $E^\circ$ . El  $Tl(III)$  predomina solo en condiciones extremas como en ambientes muy ácidos que contienen agentes oxidantes fuertes tales como  $MnO_4^-$  y  $Cl_2$  (Vink, 1998) o en ambientes alcalinos. Otras consideraciones teóricas indican que el  $Tl(III)$  es posible en aguas óxicas (Batley y Florence, 1975; Laforte et al., 2005), esto sugiere que la química ambiental de talio se conoce inadecuadamente.

### ***Talio antropogénico***

Las principales fuentes antropogénicas de talio son: las emisiones y los desechos sólidos de la combustión del carbón, la minería y metalurgia de materiales ferrosos y no ferrosos (Wong et al., 1999, Peter y Viraraghavan, 2005, Yang et al., 2005, Karbowaska et al., 2014). En el presente trabajo se analizan desechos de la industria minero-metalúrgica, tanto jales como residuos de fundición. Se han encontrado cantidades significativas de talio asociadas a los minerales de sulfuros, fundamentalmente en las minas de oro, cobre, plomo, zinc y uranio (Peter y Viraraghavan, 2005, Gómez González et al., 2015, Cruz-Hernández et al., 2018). Duchesne et al. (1983) detectaron valores totales de talio en un rango de 30-6800 mg/kg en menas de zinc y plomo en Bélgica asociados a galena ( $PbS$ ) y marcacita ( $FeS_2$ ). En zonas mineras de Polonia se han documentado valores de talio que oscilan entre 1.85 mg/kg y 2.05 mg/kg en muestras investigadas de galena ( $PbS$ ) y blenda ( $ZnS$ ) (Karbowaska et al., 2014). Otra fuente de  $Tl$  de actividades mineras se ha reportado asociada a aluminosilicatos en dos áreas cercanas a Madrid (0.67-2.43 mg/kg), en España, y los residuos que quedan en el sitio afectan los suelos y sedimentos de los cursos de agua naturales cerca de la ciudad (Gómez-González et al., 2015).

Wong et al. (1999) estudiaron las concentraciones de talio en muestras de perfiles obtenidos de una presa de jales en las aguas y sedimentos del lago donde desemboca la corriente superficial que atraviesa dicha presa de jales, en Goldenville (Nova Scotia, Canadá). La concentración total de talio en los perfiles de la presa de jales se halló en el rango de 0.13-3.50 mg/kg con un valor medio de 1.00 mg/kg. La comparación de los valores de concentración correspondientes a las muestras de agua filtradas y las no filtradas sugiere que el talio se mueve en esta corriente asociado al material particulado. Según los autores, en este material particulado el talio se encuentra en su estado de oxidación  $3+$ , dado que en este estado forma compuestos insolubles mientras que en el estado  $+1$ , se encontraría mayormente disuelto.

Los perfiles de sedimentos del lago estudiado muestran una acumulación en superficie. El hecho anterior unido al estudio del material particulado, muestra que la corriente superficial que atraviesa la mina se enriquece

en este metal. Además, el talio se transporta en su forma particulada corriente abajo hasta el lago, donde éste sedimenta con el material particulado.

Lis et al. (2003) encontraron un comportamiento similar cuando analizaron muestras de suelos, sedimentos y aguas en un área impactada por la actividad minero-metalúrgica, localizada en la parte sureste de la Menas de zinc y plomo, en las regiones de Silesia y Cracovia en Polonia. En este caso, valores alarmantemente altos de talio (147 mg/kg) fueron identificados en el cauce que recoge los residuos de la planta de procesamiento metalúrgico. Este enriquecimiento de los sedimentos sugiere que el Tl se traslada en las aguas asociado a coloides de hidróxido de zinc y manganeso. Estos sedimentos tienen un elevado contenido de manganeso (14.0 %).

En un estudio más recientemente realizado se analizaron muestras de suelos de esta misma región (Vanek et al., 2013), pero en distrito de Olkusz. En este caso, se analizaron muestras de 4 perfiles de suelos a diferentes distancias de una planta de fundición de Zn y Pb. Los perfiles fueron tomados en regiones boscosas y regiones de pastos y teniendo en cuenta la dirección del viento con la hipótesis de que las principales vías de dispersión de los contaminantes eran por las emisiones atmosféricas que se generan en las chimeneas de la planta de fundición. El valor más elevado (30.1 mg/kg) fue hallado en los horizontes superiores de los perfiles de las zonas boscosas poniendo de manifiesto el papel importante del humus en la retención del talio (Vaněk et al., 2013). Asimismo, se encontraron valores altos (3.50 mg/kg) en horizontes profundos evidenciándose la importancia del transporte vertical en la dispersión de talio.

Por otra parte, Yang et al. (2005) analizaron los factores que controlan la dispersión del talio acumulado en la escoria que se genera como residuo de una planta de producción de ácido sulfúrico (Guandong, China) a partir de piritita ( $\text{FeS}_2$ ) rica en talio. En este caso, se analizaron muestras de las escorias, de un perfil de suelo bajo ellas y perfiles de suelos situados a diferentes distancias de las escorias. En su estudio, los autores usaron un método de extracción química secuencial que incluía cinco fracciones (1. talio soluble en ácido/intercambiable, 2. talio asociado a los óxidos de hierro y manganeso, 3. talio asociado a la materia orgánica, 4. talio residual y 5. talio total). Mediante el análisis de la contribución de las diferentes fracciones y la determinación de talio total, los autores concluyeron que el talio se transportaba como ion libre talio  $1+$  en solución que lixivía desde la loma de escoria en lugar de transportarse asociado a partículas de escoria arrastradas por los agentes ambientales (viento o agua de lluvia).

Con el mismo objetivo de analizar la movilidad del talio en ambientes naturales contaminados por la actividad minera, Karbowska et al. (2014) estudiaron muestras de la mena de Zn-Pb antes y después del proceso de flotación (generación de jales). Además, analizaron muestras de suelos y muestras de sedimentos de los ríos que atraviesan la zona medianet la extracción secuencial de un total de 6 fracciones (1. fracción soluble en agua, 2. fracción soluble en ácido/intercambiable, 3. fracción reducible 4. fracción oxidable 5. fracción residual y 6. talio total). Este estudio determinó que los niveles de contaminación por talio en sedimentos de las corrientes superficiales

contenían hasta 6.60 mg/L de talio y que estos valores de concentración disminuían a medida que las muestras tomadas se distanciaban de la zona de minería.

Para esta área de estudio impactada por las plantas de fundición, Vaněk et al. (2013) demostraron que la principal fuente antropogénica de contaminación por talio son las emisiones gaseosas provenientes de las chimeneas de las plantas de fundición pudiendo dispersar el elemento a grandes distancias dado que los compuestos de talio son volátiles a altas temperaturas y no son retenidos por precipitadores electrostáticos u otros controladores de emisiones. Por lo tanto, una alta fracción del talio que entra en el proceso de fundición es liberada a la atmósfera.

Gómez-González et al. (2015) examinaron la fuente y la dispersión de Tl en dos áreas afectadas por instalaciones mineras abandonadas cuyos residuos permanecen en el sitio y afectan a suelos y sedimentos de cursos de aguas naturales cerca de la ciudad de Madrid (España). Tanto el contenido total de Tl y como su fraccionamiento en fase sólida del suelo, determinado mediante un procedimiento de extracción secuencial, fueron examinados en suelos a lo largo de los lechos de ríos efímeros y permanentes que recogen la escorrentía y el drenaje de los desechos de las minas. El Tl se encontró principalmente unido a cuarzo y aluminosilicatos en los suelos examinados. Además, el Tl también se encontró frecuentemente asociado a partículas orgánicas y frústulas de diatomeas en todas las muestras de ambos escenarios de minas.

Liu et al. (2016) investigaron una planta de fundición de Zn-Pb como fuente de contaminación por talio en el sur de China. Determinaron la distribución del Tl y el fraccionamiento según el método BCR (Vaněk et al., 2010) para descubrir el comportamiento geoquímico y la transformación del Tl durante la fundición del Pb y el Zn y así evaluar el potencial tóxico ambiental del Tl que produce la actividad de la planta. Los resultados mostraron que los materiales del mineral de Pb-Zn estaban enriquecidos con Tl (15.1-87.7 mg/kg) mientras que se detectó una acumulación mucho mayor en los polvos electrostáticos (3280-4050 mg/kg) y en los residuos ácidos (13,300 mg/kg). Una comparación del contenido de Tl en cada una de las fracciones demostró claramente el papel importante de la torrefacción de minerales en la transformación y movilización del Tl, probablemente como resultado de la alteración/descomposición de minerales relacionados y de posterior liberación y posterior deposición/coprecipitación del Tl en partículas finas de polvo electrostático y desechos ácidos.

Todos estos estudios demuestran como el talio puede dispersarse en el ambiente a partir de las actividades antropogénicas y afectar la calidad de componentes ambientales fundamentales (el aire, aguas superficiales, sedimentos de las corrientes superficiales y suelos) que están en las cercanías de las fuentes de emisión.

### **2.3 DINÁMICA DEL TALIO EN SUELOS**

Recientemente se publicó la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (SEMARNAT, 2007), que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por elementos potencialmente tóxicos. Esta norma mexicana indica que para evaluar la contaminación antropogénica del suelo y establecer las concentraciones de remediación, se requiere conocer los valores de fondo y realizar evaluaciones de riesgo a la salud o al ambiente. Sin embargo, en México no hay información disponible sobre las concentraciones de talio en los suelos, lo que ha llevado a utilizar datos de otros países con condiciones climáticas y geológicas diferentes. Según la norma las concentraciones de referencias totales para talio en dependencia del uso de suelo son: 5.20 mg/kg para suelos de uso agrícola, residencial y comercial y 67.0 mg/kg para suelos de uso industrial.

Algunos autores han propuesto concentraciones totales de Tl en suelos de hasta 55.0 mg/kg en zonas sin anomalías litológicas. En Japón el rango de concentración total de talio en suelos es de 0.10 a 0.56 mg/kg con un valor promedio de 0.31 mg/kg (Asami et al., 1996) mientras que en China y Alemania el promedio de talio en suelos oscila entre 0.58 y 0.46 mg/kg respectivamente (Scholl, 1980; Qi et al., 1992). Por otra parte, un valor promedio de 0.29 mg/kg se obtuvo en los suelos de varios lugares de Francia mediante el análisis de 244 muestras, y los datos para 22 muestras entre las 244 muestras variaron desde 1.54 hasta 55.0 mg/kg (Tremel et al., 1997). Sin embargo, además del contenido total, hay muy pocos datos sobre las formas químicas y propiedades de adsorción de talio en los suelos (Jones et al., 1990; Tremel et al., 1997; Villar et al., 2001).

En Oregon se han descrito valores de hasta 0.20 mg/kg de Tl (State of Oregon Department of Environmental Quality, 2013), aunque dependiendo del horizonte, tipo de suelo y litología. Singularmente existen zonas que por motivos naturales o antropogénicos muestran niveles extraordinariamente altos de talio en suelos. Xiao et al. (2004) estudiaron las altas concentraciones de Tl en suelos de la zona Lanmuchang del suroeste de Guizhou, China, que está relacionada con los procesos naturales de mineralización de sulfuro de talio. El intervalo de contenido de talio oscila entre 40.0 y 124 mg/kg en suelos procedentes de esta zona minera, de 20.0 a 28.0 mg/kg en materiales de lavado, de 14.0 a 62.0 mg/kg en depósitos aluviales aguas abajo, de 1.50 a 6.90 mg/kg en suelos naturales no perturbados y de 0.20 a 0.50 mg/kg de Tl en suelos de la zona de fondo. Estos valores indican que tanto la erosión del suelos natural de la zona mineralizada y la actividad minera son responsables de la distribución concentraciones altas de Tl en los suelos.

En la legislación ambiental suelen utilizarse los niveles de talio total como criterio para estudiar el Tl (que son los detallados hasta ahora en este documento). Sin embargo, en numerosas ocasiones se ha comprobado como el contenido total de un elemento traza extraído mediante digestiones ácidas es un pobre indicador de su movilidad, potencial transferencia y riesgo (Jacobson et al., 2005).

Otro aspecto a tener en cuenta en el estudio de la presencia de Tl en los suelos es la gran heterogeneidad con la que suele aparecer, de modo que habrá zonas con concentraciones altas de talio colindantes con otras mucho

menos afectadas. Esos puntos calientes de contaminación deben ser identificados ya que serán los más problemáticos en la gestión. Varios autores han descrito niveles de Tl mayores en los horizontes superficiales (Mermut et al., 1996; Vaněk et al., 2009), lo que indicaría una contaminación posterior a la génesis del suelo. Pero este fenómeno dependerá obviamente de la fuente y del modo en que se produzca la entrada del talio al suelo.

## **2.4 TOXICIDAD DEL TALIO**

Los mecanismos exactos que median la toxicidad del talio son poco conocidos ya que éste interactúa con las células en diferentes niveles. El talio monovalente puede sustituir al ion potasio en la mayoría de los procesos biológicos debido a su radio iónico similar y a la incapacidad de la membrana celular para diferenciar entre estos dos cationes. De esta manera, el talio sigue las vías de distribución del potasio y de esta forma altera muchos de los procesos dependientes del potasio. Por ejemplo, el talio puede sustituir al potasio en la  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -ATPasa (proteína reguladora de la salida de sodio y del ingreso de potasio a la célula animal). La interferencia con el transporte de potasio se ha demostrado en conejos, donde el talio demostró una afinidad 10 veces mayor para la  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -ATPasa que el potasio (Britten y Blank, 1968).

Otro posible mecanismo de toxicidad es la capacidad del talio para reaccionar con los grupos tiol (World Health Organization (WHO), 1996). El talio parece inhibir una serie de reacciones enzimáticas e interferir con una variedad de procesos metabólicos vitales, alterando el equilibrio celular, que a su vez conduce a un envenenamiento generalizado (Ramsden, 2002). Debido a la presencia de orbitales d vacíos en su configuración electrónica, el talio tiene una alta afinidad por los ligantes de azufre. Puede formar complejos con ellos y por lo tanto inactivar al sulfhidrilo de proteínas que suelen estar implicadas en reacciones catalizadas por enzimas (Mulkey y Oehme, 1993). La inhibición de enzimas con sitios activos que contienen residuos de cisteína puede aumentar el estrés oxidativo como resultado de la modificación del glutatión (Mulkey y Oehme, 1993).

Cuando el talio se une a los fosfolípidos de la membrana celular, especialmente a los grupos de cabeza aniónicos, puede cambiar la reología de la membrana, el relleno lipídico, la disposición lipídica en la fase lateral de la bicapa, y la hidratación de los grupos de cabeza polares (Villaverde y Verstraeten, 2003). Esto a su vez podría afectar la actividad de las enzimas asociadas a la membrana, el transporte intracelular y la función de los receptores que podrían contribuir a la neurotoxicidad asociada con el envenenamiento por talio (Hanzel et al., 2005).

Algunas pruebas suponen que el talio desencadena el estrés oxidativo en la célula. De hecho, los depósitos de talio en el cerebro y un aumento local en la oxidación de lípidos se han observado en ratas envenenadas con talio (Hanzel et al., 2006). Además, la capacidad del talio para oxidar los lípidos de la membrana y alterar su fluidez podría finalmente alterar procesos metabólicos asociados a la membrana (Hanzel y Verstraeten, 2006).

El talio afecta al metabolismo del glutatión, un tiol no proteico cuyo papel principal es mantener la homeostasis oxidante del plasma mediante la defensa contra las especies reactivas del oxígeno. Además, el glutatión juega un papel crucial en la toxicidad de metales pesados al unirse a través de su grupo SH, que termina en su excreción. El deterioro de este sistema de protección puede resultar en la acumulación de especies oxidantes, que podrían afectar negativamente a diferentes moléculas y sus procesos celulares relacionados (Korotkov y Brailovskaya, 2001). Hanzel et al. (2006) investigaron los efectos del hidróxido de talio (III) sobre el metabolismo del glutatión in vitro usando fracciones citosólicas de cerebro de rata. El hidróxido de talio disminuyó e inhibió la actividad de glutatión peroxidasa y glutatión reductasa (Hanzel y Verstraeten, 2006).

El talio también puede alterar la función mitocondrial en concentraciones milimolares afectando la función de mitocondrias aisladas, abriendo los poros de transición y desacoplando la cadena respiratoria (Bragadin et al., 2003, Korotkov y Lapin, 2003). También causa hinchazón de mitocondrias aisladas, aumento del consumo de oxígeno y producción de ácido láctico en células in vitro (World Health Organization (WHO), 1996).

En la actualidad, no se dispone de datos sobre efectos mutagénicos, carcinógenos o teratogénicos de los compuestos de talio en seres humanos.

Las sales de Tl(I) (acetato de talio, carbonato de talio y sulfato de talio) son extremadamente venenosas y son rápidamente absorbidas por la piel o las membranas mucosas del tracto intestinal. Una vez ingerido, el talio se distribuye con facilidad y se muestra tóxico en varios sistemas de órganos. Existe una pequeña diferencia en la toxicidad del talio en diferentes especies de mamíferos, la dosis oral letal para el 50% de los organismos ( $LD_{50}$ ) para el sulfato de talio es de 25.0 mg/kg en ratas, mientras que en perros es de 12.0 mg/kg -45.0 mg/kg, y en humanos es de 8.00-15.0 mg/kg (Hanzel y Verstraeten, 2006).

El Tl(III) es menos común pero presenta una toxicidad 50,000 veces mayor que el Tl(I), y 40,000 mayor al Cd(II) comparando los iones libres (Lis et al., 2003). Su estabilización puede darse por su interacción con materia orgánica (Vaněk et al., 2013), con la que forma complejos orgánicos estables.

El tiempo de vida medio del talio dentro del organismo después de la ingestión en humanos es de 1.9 días. El talio se distribuye en la mayoría de los tejidos posiblemente a excepción de los tejidos grasos pudiendo persistir en ellos posiblemente como cloruros relativamente insolubles y las reservas de talio son eliminadas lentamente. En los humanos, cerca del 3-8 % de la carga total de talio en el cuerpo es excretada diariamente en la orina y sólo el 0.10 al 0.20 % mediante las heces. Por otra parte, en las ratas, los porcentajes relativos de excreción diaria del talio en orina (3 %) y las heces (4.5 %) son similares. El talio es secretado tanto por el intestino grueso como el delgado y una pequeña porción puede ser reabsorbida por estos. En los humanos los primeros síntomas de envenenamiento por talio, dependiendo de la dosis suministrada incluyen: náuseas, vómitos, diarrea y sangramiento gastrointestinal debido a la gastritis hemorrágica seguidos por varios días de una constipación severa. Se puede presentar también un dolor abdominal generalizado. El sistema nervioso periférico se puede también ver afectado y dependiendo de

la dosis se presentan síntomas de neurotoxicidad que van desde una neuropatía media hasta un coma irreversible y la muerte. Se puede producir también una parálisis de las extremidades inferiores a partir de las primeras horas de ingesta y puede durar por días (Hanzel y Verstraeten, 2006).

Además del envenenamiento por talio de forma aguda, otra vía de entrada de talio al organismo humano es el consumo crónico de carne de animales o plantas que previamente han sido contaminadas con talio. Este hecho se presenta en zonas donde el talio es extraído en zonas mineras y termina pasando a las aguas con las que se alimentan estos animales y se riegan las plantas. Cantidades apreciables de talio han sido detectadas en aves de corral y animales de Lanmuchang en China, por ejemplo: de 7.20 mg/kg a 10.3 mg/kg en pollos, 3.00 mg/kg -12.7 mg/kg en huevos y 0.10 mg/kg a 0.38 mg/kg en puercos.

Xiao et al. (2004) muestran que también las plantas pueden bioacumular talio. Estos autores detectaron valores de 15.0 – a 495 mg/kg con base en peso seco para la col verde cultivada en esta área, mientras que para las zanahorias el valor determinado fue de 22.0 mg/kg. Los valores obtenidos para otros cultivos fueron menores: en el caso del chile, oscila en el rango de 0.80 mg/kg a 5.30 mg/kg; en el arroz de 1.00 a 5.20 mg/kg; para la col china los valores de talio fueron entre 0.87 mg/kg y 5.40 mg/kg mientras que para el maíz los valores encontrados estuvieron en el rango de 0.78 mg/kg a 3.10 mg/kg. De acuerdo con el estudio de la dieta normalmente ingerida por los locales, teniendo en cuenta el consumo de estas plantas, tanto frescas (col china, col verde y chile) como las que son previamente secadas al aire (arroz y maíz) se procedió a calcular el consumo de talio diario. El valor medio de consumo de talio a través de los cultivos fue de 1.90 mg diarios por persona. La proporción calculada basada en un peso medio de 70.0 kg resultó ser de 27.0  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dia}^{-1}$  en el área de Lanmuchang. Este valor es 50 veces superior al valor de ingestión de personas en áreas donde este metal no está presente (0.04 mg/día). Esta evidencia demuestra que, en los suelos contaminados con talio, debido a la mineralización natural de este metal, el talio puede ser transferido al cuerpo humano a través de la cadena alimenticia (Xiao et al., 2004).

## ***2.5 PROCEDIMIENTOS PARA EVALUAR LA CONTAMINACIÓN DE UN SUELO***

La peligrosidad (movilidad, disponibilidad) de un contaminante se determina por distintos procedimientos químicos y mineralógicos. Para verificar si un elemento o compuesto está asociado a una fase soluble en agua, que es cuando más fácilmente podrá transferirse a una planta u organismo vivo, la primera valoración de la movilidad se debe hacer determinando qué fracción del mismo se encuentra soluble en agua (extracción con agua). A veces también puede hacerse esta extracción en agua ligeramente ácida. Otra medida de la posible transferencia de metales (especialmente de cationes divalentes) a una planta viene dada por la extracción que se obtiene tratando al suelo con DTPA, o con EDTA (0.05 M a pH 7.0) (Quevauviller et al., 1998). Por ejemplo, la fracción más hidrosoluble del contenido total del elemento en el suelo, es decir, las más biodisponible, puede determinarse

mediante una extracción en agua ligeramente ácida o en el caso de metales divalentes mediante una extracción con agentes complejantes como el DTPA o el EDTA.

Junto a estos métodos simples, que sólo distinguen entre metal residual y metal liberado en agua o en un extractante orgánico suave, hay procedimientos más elaborados de extracciones química secuenciales, que pueden conducir a la llamada “especiación” de los distintos elementos de un suelo. Éste es uno de los tipos de especiación: la especiación operacional. Pero hay otros dos tipos de especiación: la especiación química, que distingue el grado de oxidación del elemento, y la especiación funcional, que determina la forma molecular en la que se encuentra el elemento.

Las extracciones secuenciales, si bien no conducen a una especiación química completa, pueden ser prácticas para evaluar el comportamiento potencial de un elemento como contaminante, porque se pueden relacionar los contenidos (que no son siempre totales) asociados a distintos componentes del suelo con su movilidad y facilidad para ser transferido a los organismos. En resumen, una extracción secuencial puede valorar de forma aproximada la distribución de los elementos traza en las distintas fases de un suelo y su movilidad potencial relativa.

Los procedimientos de extracción secuencial aparecen en los años sesenta, y son constantemente revisados y modificados, o incluso se describen otros nuevos para casos particulares con el fin de mejorar la precisión para fases y elementos concretos. En esencia, el procedimiento básico consiste en obtener varias fracciones utilizando extractantes diferentes de capacidad mayor de forma sucesiva. La finalidad de estas extracciones es siempre determinar, con la mayor precisión posible, la distribución de los elementos traza existentes en una muestra sólida entre fracciones de distinta naturaleza. A esta distribución es a lo que se denomina normalmente reparto (partitioning) o fraccionamiento.

### ***Esquemas de extracción secuencial***

Los protocolos de extracción secuencial adolecen, en conjunto, de una serie de problemas metodológicos de cierta envergadura y que han sido abordados por distintos autores, pudiendo destacar entre ellos la selectividad de los reactivos empleados, la propia definición operativa de estos métodos, la redistribución (o readsorción) elemental, las condiciones experimentales bajo las que se pueden ejecutar los protocolos, la escasez de materiales sólidos de referencia y, derivados de este último problema, la dificultad de validación de los distintos métodos y la evaluación de su precisión. A pesar de todos estos inconvenientes metodológicos, los procedimientos de extracción secuencial constituyen en la actualidad una de las aproximaciones más extendidas para describir la asociación geoquímica de los elementos traza con las diferentes fracciones de los sólidos.

Dependiendo del objetivo del procedimiento de extracción, sus características dependerán del i) número de fracciones a estudiar y los metales asociados a estas, ii) número de extractantes y su especificidad, iii) la naturaleza

de los metales considerados, iv) la forma química en la que se presentan, v) la matriz en la que se encuentran presentes y vi) las técnicas analíticas utilizadas. Estos factores contribuyen a la diversidad de esquemas de extracción secuencial que se han generado hasta el momento, que generalmente están constituidos por un número variable de etapas que oscila entre tres y ocho.

Según Tessier et al. (1979), el uso de la extracción secuencial, aunque consume más tiempo, proporciona mayor información sobre el origen, forma en que se encuentran, disponibilidad biológica y físico química, movilización y transporte de los metales traza, que la extracción simple.

La extracción secuencial consiste en tratar sucesivamente al suelo con reactivos de agresividad creciente, que permitan liberar de manera gradual los metales pesados en función de su capacidad de movilización. De esta forma se van liberando fracciones del metal cuya peligrosidad va decreciendo según se avanza a lo largo del esquema. Los metales pesados más fácilmente extraíbles y por tanto, más peligrosos son liberados en primer lugar, mientras que la última fracción representa el contenido en metales fuertemente ligados a la materia mineral del material estudiado y por consiguiente, de reducida peligrosidad.

Son numerosos los esquemas de extracción secuencial desarrollados en las últimas décadas. Las principales diferencias entre ellos estriban en el número de fracciones consideradas en el suelo, en la elección del reactivo utilizado para la extracción del metal en cada fracción y en las condiciones químicas en las que se lleva a cabo el procedimiento, fundamentalmente, temperatura, pH y tiempo de reacción.

A continuación comentaremos algunos de los métodos de extracción secuencial desarrollados en las últimas décadas.

Gibbs (1973), estableció las siguientes cinco pasos secuenciales extrayendo en cada uno de ellos las siguientes fracciones de elementos:

1. En disolución (usando ácido pirrolidín-ditiocarbámico en metil-isobutilcetona).
2. Adsorbidos (con  $MgCl_2$  que ataca los recubrimientos metálicos de los minerales. de la fracción de oxihidróxidos).
3. Unido a material orgánico sólido (con hipoclorito sódico a pH 8.5).
4. Precipitados y coprecipitados con sólidos como recubrimientos metálicos (con ditionito sódico y citrato).
5. En material detrítico cristalino (por fusión con metaborato sódico).

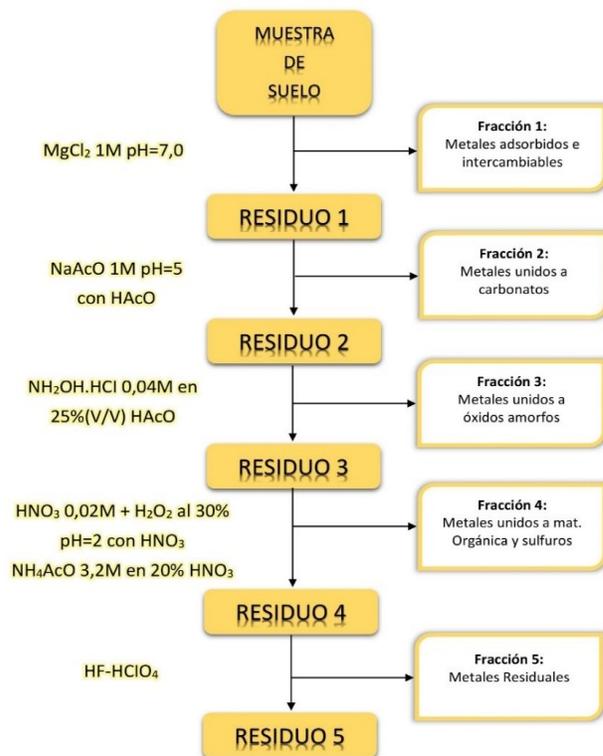
McLaren y Crawford (1973), realizaron un esquema de fraccionamiento para la especiación de cobre en suelos, utilizando dos secuencias de extracciones.

1. El Cu en la disolución del suelo y fácilmente intercambiable, con cloruro de calcio ( $CaCl_2$ ) 0.05 M por un lado, y el Cu débilmente unido a grupos inorgánicos específicos, con ácido acético ( $HAcO$ ) 2.5 % por otro.

- El Cu unido a materia orgánica con pirofosfato potásico ( $K_4P_2O_7$ ) 1 M; el Cu ocluido en óxidos, con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) 0.1 M y oxalato amónico ( $C_2H_8N_2O_4$ ) 0.175 M, a pH 3.25 y luz UV; y, por último, el Cu residual mediante el tratamiento con ácido fluorhídrico (HF).

Este método fue más tarde modificado por Stover et al. (1976) para evaluar la movilidad de metales pesados contenidos en lodos piríticos. Para ello, emplearon fluoruro de potasio (KF), en lugar de HAcO en la primera secuencia extractiva, porque el ácido acético disuelve los carbonatos y algunos sulfuros metálicos, y EDTA a pH 6.5 en vez de la mezcla de ácido oxalato y oxalato amónico, porque ésta no es capaz de disolver los carbonatos de Pb.

Tessier et al. (1979) propusieron un método de extracción secuencial de metales traza (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe y Mn) en sedimentos, que sin duda constituye uno de los más utilizados, desarrollados y estudiados desde entonces, por lo que realizaremos una descripción más extensa del mismo. Estos autores establecieron cinco fracciones diferentes cuyo procedimiento de obtención puede visualizarse fácilmente en el diagrama correspondiente a la Fig. 3.



**Fig. 3** Esquema de extracción secuencial según Tessier et al. (1979).

### *Fracción I: Metales adsorbidos e intercambiables*

Esta fracción está constituida por los metales retenidos en el suelo mediante posiciones de intercambio o complejos de esferas externa a arcillas, óxidos hidratados de hierro y manganeso y a diferentes ácidos húmicos. La determinación del contenido en esta fracción se lleva a cabo utilizando disoluciones extractantes preparadas a partir de sales neutras como las que se muestran en la Tabla 3. En el proceso se analizan los niveles de Si, Al, S y C orgánico, encontrando para todos ellos contenidos bajos, lo que pone de manifiesto que estos reactivos apenas afectan a los silicatos, sulfuros y materia orgánica presentes.

**Tabla 3** Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la fracción I.

<b>Reactivos</b>	<b>(mol/L)</b>	<b>pH</b>	<b>Ref</b>
MgCl <sub>2</sub>	1	7	Tessier et al., 1979 Harrington et al., 1999
NH <sub>4</sub> OAc	1	8	Lin, 1997
	0.01	7	Arunachalam et al., 1996
NaNO <sub>3</sub>	0.1	7	Gupta y Aten, 1993
BaCl <sub>2</sub>	1	7	Gleyzes et al., 2002
AlCl <sub>3</sub>	0.3	6-7	Sahuquillo et al., 2003
	1	7	Gleyzes et al., 2002
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	7	Mc Grath y Cegarra, 1992
	0.1	7	
CaCl <sub>2</sub>	0.01	7	Mc Grath y Cegarra, 1992
KNO <sub>3</sub>	1	7	Gupta y Chen, 1975
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1	7	Gleyzes et al., 2002
NH <sub>4</sub> Cl	1	7	Rigol et al., 1999
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1	7	Gleyzes et al., 2002

### *Fracción II: Metales unidos a carbonatos.*

Constituida por la fracción del contenido total de metal que se encuentra asociada a los carbonatos de los sedimentos. Los reactivos más recomendados (Tabla 4) son acetato sódico y/o ácido acético a distintos valores de

pH. Tessier et al. (1979) seleccionaron como óptimo el de pH 5, ya que de esta forma no se ve afectada la fracción orgánica. Por una parte, comprueban haber disuelto la totalidad de los carbonatos ya que, tras un examen con difracción de rayos X, aprecian la ausencia de los picos debidos correspondientes a dichas fases minerales cristalinas. Por otra, los bajos niveles extraídos de Si, Al y S indican que dichas condiciones extractantes no alteran significativamente la estructura de los silicatos y sulfuros; además, un pH más bajo atacaría, al menos parcialmente, los óxidos de Fe y Mn. Por último, a lo largo del periodo de extracción, pudieron determinar la cantidad de Ca que pasa a la solución, observando que ésta no aumentaba a partir de las 5 horas de reacción, hecho que les permitió fijar el tiempo de extracción para esta fracción.

**Tabla 4** Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la fracción II.

<b>Reactivos</b>	<b>(mol/L)</b>	<b>pH</b>	<b>Ref</b>
NaOAc/HAcO tamponado	1	5	Tessier et al., 1979
		4.74	Ma y Uren, 1995
NH <sub>4</sub> OAc	0.1	2.85	Arunachalam et al., 1996
		2.45	Farrah et al., 1993
		2.34	Gupta y Chen, 1975
EDTA	0.05	7	McGrath y Cegarra, 1992

### *Fracción III: Metales unidos a óxidos de hierro y manganeso*

Presentes en forma de nódulos, componentes de matriz, cemento entre partículas o recubrimiento de partículas, los óxidos de hierro y manganeso actúan como secuestradores de metales traza a través de diferentes mecanismos, como por ejemplo, la coprecipitación, adsorción, intercambio iónico o penetración en la red cristalina (Hall et al., 1996). Los iones metálicos asociados a dichos óxidos pueden presentarse en forma intercambiable o débilmente adsorbidos, moderadamente fijados en óxidos amorfos o fuertemente enlazados en minerales como la goetita. Bajo condiciones anóxicas, los oxihidróxidos de hierro y manganeso son termodinámicamente inestables, por lo que controlando el pE y el pH de los reactivos extractantes, puede producirse la disolución de alguna o todas las fases metal-óxido.

Los reactivos utilizados para la cuantificación de esta fracción suelen ser agentes reductores con un ligante capaz de retener los iones liberados en forma soluble. La eficiencia de este ligante vendrá determinada por su potencial de reducción y su capacidad para atacar las diferentes formas cristalinas de los oxihidróxidos de hierro

y manganeso. Considerando la presencia de óxidos cristalinos y amorfos con diferentes solubilidades, el proceso de extracción puede producirse en dos o tres etapas diferenciadas incluyendo los óxidos fácilmente reducibles (óxidos de manganeso), los óxidos moderadamente reducibles (óxidos amorfos de hierro) y los óxidos menos solubles (óxidos cristalinos de hierro).

Existe una amplia variedad de reactivos utilizados para aislar los elementos asociados a esta fracción tal y como se observa en la Tabla 5. No obstante, dependiendo del reactivo extractante empleado para disolver los oxihidróxidos, especialmente en el caso de reactivos ácidos, se puede favorecer el ataque de los silicatos, principalmente si el tamaño de partícula es reducido, con lo que la selectividad del reactivo se ve mermada (Pickering, 1986).

**Tabla 5** Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la fracción III.

Reactivos	(mol/L)	pH	T(°C)	Tiempo (h)	Tipo de óxido extraído	Medio	Ref
NH <sub>2</sub> OH*HCl	0.04	2	96	6	Fe y Mn		Tessier et al., 1979
			80	6	Fe y Mn		Rigol et al., 1999
			20	6	Mn		Arunachalam et al., 1996
			100	3	Fe moder. Reducible		Gupta y Chen, 1975
			96	6	Fe		Belzille et al., 1989
			20	4	Fe y Mn		Gleyzes et al., 2002
HAcO 25% v/v	0.1	2	98	1	Fe y Mn		
			0.25	1.7	96	6	Fe y Mn amorfos
HAcO	0.5	2.4	20	24	Algunos cristalinos de Fe		Gleyzes et al., 2002
					Fe y Mn fácilmente reducible		Farrah y Pickering, 1993
HNO <sub>3</sub>	0.01	2	25	30 min	Mn		Chao, 1972
				45 min	Fe, Mn fácilmente reducible		Gupta yChen, 1975
HCl	0.25	<1	50	30 min	Fe y Mn carbonatos		Fizman et al., 1984
				40 min	Fe amorfos		Chao, 1972
		<1					Ribiero et al., 1997

		3	20		Fe amorfos	Oscuridad	Shuman, 1982
NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.2	3.3	20	4	Fe amorfos, Al silicatos	Oscuridad	Sondag, 1981
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.2	3.3	60			UV	Sondag, 1981
		3	20	24	Fe		
					Fe, Mn moder. reducibles		
NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.2						
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.2	3	97	30 min	Fe cristalinos		Shuman, 1982
Ac. Ascórbico	0.1						
NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.2	3.3	20	4	Fe amorfo	oscuridad	Wilcke et al., 1998
NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.2	3	100	30 min	Fe cristalinos		Wilcke et al., 1998
Ac. Ascórbico	0.1						
		3.25	20	15	Fe y Al		Ma y Uren, 1995
				2			
NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.175	3.25	20	4	Fe amorfos y Al	Oscuridad	Ma y Uren, 1995
		3.25	100	30 min	Fe cristalinos y Al		Ma y Uren, 1995
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.1	3.25	100	4	Fe	Oscuridad	Ma y Uren, 1995
							Ma y Uren, 1995

Entre ellos cabe destacar el cloruro de hidroxilamina disuelto en ácido acético o ácido nítrico. La capacidad de este reactivo para disolver los diferentes óxidos dependerá del pH del extractante, la concentración del reactivo, el tiempo de extracción o la temperatura de esta extracción. De este modo, mientras que la disolución de los óxidos de manganeso es un proceso fácil y rápido, la cantidad de óxidos de hierro disueltos es bastante reducida. Un aumento de la concentración del reactivo o el tiempo de extracción favorecerá la cantidad de hierro liberada y, por tanto, la cantidad de óxidos disueltos. Disminuyendo el pH se puede favorecer la disolución pero también se promoverá una disolución colateral de los aluminosilicatos, es decir la fracción residual, reduciendo la selectividad del extractante (Tessier et al., 1979). Este ataque se ve minimizado al utilizar el cloruro de hidroxilamina en una solución tamponada con ácido acético o citrato sódico. En el primer caso, se evitan los procesos de readsorción, favoreciendo una ruptura de los enlaces de los elementos traza con los óxidos amorfos y pobremente cristalinos de hierro sin atacar la fracción de la materia orgánica (Cabral et al., 1998), mientras que en el segundo caso, se favorece un incremento de la disolución de los óxidos amorfos de hierro. Otra alternativa se basa en llevar a cabo la extracción a temperatura elevada (96-100 °C). En este caso, dependiendo del contenido total de hierro, la eficiencia de la extracción será muy variable y se requerirán extracciones adicionales para completar dicha extracción (Coetzee, 1993, La Force et al., 2000).

El ditionito sódico en combinación con una solución de citrato sódico y bicarbonato de sodio añadido para ajustar el pH a 7.3 también es utilizado como agente extractante de esta fracción. Esta mezcla también es conocida con el nombre DCB. Este poderoso agente reductor puede disolver la combinación de óxidos amorfos y cristalinos en el rango de pH 7-8, pero para ello es necesario llevar a cabo la reacción a temperatura elevada (80 °C) durante 15 minutos (Mehra et al., 1960). Sin embargo, este reactivo requiere purificaciones complejas para eliminar la contaminación de zinc asociada (Gupta et al., 1975; Harrington et al., 1998), así como una precipitación inducida de sulfatos y sulfuros que conduce a una subestimación del contenido de metales en la fracción de los óxidos de hierro y manganeso, por lo que el DCB tiene una escasa utilización (Shuman, 1982).

Otro extractante empleado es la combinación de soluciones tamponadas de oxalato/ácido oxálico, las cuales permiten una extracción más selectiva de los diferentes óxidos de hierro gracias a las elevadas constantes de complejación para  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , así como su bajo potencial de reducción ( $E^\circ = -0.38 \text{ V}$ ). La acción de este reactivo se encuentra catalizada por la luz, de forma que en la oscuridad y a temperatura ambiente, se provoca la disolución de los óxidos amorfos que depende de la naturaleza y concentración de grupos hidroxilo en la superficie del óxido (Stanjek y Weidler, 1992). En caso contrario, y bajo el efecto catalítico de la luz UV, se acelera el ataque de los óxidos de hierro cristalinos (Shuman, 1982). No obstante, la efectividad de dicho extractante se ve supeditada al uso adicional de un compuesto reductor como el ácido ascórbico y a un aumento de la temperatura (Gleyzes et al., 2002), obteniendo un ataque semejante al obtenido utilizando como extractante el ditionito sódico. Con todo, este reactivo presenta inconvenientes debido a la formación de complejos estables de Al (Shuman, 1982) y a la extracción de hierro de los posibles compuestos orgánicos (Chao, 1972) induciendo la correspondiente sobreestimación del contenido de metales en la fracción de los óxidos cristalinos de hierro.

#### *Fracción IV: Metales unidos a materia orgánica y sulfuros*

Es conocido el hecho de que la materia orgánica puede unirse a los metales pesados a través de muy diversos procesos (bioacumulación, complejación, etc.) (Vanek et al., 2015). Son varios los procedimientos aplicables para liberar esos metales de la fracción orgánica, aunque los más eficientes y rápidos, como el ácido nítrico solo o combinado con los ácidos clorhídrico y/o perclórico, pueden atacar parcialmente la estructura de los silicatos proporcionando resultados altos respecto a la cantidad real de metales pesados ligados a los grupos reactivos de las moléculas orgánicas. De ahí que fuera necesario recurrir a métodos también efectivos pero menos enérgicos que éstos. A tal efecto, el método de Gupta y Chen (1975) fue el seleccionado, consistente en calentar el residuo procedente del ataque de los carbonatos con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en presencia de una pequeña cantidad de  $\text{HNO}_3$ . Tras la destrucción de todos los restos orgánicos y una vez frío el residuo, se pone en solución tratando con acetato amónico, acidificado con ácido nítrico, con objeto de impedir una posible readsorción de los metales extraídos por parte del sedimento oxidado. En la Tabla 6 podemos observar los reactivos más comúnmente usados.

**Tabla 6** Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la fracción IV.

Reactivos	Conc <sup>a</sup> .	Procedimiento	Posicionamiento entre etapas	Ref.
		2 h a 85 °C	Tras destrucción óxidos Fe y Mn	Arunachalam et al., 1996.
		3 h a 85 °C	Tras extracción óxidos Mn y antes disolución óxidos de Fe	Khishnamurti et al., 1995
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH 2 HNO <sub>3</sub>	30 % 0.02	5 h a T <sup>a</sup> ambiente	Tras intercambiable	Gleyzes et al., 2002
		1 h a 98 °C	Entre extracción de los óxidos de Fe y Mn	Gleyzes et al., 2002
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30%	5h 85°C	Tras carbonatos antes de extracción de Fe	Bombach et al., 1994
NaClO pH 8.5	0.7	Hervir 30 min por duplicado 40 min en placa calefactora	Tras intercambiable	Shuman, 1983, Zhang y Evangelou, 1996.
		3 extracciones de 15min 95°C		Gleyzes et al., 2002
NaOH	0.5	16 h a T <sup>a</sup> ambiente	Tras intercambiable Ante de los carbonatos	Mc Grath y Cegarra, 1992.
		24 h a T <sup>a</sup> ambiente	Entre extracción de óxidos Fe y Mn	Berti et al., 1997
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> pH 10	0.1	20 h a T <sup>a</sup> ambiente	Antes de la extracción de los óxidos	Khishnamurti et al., 1995
		16 h a T <sup>a</sup> ambiente	Antes de la extracción de carbonatos	Gleyzes et al., 2002
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.1	24 h a T <sup>a</sup> ambiente	Entre extracción de óxidos Fe y Mn	Ribiero et al., 1997

<sup>a</sup>mol-L<sup>-1</sup>

#### *Fracción V: Metales residuales*

El residuo sólido obtenido, después de separar la fracción orgánica antes solubilizada, está constituido principalmente por minerales primarios y secundarios que pueden contener metales pesados en su estructura cristalina y que no son fácilmente liberados. Existen dos posibilidades inmediatas de poner estos metales en solución. Una de ellas consiste en hacer una disgregación alcalina, pero tiene el inconveniente de que la subsiguiente disolución va a presentar un contenido salino muy elevado que va a causar problemas para la

cuantificación. Es por ello que el método seleccionado consiste en tratar aquel residuo, en sucesivas repeticiones, con una mezcla de  $\text{HClO}_4 + \text{HF}$ , evaporando finalmente hasta casi sequedad y extrayendo el residuo en  $\text{HCl}$  diluido.

Además de la selección justificada de los extractantes a utilizar en cada etapa, Tessier et al. (1979), llevaron a cabo una optimización de los tiempos de extracción.

A pesar de que su publicación data de 1979, este método es sin lugar a dudas el método de extracción secuencial más ampliamente citado y consultado por los numerosos autores que posteriormente han llevado a cabo estudios de especiación de metales pesados en suelos y sedimentos (López-Sánchez et al., 1996; Ávila-Pérez et al., 1999).

Tomando el método de Tessier como punto de partida algunos autores han realizado modificaciones de interés. Förstner (1985) dividió en dos fracciones la fracción de metales unidos a óxidos de hierro y manganeso de manera que separó los fácilmente reducibles, óxidos de manganeso y algunos óxidos amorfos de hierro, por tratamiento con  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0.1 M +  $\text{HNO}_3$  0.01 M a pH 2 y los moderadamente reducibles, óxidos de hierro amorfos y poco cristalizados con oxalato amónico 0.2 M y ácido oxálico 0.2 M a pH 3. Además utilizan disolución 1 M de acetato amónico para los metales que pueden intercambiarse.

Mahan et al. (1987) empleó microondas en los procesos de extracción que llevan a cabo para la caracterización química de Ca, Fe, Cr, Mn, Pb y Zn de sedimentos. Consideraron las cinco fracciones establecidas por Tessier y los reactivos utilizados excepto para la determinación de la fracción residual para la que utilizan agua regia. La principal ventaja del empleo de microondas es el acortamiento de los tiempos de extracción de cada etapa.

Megallati et al. (1983) modificaron el orden de obtención de las fracciones establecidas por Tessier de forma que el esquema que proponen es el siguiente:

1. Intercambiables:  $\text{BaCl}_2$  1 M
2. Materia orgánica:  $\text{H}_2\text{O}_2$  8.8 M +  $\text{HNO}_3$
3. Carbonatos:  $\text{NaAcO}$  1 M pH 5
4. Óxidos de Fe y Mn:  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0.1 M + 25 %  $\text{HAcO}$
5. Residual:  $\text{HF/HCl}$

Hay que incluir además de los citados, los procedimientos desarrollados por Shuman (1979 y 1982), quien propuso la separación en solo cuatro fracciones: intercambiable, unidos a materia orgánica, unidos a oxihidróxidos de hierro y residual. Puso de manifiesto los problemas derivados de la utilización del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el tratamiento de la materia orgánica empleado por Tessier et al. (1979) al poder originar errores en la determinación de los metales unidos a oxihidróxidos de hierro, ya que puede dar lugar a oxalatos de hierro y aluminio por un lado, y por otro a errores en la determinación de la fracción unida a materia orgánica, ya que a pH ácidos (por debajo de 5) disuelve

el  $\text{MnO}_2$ . En este estudio, se comprobó que el procedimiento de Tessier et al. (1979), no era el adecuado para suelos ácidos, aunque si resulta apropiado en caso de suelos básicos.

En algunos trabajos (Kiekens y Cottenie, 1983; Kuo et al., 1983) la fracción residual se determina por diferencia entre el total y la suma de las fracciones anteriores consideradas en cada caso.

Singh et al. (1988), proponen el siguiente esquema para la especiación de suelos calcáreos:

1. Intercambio:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  1 M
2. Carbonatos: NaAcO 1 M pH 5 con HAcO
3. Materia orgánica: NaOCl 0.7 M pH 8.5
4. Óxidos de Mn:  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  0.1 M pH 2 con  $\text{HNO}_3$
5. Óxidos de Fe amorfos:  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  0.25 M + HCl 0.25 M
6. Óxidos de Fe cristalinos:  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0.2 M +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0.2 M pH 3 + ácido ascórbico 0.1 M
7. Residual: HF,  $\text{HClO}_4$ ; HCl

En definitiva y como ha podido apreciarse, existe una gran variedad de procedimientos descritos para llevar a cabo la extracción secuencial en suelos y sedimentos. Aunque todos ellos son diferentes entre sí, presentan unas pautas comunes:

- Las fases consideradas relevantes en la adsorción de metales pesados en suelos y sedimentos son: óxidos, sulfuros y materia orgánica.
- El fraccionamiento se lleva a cabo mediante un esquema de extracción secuencial
- Las fracciones obtenidas al emplear estos esquemas son: metales intercambiables, metales unidos a carbonatos, metales unidos a óxidos de hierro y manganeso, metales unidos a componentes oxidables como materia orgánica y sulfuros y, por último, fracción residual.
- Los extractantes se aplican en un orden determinado y los más utilizados se agrupan en: sales no tamponadas, ácidos débiles, reactivos reductores, reactivos oxidantes y ácidos fuertes.
- La mayor parte de los reactivos empleados no son totalmente selectivos ni completamente efectivos. Así, el ácido acético o el tampón acético/acetato no atacan a la totalidad de los carbonatos y además disuelven parcialmente la materia orgánica y la disolución de hidroxilamina en medio ácido no disuelve por completo los óxidos de hierro. En algunos casos se producen procesos de readsorción de los metales pesados una vez han sido solubilizados. En la Tabla 7, se reproduce un análisis llevado a cabo por Rauret (1998) de las fracciones más habituales en que generalmente se divide el contenido de metales pesados, así como los extractantes utilizados por los diferentes autores en el proceso de extracción de cada fracción.

**Tabla 7** Extracción secuencial. Disoluciones extractantes más utilizadas (Rauret, 1998).

<b>Fracción</b>	<b>Disolución extractante</b>
Soluble en H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Intercambiable	NaNO <sub>3</sub> 0.1 M
	MgCl <sub>2</sub> 1 M
	CaCl <sub>2</sub> 0.05 M
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.1 M
	NH <sub>4</sub> AcO 1 M pH=7
Unidos a carbonatos	HAcO 0.5 M
	HAcO/NaAcO 1 M pH=5
Unidos a oxihidróxidos de Fe y Mn	NH <sub>2</sub> OH*HCl en ác. acético o ác. nítrico
	NH <sub>4</sub> Ox
	Ditionato sódico, citrato sódico, bicarbonato sódico
Unidos a materia orgánica	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	NaOCl

Las diferencias entre resultados que se producen al utilizar distintos esquemas de extracción secuencial y el elevado número de esquemas desarrollados hace necesario la armonización de métodos.

En este sentido la Comunidad Europea y más concretamente el grupo de expertos del BCR (ahora MTP europeo) ha desarrollado un protocolo de extracción secuencial (Quevauviller et al., 1994; Davidson et al., 1998) que pretende garantizar que los resultados puedan ser comparables. El procedimiento BCR divide el metal total existente en una muestra, en cuatro fracciones, de las cuales las tres primeras se liberan mediante un esquema de extracción secuencial en orden de movilidad y peligrosidad decreciente, mientras que la cuarta fracción corresponde al metal residual y se determina por diferencia entre el metal total y la suma de las fracciones anteriores. Esta fracción representa el metal presente en la fracción detrítica.

Las tres fracciones, denominadas simplemente 1, 2 y 3, se liberan por extracción secuencial en condiciones operativas perfectamente definidas utilizando sucesivamente ácido acético, clorhidrato de hidroxilamina y peróxido de hidrógeno.

En la Tabla 8 se esquematiza el protocolo completo del procedimiento BCR.

**Tabla 8** Extracción secuencial. Procedimiento BCR (1 gramo de muestra).

Fracción	Reactivos	V(mL)	T(°C)	Tiempo de extracción
1	CH <sub>3</sub> COOH 0.11 M, pH=2.85	40	22±5	16 h en agitación
2	NH <sub>2</sub> OH·HCl 0.5 M acidificada con HNO <sub>3</sub> 0.2 M, pH=2	40	22±5	16 h en agitación
3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8.8 M	10	22±5	1 h en agitación
			85±2	1 h
		10	85±2	1 h
	NH <sub>4</sub> ACO 1 M (pH=2)	50	22±5	16 h en agitación
4	Agua regia		Norma ISO 11466	

Se observa que se ha abandonado la asimilación que Tessier et al. (1979) hacían de las cuatro primeras fracciones: intercambiables (fracción 1), unidos a carbonatos (fracción 2), ligados a óxidos reducibles (fracción 3) y ligados a materia orgánica y sulfuros (fracción 4), para pasar solamente a considerar tres:

- Fracción 1: metales en disolución, unidos a carbonatos e intercambiables.
- Fracción 2: metales ligados a oxihidróxidos de hierro y manganeso.
- Fracción 3: metales unidos a materia orgánica y sulfuros.

Este procedimiento fue modificado posteriormente debido a la fuerte influencia del pH de la muestra en la fracción 2, lo que conduce a condiciones no reproducibles en los ejercicios de interoperación llevados a cabo (Rauret, 1998). En el BCR, modificado, la obtención de la segunda fracción se realiza utilizando clorhidrato de hidroxilamina 0.5 M a pH 1.5. Esta disminución en el pH y el aumento de la concentración de reductor permite obtener resultados más comparables y reproducibles, lo que resulta especialmente significativo en el caso de Cr, Cu y Pb (Sahuquillo et al., 2003).

Rauret et al. (1999) realizaron un estudio comparativo de ambos procedimientos aplicados al mismo sedimento (CRM601), encontrando que para todos los metales la suma de los porcentajes recuperados en las fracciones 2 y 3 es mayor cuando se utiliza el BCR modificado respecto del original. Para Cd, Ni y Zn se observa la misma distribución en los dos protocolos mientras que en el caso del Pb se produce un aumento de hasta el 60 % en la fracción 2 y una disminución drástica en la extracción 3 cuando se utiliza la modificación.

Aunque estos procedimientos permitan obtener resultados comparables, no hay que olvidar las limitaciones que pueden introducir errores y no permitir una perfecta caracterización de la forma química del metal en suelos

y sedimentos. Estas limitaciones son principalmente la falta de selectividad de los reactivos empleados, la existencia de procesos de readsorción y redistribución del metal disuelto durante la etapa de extracción, el pretratamiento de la muestra y la metodología utilizada. Hay numerosos estudios en los que se comparan diferentes métodos entre sí y diferentes extractantes utilizados en la obtención de cada fracción (Pérez Cid et al., 2001; Gleyzes et al., 2002).

Campos (1997) realizó una extracción secuencial en suelos utilizando un esquema de extracción intermedio entre los métodos de extracción de Tessier et al. (1979) y Mahan et al. (1987). En él se determinan tres fracciones diferentes: metales solubles, de intercambio y unidos a carbonatos, metales unidos a óxidos de hierro y manganeso y, por último, metales unidos a materia orgánica. Utiliza microondas en las tres etapas lo que acorta los tiempos de determinación a 5 y 30 minutos en las dos primeras etapas y en la tercera combinó ultrasonidos con microondas.

Cuando se comparan los métodos BCR modificado y Tessier et al (1979), se encuentra que la principal ventaja del primero es que se acortan los tiempos de tratamiento, aunque todavía es un procedimiento largo. Para disminuir los tiempos de tratamiento se han introducido técnicas como el tratamiento con microondas y el tratamiento con ultrasonido.

Ianni et al. (2001), llevaron a cabo la evaluación y comparación del esquema de extracción secuencial propuesto por el BCR y una modificación de este mismo esquema introduciendo microondas en el tratamiento y sustituyendo el ácido acético de la primera fracción por acetato amónico 1 M con la intención de mejorar la reproducibilidad. Obteniendo resultados satisfactorios.

Aunque el método propuesto por el BCR pretende convertirse en estándar de hecho, al menos en los países pertenecientes en la Unión Europea, lo cierto es que todavía son numerosos los estudios sobre movilidad de metales pesados en los que se utiliza el método de Tessier o modificaciones del mismo (Navas y Lindhorfer, 2002).

## **2.6. BIOACCESIBILIDAD GASTROINTESTINAL DE METALES PESADOS**

La fracción bioaccesible gastrointestinal es aquella que es liberada a partir de su matriz (suelo, planta, sedimento), cuando es ingerida por un humano. También existe la bioaccesibilidad pulmonar, pero esta no se tratará en este trabajo. En el caso del ser humano, la liberación de la fracción bioaccesible en el espacio gastrointestinal ocurre en el proceso de la digestión, quedando potencialmente disponible para absorción intestinal. La fracción bioaccesible puede también definirse como aquella fracción que, después de la ingesta, puede ser movilizadada hacia los fluidos gástricos. En el caso de un contaminante, se considera que esta fracción representa la cantidad máxima de contaminante disponible para absorción intestinal (Poggio et al., 2009). Los contaminantes bioaccesibles pueden eventualmente ser absorbidos, es decir, transportados a través de la pared intestinal y ser transferidos al flujo sanguíneo o linfático. Dichos contaminantes pueden ser transformados y excretados en el

epitelio intestinal o hígado. Después de esto, el contaminante alcanza la circulación sistémica y posteriormente el resto del organismo, pudiendo ejercer toxicidad. Sin embargo, la bioaccesibilidad de metales y otros contaminantes, desde suelos o sedimentos, es altamente dependiente del pH de los diferentes órganos del tracto gastrointestinal; por lo tanto, se requieren métodos que diferencien claramente las condiciones bajo las cuales ocurriría la absorción en los diferentes órganos (Oomen et al., 2003; Poggio et al., 2009).

Los métodos *in vitro* para determinar la bioaccesibilidad de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en suelo actualmente disponibles (Ruby et al., 1996; Rodríguez et al., 1999; Basta et al., 2007; Drexler y Brattin, 2007) fueron diseñados bajo condiciones gastrointestinales pediátricas y simulan condiciones extremas de riesgo para la salud. Aunque los métodos *in vitro* se han enfocado primordialmente a la determinación oral de arsénico y plomo, los resultados se pueden extrapolar para otros metales y contaminantes (Oomen et al., 2002; Van de Wiele et al., 2007; Juhazs et al., 2010; Dodd et al., 2013; Rodríguez et al., 2013). En la evaluación de la bioaccesibilidad existen ciertos parámetros que deben controlarse, entre ellos están el tiempo de agitación, el pH del medio, la relación de suelo: extractante y la filtración.

Un requisito esencial para ser aceptado como un método *in vitro*, es que debe correlacionarse con la biodisponibilidad relativa (RBA, por sus siglas en inglés, BDR en español) determinada en ensayos biológicos. A través de estas correlaciones las ecuaciones de regresión de RBA (BDR) vs. IVBA (*in vitro bioaccessibility assay*) son usadas para predecir la RBA a partir de la IVBA, (Drexler y Brattin, 2007).

Son muchos los estudios que han buscado desarrollar y validar sustitutos de los fluidos naturales del tracto gastrointestinal. Los más estudiados han sido los fluidos estomacales (gástricos) e intestinales (Laird et al., 2011; Turner, 2011). Si bien los estudios *in vitro* se diferencian unos de otros, la mayoría de los fluidos estomacales desarrollados se asemejan en su contenido de ácido clorhídrico a pH 1.5, sumado a algunos aminoácidos, ácidos orgánicos, enzimas y sales (Li et al., 2011; Sun et al., 2012), mientras que en los fluidos intestinales se utiliza la misma solución con un ajuste de pH a 7 y la adición de sales biliares y enzimas excretadas al intestino delgado y al duodeno (Li et al., 2011; Sun et al., 2012). Sin embargo, no sólo la composición del fluido es determinante, sino también algunas variables como la temperatura, tiempo de digestión o la composición de la fase gaseosa que deben ser controladas. Las pruebas de bioaccesibilidad *in vitro* son simples, reproducibles y de bajo costo al no requerir trabajo con animales, como sería el caso de las pruebas *in vivo* (Reeder et al., 2006; Marques et al., 2011).

Existen dos tipos de protocolos de medida: no fisiológicos y fisiológicos. Los primeros consisten en una extracción simple del elemento a partir del suelo y no simulan las condiciones fisiológicas de la digestión. Los segundos intentan aproximarse lo más posible a los mecanismos fisiológicos de digestión. Así, para la mayoría de estos últimos, una primera extracción, ácida, trata de simular las condiciones del estómago, seguida de una segunda extracción, cercana a la neutralidad, que simula las condiciones intestinales. Además de estas dos fases, ciertos ensayos conllevan una fase inicial con el objetivo de simular el paso de la matriz en la saliva.

Existen una serie de pruebas de IVBA descritas y ampliamente estudiadas en la literatura. Las más frecuencia son la PBET (Physiologically Based Extraction Test, Ruby et al., 1996), el método IVG (In vitro Gastrointestinal, Rodríguez et al., 1999), el UBM (Unified BARGE Method, Bioaccessibility Research Group Europe, Denys et al., 2012) y el método RBALP (también se le nombra de cuatro formas distintas; SBRC (Solubility and Bioavailavility Research Consortium), SBET (Simple Bioaccessibility Extraction Test) e IVBA (In vitro Bioaccessibility Assay) (Relative Bioavailavility Leaching Procedure, Drexler y Brattin, 2007) que fue desarrollado específicamente para evaluar plomo en suelos. Los métodos PBET, IVG y RIVM usan medios de extracción que imitan las condiciones fisiológicas del sistema gastrointestinal del ser humano, mientras que el RBALP utiliza únicamente el pH fisiológico del estómago y una solución amortiguadora de glicina como medio de extracción. Es decir, no simula las condiciones en el intestino.

Estos ensayos difieren especialmente por el número de compartimentos digestivos simulados, la relación sólido/líquido, los tiempos de contacto entre el suelo contaminado y los extractantes, las condiciones de potencial hidrógeno (pH) y potencial de óxidoreducción (Eh) utilizadas. En la Tabla 9 se muestran diferentes ensayos encontrados en la literatura internacional que ilustran diferencias en cuanto a pH, cociente suelo/extractante, composición de los extractantes y tiempo de residencia.

**Tabla 9** Diferentes procedimientos para evaluar la bioaccesibilidad de elementos traza (Tagliaferri et al., 2008)

Método	Extractante	pH	Ratio suelo/extractante	Tiempo (horas)
SBET	Gástrica - Glicina	1,5	1/100	1
	Gástrica - Pepsina, ac. málico, ac. acético, ac. láctico y ac. cítrico	2,5	1/100	1
PBET	Intestinal - Pancreatina, sales biliares y NaHCO <sub>3</sub>	7,0		3
IVG	Gástrica - Pepsina y NaCl	1,8	1/150	1
	Intestinal - Pancreatina, extrato de bilis y NaHCO <sub>3</sub>	5,5		1
U.S.P.	Gástrica - Pepsina y NaCl	1,2	1/100	2
	Saliva - Mucina, urea, Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , CaCl <sub>2</sub> , KCl, NaCl	5,5	1/160	5s
MB&SR	Gástrica - Pepsina y	1,5	1/2160	2
	Intestinal - NaHCO <sub>3</sub>	7,0	1/4770	4
DIN	Gástrica - Pepsina y mucina	2,0	1/15	2
	Intestinal - Tripsina, pancreatina y extracto de bilis	7,5	1/50	6
SHIME	Gástrica - Pectina, Nutrilon plus, mucina, amido, celobiosa, glucosa, peptona y jugos intestinales.	5,2	1/2,5	3
	Intestinal - Pancreatina, bilis bovina y NaHCO <sub>3</sub>	6,5	1/4	5
	Saliva - Mucina, amilasa, urea, ac. úrico, NaOH, NaCl, KCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaSCN.	6,5	1/15	5min
RIVM	Gástrica - Pepsina, glucosa, ac. glucourónico, glucosamina, BSA, mucina.	1,1	1,40	2
	Intestinal - Lipasa, pancreatina, urea, BSA y extractos de bilis.	5,5	1/100	2
TIM	Saliva - No especificado	5,0	1/5	5min
	Gástrica - Lipasa, pepsina	2,0	1/30	1,5
	Intestinal - Pancreatina, extracto de bilis, NaHCO <sub>3</sub>	7,2	1/50	6

SBET- Simple Extraction Bioaccessibility Test; PBET- Physiologically Based Extraction Test; IVG- In vitro Gastrointestinal model; U.S.P.U.S. Pharmacopoeia gastric model; MB & SR- Mass Balance and Soil Recapture; DIN- Static gastrointestinal model; SHIME- Simulator of Human Intestinal Microbial Ecosystems of Infants; RIVM- In Vitro Digestion model; TIM- Dynamic Gastrointestinal model.

La norma oficial mexicana (NORMA OFICIAL MEXICANA NOM 147-SEMARNAT/SSA1-2004) (SEMARNAT, 2007) establece un procedimiento para determinar la fracción bioaccesible, correspondiente a iones solubles y/o partículas de tamaño pequeño que pueden ser ingeridos por el ser humano y representar un riesgo potencial para la salud humana. Dicho valor se obtiene como la media aritmética para todas las muestras analizadas de la bioaccesibilidad en cada una de ellas, definida como:

$$\% \text{ bioaccesibilidad} = (\text{Contenido bioaccesible} / \text{contenido total}) * 100$$

Uno de los métodos más populares de BA es la prueba SBRC (Solubility and Bioavailability Research Consortium), originalmente diseñada para determinar la BA de plomo, pero ahora extendida a otros elementos potencialmente tóxicos. Esta prueba consiste en simular la extracción de contaminantes en la fase gástrica, a pH = 1.5, utilizando un tampón de glicina 0.04 M (Drexler y Brattin 2007); y es el método adoptado por la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (SEMARNAT, 2007) para evaluar la BA en suelos contaminados.

La prueba SBRC de BA gástrica ha demostrado una alta correlación con la biodisponibilidad medida in vivo (Drexler y Brattin 2007) y, por lo tanto, es este método más simple y es extremadamente útil para estimar con precisión la biodisponibilidad de varios elementos potencialmente tóxicos. Sin embargo, dado que esta prueba de BA sigue siendo un método complejo que requiere equipos y reactivos diseñados específicamente para ella, es importante determinar si es posible realizar una prueba de extracción aún más simple, aplicables de forma generalizada en el análisis ambiental que podrían correlacionarse fuertemente con esta prueba de BA.

Se han evaluado varios métodos de extracción simple para determinar el contenido de metales extraídos del suelo y para estimar la bioaccesibilidad y la fitodisponibilidad (Madrid et al., 2008; Cao et al., 2009; Rodrigues et al., 2013; Li, et al., 2017). Los ácidos inorgánicos se han utilizado en suelos urbanos, pero no han sido probados en aquellos afectados por actividades metalúrgicas mineras [0.43 M HNO<sub>3</sub> (Rodrigues et al., 2013)], mostrando altas correlaciones con el método SBET [Prueba de extracción simple de bioaccesibilidad (Kim et al. 2002; USEPA 2008)], que consiste en extracciones de suelo con una solución de glicina 0.4 M ajustada a pH 1.50 ± 0.05 (con HCl) para evaluar la BA de Cd, Cu, Pb y Zn [valores de R<sup>2</sup> que van desde 0.94 (para Cd) a 0.99 (para Cu, Pb y Zn)]. As y Tl no fueron determinados. También se han usado ácidos orgánicos y agentes complejantes [ácido acético y EDTA (Waterlot et al., 2017)], produciendo correlaciones significativas (r<sup>2</sup> > 0.88) con las fases gástrica y gastrointestinal. También se usaron sales neutras [CaCl<sub>2</sub> (Rodrigues et al., 2013), NaNO<sub>3</sub> (Pueyo et al., 2004), MgCl<sub>2</sub> (Takeda et al., 2006)] produciendo resultados precisos (típicamente <10% de error) para todos los metales (Cu, Zn, Pb y Cd), teniendo en cuenta las bajas concentraciones de metales extraídos. La eficiencia de extracción de los metales obtenidos con cada sal fue ligeramente diferente, y los tres métodos proporcionaron información

equivalente, donde la movilidad relativa de los metales traza (Cd > Zn > Cu > Pb) se predijo correctamente en los suelos estudiados.

Mingot et al. (2011) evaluaron tres métodos de extracción para determinar la bioaccesibilidad de As en suelos de un área recreativa en Madrid. Los métodos utilizados fueron PBET, SBRC y HCl. Las condiciones de extracción con HCl fueron a una temperatura de 37 °C, bajo agitación durante una hora con una concentración de HCl 0.07 M y una relación de masa de muestra (g) y volumen (mL) de 1: 1000. En este estudio, se encontró una correlación baja ( $r^2 = 0.776$ ) entre el método SBRC y el HCl para la extracción de As.

Dodd et al. (2013) determinaron la bioaccesibilidad en muestras de polvo y estándares de suelo. La BA gástrica se evaluó mediante la prueba SBRC y una modificación del protocolo EN-71 (Protocolo europeo de seguridad de juguetes EN-71, Comité Europeo de Estandarización 1995) (solución de HCl 0.07 M a 37 °C, agitando durante dos horas, relación masa (g) volumen (mL) de 1: 2000). La relación masa/volumen de muestra usada fue de 1: 100 (g:mL), que es la modificación del protocolo de seguridad de juguetes EN-71. Los coeficientes de correlación entre la prueba SBRC y el protocolo modificado EN-71 para As, Cd, Cu, Pb, Ni y Zn oscilaron entre 0.85 y 0.92.

En el presente trabajo evaluamos un método de extracción simple usando HCl a un pH fijo de 1.5 y lo comparamos con el método de BA (SBRC) para Tl. Este método fue diseñado por Santana-Silva (2016) para el As, Pb, Zn, Cu y Cd y aplicado en una serie de muestras provenientes de desechos mineros y de suelos contaminados con desechos metalúrgicos, de dos áreas seleccionadas de México. El objetivo fue investigar la posibilidad de mejorar considerablemente las correlaciones encontradas en informes anteriores controlando cuidadosamente los siguientes parámetros experimentales: la relación suelo: solución y tiempo de agitación, pH, un tamaño de poro muy pequeño de la membrana de filtración y la temperatura.

## **2.7 MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN DE TALIO**

El análisis y especiación de talio son cruciales para conocer de manera certera sus niveles y peligrosidad en aguas, suelos y sedimentos, así como en alimentos o en organismos vegetales y animales, especialmente en todo lo relacionado con seres humanos. También es imprescindible para poder desarrollar tecnologías de remoción óptimas para mitigar los problemas potenciales del talio.

El talio como metal pesado puede ser cuantificado por métodos clásicos de la química analítica como puede ser la Espectrofotometría de Absorción Atómica que siendo unametodología sencilla que requiere instrumentación relativamente económica, versátil y con excelente poder de detección para talio total e inorgánico, tiene el inconveniente de un límite de detección muy alto en comparación con otras técnicas de análisis químico. También puede ser detectado por métodos electroquímicos basados en equipamiento económico, sencillo y con límites de

detección adecuados o mediante, Espectrometría de Emisión con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), que requiere equipamiento costoso, pero con muy buenos límites de detección y amplio ámbito lineal dinámico, lo que permite analizar rangos de concentración variables de talio.

Sin embargo, en la cuantificación del talio en muestras ambientales se presentan algunos inconvenientes: las concentraciones de talio son muy bajas, generalmente menores a 1.00 mg/kg, por lo que se requiere un método de detección extremadamente sensible; el talio es muy susceptible a interferencias por elementos en mayores concentraciones, (por ejemplo: plomo, cobre y cadmio, entre otros). En muchos casos solo con técnicas suficientemente sensibles como la espectrometría de masas usando como fuente de ionización el plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-MS), se ha logrado cuantificar bajos niveles de talio en presencia de agentes interferentes.

### ***Métodos electroquímicos***

Los métodos electroquímicos de análisis tienen ciertas ventajas sobre los otros métodos analíticos. Estos métodos permiten la determinación de los diferentes estados de oxidación de un elemento en solución e incluso las diferentes especies acuosas, no solo la concentración total del elemento. Las técnicas electroanalíticas son capaces de producir límites de detección excepcionalmente bajos. Otra importante ventaja es su relativo bajo costo, respecto a otras técnicas como las que usan plasma.

### ***Voltamperometría de Redisolución***

La técnica de voltamperometría de redisolución se ha utilizado en el análisis de trazas con relativa facilidad y éxito en una variedad de aplicaciones analíticas. Requiere una preparación mínima de la muestra y es rutinaria, capaz de identificar y cuantificar componentes traza de  $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  M con una excelente sensibilidad (Batley y Florence, 1974). Es una técnica analítica actualmente disponible.

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la que se mide el comportamiento del potencial de corriente en la superficie de un electrodo. El potencial se modifica de manera sistemática para hacer que las especies químicas electroactivas se reduzcan o se oxiden en el electrodo. La corriente resultante es proporcional a la concentración de las especies químicas.

La voltamperometría de redisolución es muy similar a la polarografía, pero en lugar de que el electrodo de mercurio usado caiga a goteo, como en la última, en la primera se requiere de un electrodo estacionario. Es una técnica de dos etapas en la que la primera consiste en la deposición electrolítica de especies químicas sobre la

superficie de un electrodo inerte con un potencial constante. Esta etapa de preconcentración puede implicar un proceso anódico o catódico. Un ejemplo de un proceso anódico es la deposición de un haluro sobre un electrodo colgante de gota de mercurio (HMDE) en forma de un película insoluble de cloruro mercurioso. Sin embargo, el uso más común de esta técnica implica un proceso catódico en el que una especie iónica metálica se reduce sobre un electrodo de mercurio, dando como resultado la formación de una amalgama. La segunda etapa consiste en la aplicación de una exploración de voltaje al electrodo, lo que provoca una disolución electrolítica, o separación, de las diversas especies en la amalgama o la película, de vuelta a la solución acuosa, a potenciales característicos.

La notable sensibilidad de la voltamperometría de redisolución es atribuible a la preconcentración que tiene lugar durante la deposición. Para que tenga lugar la preconcentración, el material depositado obviamente debe adherirse a la superficie del electrodo. Aunque hay excepciones, el mercurio es generalmente el electrodo de elección. Por lo tanto, esta técnica puede usarse para determinar aquellas especies químicas que serán retenidas por el mercurio, por la formación de una amalgama o de una sal mercuriosa insoluble.

La voltamperometría de redisolución es principalmente una técnica analítica de trazas. Puede utilizarse para realizar determinaciones analíticas de rutina al nivel de sub-ppm, aunque esto requiere un alto grado de cuidado con respecto a la técnica de laboratorio y a la manipulación de muestras. No se recomienda esta técnica voltamperométrica en muestras cuya concentración exceda de 1.00 ppm.

### ***Electrodos utilizados en Voltamperometría de Redisolución***

El electrodo de trabajo ideal debe tener una superficie y un área reproducible y una baja corriente residual. Los electrodos sólidos como el oro, el platino, el carbón vítreo, el grafito impregnado con cera y la pasta de carbono presentan tales cualidades y se han utilizado con éxito. Aunque los electrodos sólidos dan una respuesta sensible, por lo general se pueden utilizar para el análisis de una sola especie. Cuando se emplea un electrodo sólido en el análisis de varias especies, es casi imposible obtener la homogeneidad requerida de los materiales antes de la etapa de separación. El electrodo más práctico para la voltamperometría de redisolución emplea mercurio como superficie del electrodo debido a su versatilidad general y conveniencia. Ejemplos de estos electrodos son el de gota colgante de mercurio (HMDE) y el electrodo de mercurio de película delgada (TFME).

#### ***-HMDE***

El HMDE es el mejor electrodo de trabajo para voltamperometría debido a su superficie extremadamente reproducible (Peterson, 1979). El experimento completo se realiza sobre una gota de mercurio. Esa gota se desprende entonces y se dispensa una nueva gota para el siguiente experimento. Debido a que el electrodo está "reemplazado" para cada experimento, el estado de la superficie del electrodo no es una variable en el análisis. Es imprescindible que el HMDE utilizado sea capaz de dispensar una gota de mercurio con área reproducible de hasta

el 1%. La corriente medida es proporcional al área del electrodo. Puesto que la corriente de un estándar se compara con la corriente de la muestra, un error en el área superficial de la gota conducirá directamente a un error en la concentración de la muestra, por eso el uso del HMDE en voltamperometría es muy conveniente.

El problema perenne del HMDE es mantener la gota en el extremo del capilar. En pocas palabras, la gota de mercurio puede caer, en cuyo caso el experimento debe ser abortado. La capacidad de sostener una gota es una función de la construcción mecánica del electrodo y ha sido abordado eficazmente en diseños de electrodos modernos. Las características de rendimiento del HMDE a menudo pueden mejorarse siliconando el orificio interior del capilar. La siliconización se realiza recubriendo el orificio con un material tal como dimetildiclorosilano siliconante, este mejora la naturaleza hidrófoba del capilar y minimiza los efectos de las imperfecciones menores en la superficie del vidrio.

#### *-TFME*

Un TFME se prepara depositando una película de mercurio sobre un electrodo de carbono vítreo. Aunque se pueden usar otros materiales de electrodo, el carbón vítreo generalmente da excelentes resultados. El TFME se utiliza generalmente sólo para voltamperometría anódica. Tales electrodos son más útiles cuando se requiere la máxima sensibilidad. Los TFME exhiben alta sensibilidad porque sólo se incorpora una cantidad extremadamente pequeña de mercurio en la película, dando como resultado la formación de una amalgama muy concentrada durante la etapa de deposición. Los picos de desprendimiento que se obtienen con un TFME tienden a ser más nítidos que las observadas con un HMDE. El TFME puede prepararse colocando el electrodo de carbono vítreo en una solución bien agitada de 2.50 ppm de grado reactivo de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ligeramente ácida con ácido nítrico a -0.40 V frente a SCE (electrodo saturado de calomelano) durante 5 min. Una vez generado el TFME, debe ser protegido del oxígeno para evitar la oxidación de la película. Además, debido a que la capa de mercurio depositado es extremadamente delgada, el uso de TFME debe limitarse a concentraciones de analito inferiores a  $10^{-7}$  M.

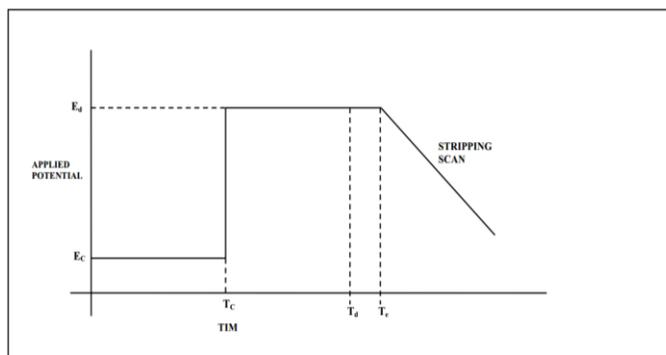
El TFME también se puede preparar *in situ* añadiendo 2-5 ppm de  $\text{Hg}^{2+}$  directamente a la solución de muestra y depositando mercurio y el analito simultáneamente (Florence, 1970). El experimento se inicia con un electrodo completamente limpio, generalmente de carbono vítreo. El mercurio y el analito depositado se eliminan de la superficie mecánica o electrolíticamente después de completarse el experimento. Debido a que la misma superficie del electrodo se utiliza para análisis, la condición de la superficie es una consideración importante. Deben adoptarse medidas para que la superficie del TMFE sea tan reproducible como sea posible antes de cada análisis. Procedimientos que se han utilizado con éxito incluyen limpiar físicamente la superficie con un tejido, aplicando un potencial de acondicionamiento. Si no se garantiza una superficie uniforme, puede darse lugar a resultados irreproducibles, ya que la corriente debida a una concentración de analito particular depende de una superficie de electrodo reproducible. Este problema, por supuesto, no es una consideración con el HMDE ya que se usa una nueva gota de mercurio para cada determinación.

El TFME sólo se recomienda cuando se requiere la máxima sensibilidad. Debido al cuidado requerido para obtener resultados consistentes, el TFME no puede ser considerado apropiado para propósitos analíticos de rutina. Para ser justos, debe tenerse en cuenta que el TFME puede proporcionar una sensibilidad incomparable. Los metales se han determinado en agua de mar usando un TFME a concentraciones del orden de 1 parte por trillón (Nurnberg et al., 1970).

En la Fig. 4 se muestra un gráfico general para la voltamperometría de redisolución. Es un gráfico de potencial aplicado al electrodo de trabajo en función del tiempo, y consta de varios pasos:

1. Acondicionamiento: Acondicionamiento es un término que indica la limpieza electrolítica de la superficie del electrodo. Un potencial específico se aplica al electrodo durante un tiempo controlado con el fin de eliminar contaminantes o materiales no eliminados durante la etapa de redisolución de la superficie del electrodo. No se requiere acondicionamiento con un HMDE porque se usa una nueva gota para cada determinación. Por otro lado, el acondicionamiento es una necesidad para un TFME porque usa la misma superficie del electrodo en determinaciones posteriores. Cuando se utiliza el TFME para determinar metales, el potencial acondicionador debe ser positivo con respecto a los potenciales de media onda del analito para asegurar la oxidación de los metales de vuelta a la solución. La solución se agita durante el acondicionamiento. Un tiempo de acondicionamiento típico es 60-120 segundos.

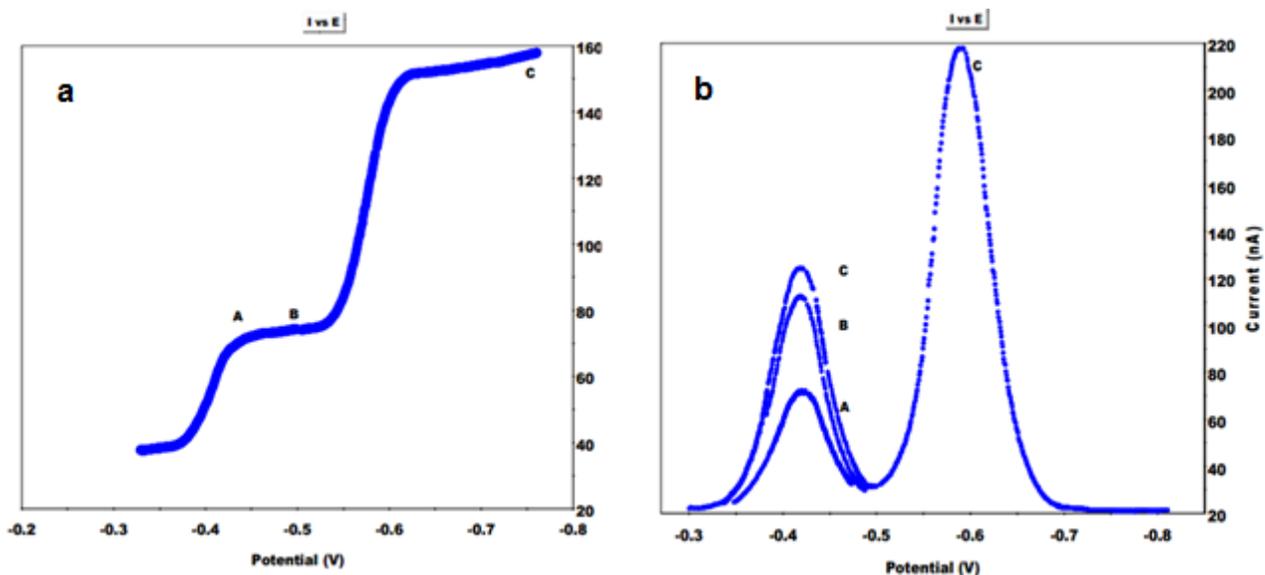
2. Deposición: El potencial de deposición se aplica al electrodo de trabajo para hacer que el material de interés sea depositado sobre la superficie del electrodo. La solución se agita generalmente durante la deposición para maximizar el contacto del analito-electrodo. La selección del potencial de deposición depende de si el material a determinar se oxida o se reduce. Para un metal reducible, el potencial de deposición debe ser negativo con respecto al potencial de media onda del metal. Para los materiales oxidables, el potencial de deposición debe ser seleccionado de manera que sea positivo con respecto al potencial de media onda.



Ec: potencial de acondicionamiento, Ed: potencial de deposición, Tc: tiempo de acondicionamiento, Td: tiempo de deposición, Te: tiempo de equilibrio

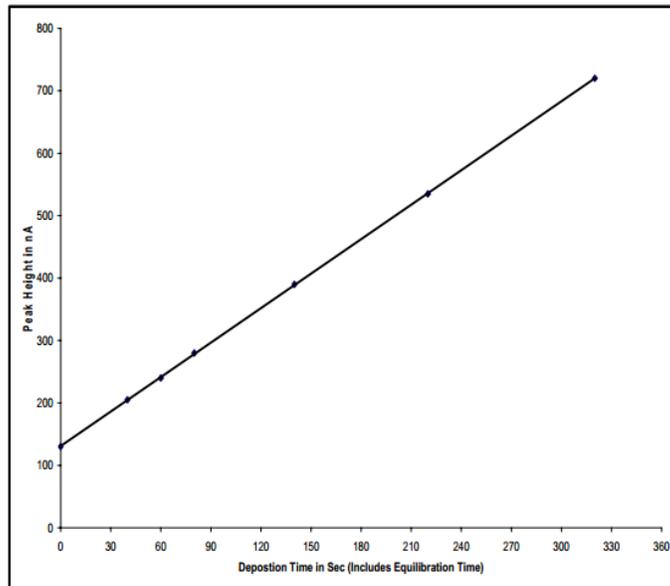
**Fig. 4** Potencial de media onda para voltamperometría de redisolución.

La elección del potencial de deposición puede proporcionar cierta selectividad en la medición (Fig. 5). Teniendo en cuenta un polarograma de plomo y cadmio como comparación, esta figura muestra la primera meseta como el límite por difusión debido a la reducción del plomo. La segunda meseta se debe a la corriente de difusión limitada de plomo y cadmio. La deposición en el potencial A produce el pico de separación A para el plomo. No hay contribución a la separación del cadmio en solución, ya que la deposición a este potencial provoca que sólo se reduzca el plomo. La deposición en el potencial B produce el pico de separación B. El pico es algo mayor, pero todavía no hay contribución del cadmio en solución. Finalmente la deposición en el potencial C produce dos picos en la curva C. El pico a aproximadamente  $-0.60$  V corresponde al cadmio ya que la deposición en el potencial C es lo suficientemente negativa para reducir el cadmio y el plomo simultáneamente. Como es evidente a partir de la Fig. 5, el potencial de deposición se elige más apropiadamente ejecutando un polarograma de una solución concentrada (10-20 ppm) del analito.



**Fig. 5** Efecto del potencial de deposición en voltamperometría de redisolución. Polarograma para el plomo y cadmio (a). Curva DPASV para los potenciales de deposición A – C (b).

El tiempo de deposición es un parámetro experimental importante que es único para la voltamperometría de redisolución. Si se requiere más sensibilidad, el analista simplemente aumenta el tiempo de deposición. Esto aumenta el grado de preconcentración, haciendo que una cantidad mayor de analito depositado esté disponible en el electrodo durante el paso de redisolución. La influencia del tiempo de deposición sobre la altura del pico se ilustra en la Fig. 6.

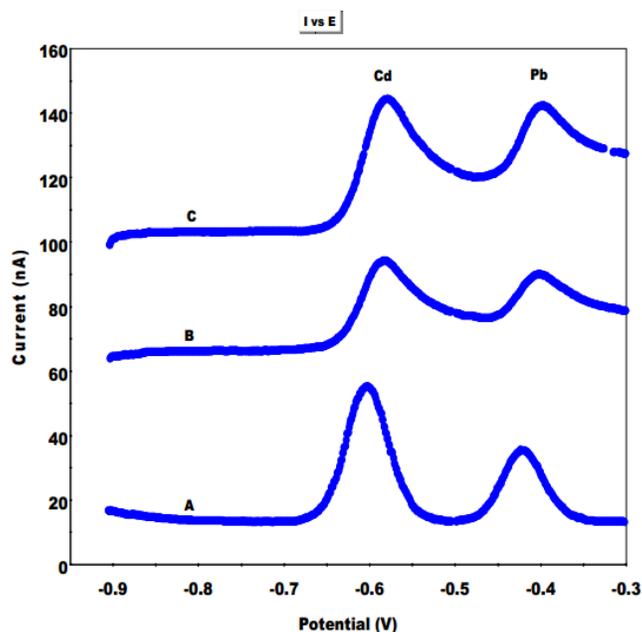


**Fig. 6** Influencia del tiempo de deposición en la altura del pico.

3. Equilibrado: Durante el equilibrado, el potencial de deposición se aplica al electrodo de trabajo, pero agitando se detiene. Esto permite que las corrientes de convección de la agitación disminuyan a un nivel despreciable y también proporciona tiempo para que la amalgama se estabilice.

4. Redisolución: Se aplica un potencial de excitación a partir del analizador polarográfico que electroliza el material depositado de nuevo en la solución. La corriente se mide frente al potencial aplicado. Los materiales depositados en el electrodo se desprenderán en potenciales muy próximos a sus potenciales polarográficos de media onda. La corriente medida en estos potenciales es proporcional a la concentración del analito en la muestra original. Puede usarse una forma de onda de impulso de corriente continua o diferencial durante la etapa de redisolución (véase la Fig. 7). La curva A muestra el pico del Cd con una forma de onda de pulso diferencial. Las curvas B y C muestran el mismo pico pero con una forma de onda de corriente continua a diferentes velocidades de barrido. Como en la polarografía, se observa un aumento significativo en la sensibilidad cuando se usa la forma de onda de pulso diferencial.

Hay dos tipos de voltamperometría de redisolución: anódica (ASV) y catódica (CSV). Aunque son muy similares en concepto, se utilizan para determinar tipos completamente diferentes de materiales. En ambas se usa la forma de onda de pulso diferencial.



**Fig. 7** Comparación de la voltamperometría de redisolución anódica de corriente continua y de diferencial en un HMDE - 5  $\mu\text{g/L}$  Cd en 0.1 M tampón acetato (impureza Pb); tiempo de deposición: 20 s; tiempo de equilibrado: 30 s. Curva A: pulso diferencial -25 mV, altura del pulso, 2 mV/s. Curva B: corriente directa -20 mV/s velocidad de barrido. Curva C: Corriente continua -50 mV/s.

#### -DPASV

La voltamperometría de redisolución anódica se utiliza para determinar la concentración de metales a nivel traza. DPASV consiste en un potencial de deposición que es más negativo que el potencial de media onda de los metales a determinar y una exploración anódica (positiva) para oxidar el metal reducido de vuelta a la solución (Fig. 8). Durante la deposición, se forma una amalgama entre el metal elemental y el mercurio en el electrodo. La voltamperometría de redisolución anódica sólo puede utilizarse para determinar aquellos metales que presentan una solubilidad apreciable en mercurio (Tabla 10).

**Deposición:** Potencial aplicado más negativo que el  $E_{1/2}$  del  $Mn^+$



**Redisolución:** Barrido en la dirección positiva, corriente de pico es proporcional a la concentración de M



**Fig. 8** Voltamperometría de redisolución anódica.

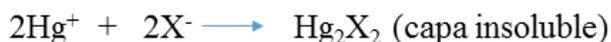
**Tabla 10** Metales que pueden determinarse por voltamperometría de redisolución anódica.

Sb(Cidu et al., 2015)	In (Megan et al., 2001)
As (Megargle, 1975)	Pb(Inam et al., 1999)
Bi(Inam et al., 1999)	Hg(Copeland et al., 1974)
Cd (Inam et al., 1999)	Ag(Tashkhourian et al., 2011)
Cu (Jost, 2007)	Tl (Lukaszewski et al., 1992)
Ga(Copeland and Skogerboe, 1974)	Sn (Espinosa Castellón y Alvarado Gámez, 2012)
Ge(Copeland and Skogerboe, 1974)	Zn (Yilmaz et al., 2009)
Au (Alarnes et al., 2005)	Cr (Korolczuk, 1999).

#### *-DPCAV*

La voltamperometría de redisolución catódica se utiliza para determinar aquellos materiales que forman sales insolubles con iones mercuriosos. En CSV, el electrodo de trabajo de mercurio no es inerte, sino que participa activamente en la formación del depósito (Fig. 9). La aplicación de un potencial relativamente positivo a un electrodo de mercurio en presencia de tal material dará lugar a la formación de una película insoluble sobre la superficie del electrodo de mercurio.

**Deposición:** A un potencial relativamente positivo donde los iones  $\text{Hg}^+$  pueden ser producidos.



**Redisolución:** Barrido en la dirección negativa, corriente de pico es proporcional a la concentración de  $\text{X}^-$



**Fig. 9** Voltamperometría de redisolución catódica.

La redisolución en CSV consiste en una exploración catódica (negativa) para reducir la sal depositada en la solución. Los materiales que pueden determinarse por voltamperometría de redisolución catódica se muestran en la Tabla 11. Debido a que CSV implica la formación de una película sobre la superficie de un electrodo y no una amalgama homogénea como en ASV, no es inusual para las curvas de calibración en un procedimiento analítico CSV que muestren no linealidad a concentraciones más altas. Aunque las curvas pueden ser no lineales, son generalmente bastante reproducibles y se pueden utilizar con confianza. Alternativamente, a estas concentraciones altas, el analista puede hacer la determinación polarográficamente.

**Tabla 11** Elementos que pueden determinarse por voltamperometría de redisolución catódica.

As (Holak, 1980)	$\text{S}^{2-}$ (Davidson et al., 1979)
$\text{Cl}^-$ (Colovas et al., 1974)	RSH (Csejka et al., 1975)
$\text{Br}^-$ (Colovas et al., 1974)	$\text{SCN}^-$ (Csejka et al., 1975)
$\text{I}^-$ (Davidson et al., 1979)	Tio compuestos (Csejka et al., 1975)
Se(IV) (Blades et al., 1976)	

## **2.8 INTERFERENCIAS EN LA DETERMINACION DE Tl(I) USANDO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

Existen métodos electroquímicos capaces de cuantificar talio como se mencionó anteriormente. Por ejemplo, la voltametría de pulso diferencial (DPV) también polarografía de pulso diferencial (DPP) y la voltametría de redisolución anódica de pulso diferencial (DPASV). El primero es un método de voltamperometría utilizado para realizar mediciones electroquímicas y una derivada de voltametría de barrido lineal o voltametría de escalera con una serie de pulsos de voltaje regulares superpuestos en el potencial de barrido lineal (Laborda et al., 2014). La corriente se mide inmediatamente antes de cada cambio de potencial y la diferencia de corriente se traza como una función del potencial. Esta técnica se ha utilizado para cuantificar talio (Wang et al., 2013) pero no ofrece límites de detección lo suficientemente bajos en comparación con DPASV.

La voltamperometría de redisolución anódica diferencial de pulso usando un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE) ofrece límites de detección que son adecuados para muchos iones metálicos, incluyendo Tl (Batley y Florence 1975, Lukaszewski et al., 1980, Ciszewski et al. 1997, Krasnodebska- Ostrega y Stryjewska 2004, Espinosa Castellón y Alvarado Gámez, 2012). Recientemente en la literatura se ha discutido el uso de otros electrodos para la determinación de talio, como el electrodo de banda anular masiva de bismuto (BiABE) (Wegiel et al., 2016) y un electrodo de gota colgante de galinstan (HGDE) (Surmann y Channaa, 2015).

El equipo utilizado en esta técnica es relativamente más económico y es portátil con tiempos de análisis más cortos que otros métodos con límites de detección similares como ICP-MS. Además, es selectivo de estado de oxidación, en oposición a técnicas tales como ICP-MS, que miden Tl total [= Tl(I) + Tl(III)].

La principal interferencia en la determinación de Tl(I) por DPASV es Pb(II) (Lukaszewski et al., 1992). El pico voltamperométrico de Pb(II) (-0.38 V) aparece muy cerca del pico de Tl(I) (-0.44 V). Sin embargo, la aplicación de un agente complejante de Pb(II), que no compleja Tl(I), como EDTA (Wegiel et al., 2016) reduce este efecto porque causa un desplazamiento del pico de Pb(II) a potenciales más negativos (-0.5 V a -0.6 V) (Ngila et al., 2005), que permite una tolerancia de Pb(II) de mil veces superior a Tl(I) (Dhaneswar y Zarparkar 1980, Lukaszewski et al., 2003).

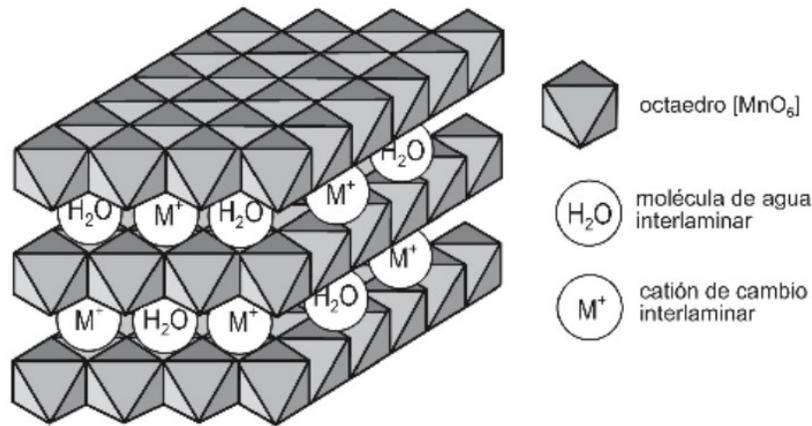
Sin embargo, en la presencia simultánea de Cu(II) y Pb(II) a altas concentraciones, como es el caso en ambientes mineros y metalúrgicos, debido a que el Cu(II) también se compleja con EDTA, el nuevo pico del complejo Cu(II)-EDTA, que originalmente en su forma libre ocurre lejos del pico del Tl (0.0 V), disminuye a potenciales más reductores (-0.30 V a -0.40 V, a pH 4.6) (Metrohm 1993), y a -0.5 V a pH 7 (Wang et al., 2008), creando así una nueva interferencia para Tl(I) originalmente no presente. Además, la constante de afinidad Cu(II)-EDTA (Log K = 10.23 a pH 4.6) es mayor que la del complejo Pb(II)-EDTA (Log K = 9.46 a pH 4.6) (Wanninen e Ingman 1987), provocando una formación más favorable para el complejo de Cu(II) que para Pb(II), y, por lo tanto, debe agregarse EDTA en exceso de para asegurar que todo el Pb(II) se compleje.

En la literatura de métodos voltamperométricos se informa de otros electrodos de trabajo que son generalmente muy caros en comparación con el electrodo de mercurio, que simultáneamente determinan Tl, Pb y Cu, como las nanoplacas porosas de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (Dong y Zhang 2017) y el electrodo de película de bismuto (BiFE) (Carvalho et al., 2007). Sin embargo, no se aportan detalles específicos sobre el comportamiento de las interferencias con estos electrodos cuando ambos iones están presentes simultáneamente, como por ejemplo, cuál es la máxima relación  $\text{Pb(II)/Tl(I)}$  y  $\text{Cu(II)/Tl(I)}$  permitidas para determinaciones precisas de Tl(I), y cuáles son los límites de detección en estas condiciones. El método DPASV para eliminar la interferencia de Pb(II) mediante el uso de EDTA ha sido optimizado previamente (Metrohm 1993), pero se requiere una optimización adicional (que se realizó en este trabajo) para cuantificar eficientemente Tl(I) en presencia tanto de Pb(II) como de Cu(II) y lograr señales de Tl estables y reproducibles, bajos límites de detección y minimización de la acción interferente de estos iones con metales múltiples. Se demostrará con un ejemplo de aplicación en suelos reales contaminados con Tl.

## **2.9 ÓXIDOS DE MANGANESO**

El manganeso es uno de los elementos químicos con varios estados de oxidación de estabilidad similar. En estado sólido forma, además, un gran número de compuestos no estequiométricos, que encuentran aplicaciones en catálisis y también como materiales magnéticos. Entre estos materiales no estequiométricos se encuentran las birnesitas, nombre genérico de óxidos mixtos poco cristalinos cuya estructura ( $\text{A}_x\text{MnO}_{2+y}\cdot z\text{H}_2\text{O}$  donde A representa el catión interlaminar (Rives et al., 2004)) puede definirse como resultado del apilamiento de láminas de octaedros  $[\text{MnO}_6]$  que comparten aristas y en las que el Mn se encuentra en estados de oxidación intermedios +4, +3 e incluso +2. El exceso de carga negativa originado por la presencia de iones Mn en estado de oxidación inferior a +4 se compensa mediante la intercalación, entre las láminas, de cationes, existiendo, además, entre las láminas, moléculas de agua. En la Fig. 10 se recoge esquemáticamente la estructura descrita.

Las birnesitas son los óxidos de manganeso más estudiados puesto que se considera que dan origen a las demás estructuras (Atkins et al., 2016) y se encuentra en ambientes cercanos a la superficie, como océanos, suelos, sedimentos y depósitos de minerales ricos en Mn (Post, 1999; Peacock y Moon, 2012; Yin et al., 2014).



**Fig. 10** Estructura de la birnesita.

Las birnesitas pueden ser ácidas  $-H^+$ - o catiónica  $-Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ -, contienen una gran cantidad de vacancias en su capas; su estructura cristalina depende del catión de intercambio (Le Goff et al., 1996), generalmente es monoclinico en el caso de la catiónica y la ácida es hexagonal de color café oscuro a negro (Friedl et al., 1997); es el óxido de manganeso más abundante en muchos suelos, un producto común de oxidación en depósitos minerales de manganeso, un constituyente importante de las capas desérticas y nódulos marinos de manganeso y como un precipitado de origen bacteriológico. La reactividad hacia sorción de cationes proviene de la presencia de sitios vacantes de Mn(IV) en la estructura laminar.

Por lo general, las  $H^+$ -birnesitas presentan periodicidad de apilamiento en el eje c, mientras la  $Na^+$ -birnesita es desordenada a lo largo del eje c, lo que se puede observar en EXAFS en  $\sim 3.5 \text{ \AA}$  por los octaedros de Mn compartidos por esquinas (mientras que la Na-birnesitas sólo poseen compartidos por aristas) (Friedl et al., 1997)

La formación de óxidos de Mn(III, IV) en disolución procede de la oxidación del ion  $Mn^{2+}$  acuoso, una reacción termodinámicamente favorable pero cinéticamente lenta; la mayoría de los  $MnO_x$  naturales son formados a baja temperatura como resultado de la oxidación microbiológica (Villalobos et al., 2003).

La gran eficiencia en sorción de la birnesita es debida, primero a la hidratación y espacio interlaminares ( $\sim 5.3 \text{ \AA}$  en la forma monohidratada o a  $\sim 8 \text{ \AA}$  en la forma dihidratada) que es lo suficientemente larga para acomodar grandes cationes como  $Pb^{2+}$  ( $r_{\pm} = 1.18 \text{ \AA}$ ) y segundo a la gran carga interna resultante de los defectos estructurales (sustitución isomórfica de  $Mn^{3+}$  por  $Mn^{4+}$  y los sitios vacantes en las láminas) (Manceau et al., 2005).

Teniendo en cuenta la sorción de iones metálicos, específicamente el talio, por óxidos de manganeso citada en el epígrafe anterior, se hizo necesario sintetizar dos diferentes óxidos de manganeso puros análogos estructuralmente a los producidos por bacterias, con área superficial y contenido de sitios vacantes diferentes para evaluar y determinar sus mecanismos de sorción de Tl.

## **2.10 DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE ELIMINACIÓN DE TALIO**

### **2.10.1 Procesos de adsorción**

Un gran número de investigaciones se han centrado en la adsorción como un medio para eliminar metal(oid)es, por ejemplo arsénico y selenio de soluciones en fase acuosa, sobre (hidr)óxidos férricos, hidróxidos de aluminio, alúmina, carbón activado, arcillas, etc. Sin embargo, para el caso del talio, el nivel de conocimiento actual sobre la eliminación por adsorción es aún muy limitado. Los fenómenos de adsorción en superficies férricas han sido el énfasis de la mayoría de las investigaciones de oxianiones de arsénico y selenio, pero la mayor parte de la literatura de adsorción de talio se basa en la adsorción en óxidos de manganeso.

Al estudiar la especiación del talio, se deben considerar todas las superficies sobre las cuales Tl(I) y Tl(III) pueden adsorberse. Las interacciones con ligantes orgánicos influyen en este proceso de varias maneras. Aunque el número de constantes de estabilidad disponibles es bastante bajo, el Tl(I) forma complejos débiles con sustancias orgánicas de bajo peso molecular (Tabla 1, Kaplan y Mattigod, 1998), mientras que las propiedades complejantes de Tl(III) no se conocen completamente. Se conoce la asociación con sustancias húmicas pero la información es muy escasa y las constantes de estabilidad disponibles son altamente inciertas (Bidoglio et al., 1997, Kaplan y Mattigod, 1998, Konarbaeva, 2000). Sin embargo, en las aguas y en el suelo, el Tl interactúa con varias fases, entre ellas mostrando una gran afinidad por los óxidos de manganeso tipo birnesita, los cuales oxidan el Tl(I) a Tl(III) (Peacock y Moon, 2012; Voegelin et al., 2015).

### **2.10.2 Sorción en óxidos de manganeso**

Una serie de estudios se han dirigido a evaluar el poder de sorción de una variedad de tipos de óxidos de manganeso para talio y metales pesados: por ejemplo, óxidos de manganeso naturales y químicamente precipitados (Flegal et al., 1989; Bidoglio et al., 1993; Grossl et al., 1994); óxido de manganeso electrolítico (Dahal et al., 1996, 1998); y lodos de óxido de manganeso (Jibiki, 1995). Bidoglio et al. (1993) revisaron la sorción de talio sobre óxidos de manganeso químicamente precipitados ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>). Estos autores también compararon la sorción de talio en  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> [ASE (Área Superficial Específica) 190 m<sup>2</sup>/g], en SiO<sub>2</sub> (ASE 200 m<sup>2</sup>/g) y en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ASE 130 m<sup>2</sup>/g). Encontraron una sorción completa de talio en soluciones que contenían concentraciones de 24.0  $\mu$ g/L a 41.0 mg/L sobre X g/L de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a niveles de pH de 4.7-8.5. El mecanismo de eliminación fue la sorción de Tl<sup>+1</sup> con posterior oxidación a Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pruebas comparativas utilizando  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> no mostraron esencialmente adsorción de talio en el mismo rango de pH.

Means et al. (1978) realizaron una revisión de la literatura de la sorción en óxidos de manganeso que proporciona una serie de evidencias y razones por las que es un buen sorbente de cationes. Sus puntos incluyen: los óxidos de manganeso son mucho mejores depuradores de metales pesados que otras superficies, por ejemplo, el grado de adsorción es óxido de manganeso > materia orgánica > óxidos de hierro > minerales de arcilla. Las superficies de minerales de manganeso, como birnesita  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, poseen ASEs hasta de 350 m<sup>2</sup>/g. El pzc (punto de carga cero) es inusualmente bajo, es decir, pH = 1.5-2. Por lo tanto, la superficie está cargada negativamente para condiciones de pH de muchas aguas que proporcionan atracción electrostática para cationes. La capacidad de intercambio catiónico es relativamente grande, por ejemplo, 1.5 equivalentes/100 g (comparado con 0.1 equivalentes/100 g de arcilla montmorillonita) a un pH de 8.5.

El óxido electrolítico de manganeso (EMD) se forma comercialmente por oxidación electrolítica de la solución de sulfato de manganeso en condiciones ácidas a temperaturas próximas al punto de ebullición (Dahal, 1996, 1998). Su uso principal es en baterías desechables y recargables.

El grado de sorción en EMD es normalmente una función de la concentración inicial de iones, la presencia de otros iones y el pH de la solución. Dahal et al. (1996, 1998) demostraron que la sorción de iones metálicos sigue la simple ecuación de sorción de Langmuir. Se demostró que el orden de sorción de la muestra a partir de soluciones (10-2000 mg/L) era (pH <2): Bi<sup>+3</sup> ~ Pb<sup>+2</sup> > Tl<sup>+1</sup> > Cr<sup>+3</sup> > Cu<sup>+2</sup> y (pH 4) Pb<sup>+2</sup> > Cu<sup>+2</sup> > Tl<sup>+1</sup> > Cr<sup>+3</sup>. Los lodos de óxido de manganeso producido durante la electroerosión de zinc han demostrado ser muy eficaces en la eliminación de iones taliosos de las aguas de los procesos de zinc y aguas residuales de efluentes de fundición de plomo (Jibiki, 1995).

Koschinsky y Hein (2003), informaron que el ion Tl<sup>+1</sup> se sorbió preferentemente a la superficie negativamente cargada de MnO<sub>2</sub>(s) en un estudio sobre la sorción de talio a las costras de ferromanganeso en agua de mar. La fuerte asociación del talio con la superficie de MnO<sub>2</sub> fue explicada por la oxidación superficial de Tl(I). Este mecanismo es apoyado por las conclusiones de Bidoglio et al. (1993) que informan sobre la precipitación superficial de Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) en  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>(s) mencionada anteriormente. Por lo tanto, el estado redox tiene implicaciones tanto cuantitativas como cualitativas para el talio en sistemas de aguas naturales. Incluso en sistemas más complejos. Jacobson et al. (2005b) encontraron que los óxidos de manganeso influyen en la retención de talio en el suelo.

Investigaciones de laboratorio en sistemas limpios de birnesitas ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) mostraron muy alta retención del Tl(I), pero resultados contradictorios con respecto a su posible oxidación a Tl(III): una birnesita hexagonal oxidó el Tl(I) a Tl(III), formando un complejo de esfera interna sobre sitios vacantes (Peacock y Moon, 2012). Otro estudio comparó la gran efectividad para sorber Tl(I) de otra birnesita poco cristalina, de baja área superficial específica, contra la ferrihidrita en la que no ocurrió adsorción considerable (Jacobson et al., 2005; Casiot et al., 2011), pero no detectó oxidación a Tl(III) (Jacobson et al., 2005). Vanek et al. (2011) plantearon que la birnesita puede transformar eficazmente el Tl de la fracción lábil (fácilmente movilizable) de un suelo a su forma oxidada,

disminuyendo así la biodisponibilidad de Tl en el suelo y la acumulación subsiguiente por las plantas. Estos trabajos ilustran claramente que el estado redox del talio puede depender de interacciones con superficies de óxido, acompañadas por la formación de complejos de superficie.

Recientemente, se ha utilizado la espectroscopía de absorción de rayos X de capa fina (EXAFS) para estudiar la estructura atómica del Tl sorbido en óxidos de manganeso sintéticos (Peacock y Moon, 2012). Estos estudios han revelado que el Tl(I) se oxida a Tl(III) durante la sorción a birnesita hexagonal. El Tl(III) forma un complejo de esfera interna tridentado sobre los sitios vacantes de las láminas de la birnesita hexagonal, en un arreglo de compartición de tres esquinas de octaedros. Dicha oxidación de Tl(I) a Tl(III) va acompañada de la disolución reductiva de birnesita, que aparentemente es termodinámicamente desfavorable, pero proponen que es impulsada por la formación del complejo tridentado muy estable de Tl(III).

El estudio de Peacock y Moon (2012) se realizó a un valor de pH de  $8.00 \pm 0.1$  y una concentración muy baja de Tl(I), de  $0.001 \text{ molTl/molMn}$  sobre una H-birnesita, que posee una cristalinidad mayor que las biogénicas. En este trabajo partimos de dicho estudio, ampliando considerablemente las concentraciones de Tl(I), para determinar capacidades de sorción/oxidación de dos birnesitas hexagonales poco cristalinas de muy diferente tamaño de partícula y contenido de sitios vacantes, e investigar el mecanismo en un intervalo más amplio de pH; así como de qué forma el mecanismo oxidativo del Tl(I) afecta las propias estructuras de las birnesitas a través de su reducción a Mn(II).

Huangfu et al. (2013) plantearon que la sorción de Tl(I) por óxido de manganeso nanométrico ( $\text{nMnO}_2$ ) puede tener un impacto en la eliminación de Tl de las aguas en aplicaciones de ingeniería, así como también en el destino y transporte de Tl en aguas naturales. Los datos que obtuvieron sobre la sorción de Tl(I) por  $\text{nMnO}_2$  muestran que el Tl fue sorbido por  $\text{nMnO}_2$  en 15 minutos a pH 7.0. Por otra parte, el modelo de Langmuir indicó una capacidad máxima de sorción de  $\sim 58.48 \text{ mg/mmol}$  (es decir,  $\sim 672 \text{ mgTl/gMnO}_2$ ).

Por su parte Wan et al. (2014) y Huangfu et al. (2015) estudiaron la influencia del pH en el proceso de sorción de Tl en óxidos de manganeso demostrando que tras la sorción de Tl(I) en la superficie de óxidos de manganeso hidratados a pH 2.02 y 5.83, aproximadamente el 54 % de Tl(I) sorbido se oxidó a Tl(III) a pH 2.02 mientras que a pH 5.83 solo el 9.7 %. Nielsen et al. (2013) llevaron a cabo un fraccionamiento de isótopos de Tl durante la sorción de Tl(I) en birnesita hexagonal demostrando una fuerte correlación entre la concentración de Tl sorbido resultante y el fraccionamiento obtenido.

### ***2.10.3 Adsorción en óxidos de hierro***

La adsorción a los óxidos férricos es importante desde el punto de vista ambiental tanto en lo cuantitativo como lo cualitativo. Lin y Nriagu (1998b) utilizaron el software MINEQL para modelar la adsorción de talio a

estas superficies. Se encontró que la adsorción de Tl(I) a la superficie de óxido férrico puede aproximarse a  $\text{ES-OH} + \text{Tl}^+ \rightarrow \text{ES-OTl} + \text{H}^+$ . Por debajo de pH 3 no se observó adsorción mientras que a pH aproximadamente 6.5 todo el  $\text{Tl}^+$  se había adsorbido a la superficie. Suponiendo que la adsorción del Tl(III) sigue un mecanismo similar  $\text{ES-OH} + \text{Tl}^{3+} \rightarrow \text{ES-OTl}^{2+} + \text{H}^+$  la concentración de Tl(III) en disolución es significativamente nula a pH 4.6 y a pH 6.5 el  $\text{Tl}^{3+}$  acuoso es adsorbido cuantitativamente. En comparación con  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Tl}^{3+}$ , la adsorción de  $\text{Tl}^+$  tiene lugar en un rango de pH más bajo (Lin y Nriagu, 1998b), que es importante considerar en sistemas naturales expuestos a la acidificación.

Dado que los óxidos hidratados al menos férricos son muy comunes en los sistemas de agua dulce boreal, este es un mecanismo potencial detrás de las observaciones de campo de Tl(III) en lagos. El talio no es único en este contexto, ya que otros elementos como el antimonio se oxidan al entrar en contacto con superficies de hierro y óxido de manganeso bajo ciertas condiciones (Belzile et al., 2001).

Aunque se ha demostrado que la oxidación/adsorción influye en la especiación acuosa de talio, los resultados de varios estudios de campo son diversos con respecto a la presencia de talio unido a partículas. En el Lago Ontario y el Lago Erie se encontró que el talio disuelto (filtrado a través de  $0.40 \mu\text{m}$ ) era del 80-90% de la concentración total (Cheam et al., 1995) lo que indica una baja afinidad por las superficies. También Lin and Nriagu (Lin and Nriagu, 1999b) observaron una alta fracción de talio disuelto en el Lago Michigan, en un promedio del 90% de la concentración total de talio. Sin embargo, en la fracción disuelta el 64-68% estaba en forma de Tl(III).

Los resultados del Lago Erie fueron apoyados por Twining et al. (2003) quienes encontraron que el 74% del talio disuelto total estaba presente como Tl(III). Teniendo en cuenta la alta afinidad de Tl(III) por las superficies de óxido, es sorprendente que una cantidad tan alta estuviera presente en la fracción disuelta. Sin embargo, existe la posibilidad de que el Tl(III) no se disolviera verdaderamente, sino que se asociara con superficies en el intervalo de tamaños coloidales. Dicha asociación, si es estable, infiere que el Tl(III) también puede ser transportado a largas distancias, es decir, siempre y cuando la fase coloidal sea estable.

#### **2.10.4 Adsorción en arcillas**

Pocos estudios han obtenido información sobre la interacción entre Tl y los minerales de arcilla, aunque se destacó la adsorción de Tl por la illita en suelos (Jacobson et al., 2005; Voegelin et al., 2015, Martin et al., 2018). Además, debido al comportamiento litofílico y a un radio iónico similar, el  $\text{Tl}^+$  podría sustituir al  $\text{K}^+$  en minerales de arcilla secundarios (Shaw, 1952). En los minerales arcillosos, el  $\text{K}^+$  tiene lugar como contraión en las cargas estructurales negativas y está fuertemente ligado a la estructura en el espacio de las intercapas (Voegelin et al., 2015). Con base en la similitud química entre  $\text{Tl}^+$  y  $\text{K}^+$ , la adsorción química de  $\text{Tl}^+$  en los minerales de arcilla probablemente tenga un impacto en la movilidad del Tl en el medio ambiente y principalmente en las aguas. Sin

embargo, los mecanismos y la afinidad del talio para las arcillas siguen siendo poco conocidos y se necesitan más estudios (Voegelin et al., 2015, Martin et al., 2018).

Por su parte Martin et al. (2018) investigaron el comportamiento de la sorción de talio (I) sobre illita y esmectita, dos minerales arcillosos que se encuentran principalmente en los suelos y sedimentos. Llevaron a cabo diferentes experimentos de sorción bajo diversas condiciones de pH y concentraciones de Tl, en competencia con sodio y calcio a una fuerza iónica constante de 0.01 mol/L. Los resultados mostraron que la illita mostraba más afinidad que la esmectita para el talio y por tanto concluyeron que el papel de los minerales de arcilla en el ciclo ambiental del Tl es evidente.

## *Capítulo 3*

### *MATERIALES Y MÉTODOS*

#### ***3.1 OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE Tl(I) EN PRESENCIA DE Cu(II) Y Pb(II)***

##### ***3.1.1 Equipo***

La determinación voltamperométrica de Tl(I) en presencia de Pb(II) y Cu(II) se realizó con un analizador de metales trazas (797VA Computrace, Metrohm AGLtd, Suiza), que consiste en un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE) (Metrohm, Suiza), un electrodo auxiliar de platino (Pt) y un electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl (3 mol/L) (Korolczuk, 1999). La celda electroquímica de medición es un recipiente de vidrio de 80 mm de diámetro y de altura, de 20.1 mL de capacidad, que está cubierto por una tapa de teflón que contiene orificios a través de los cuales se introducen los electrodos correspondientes, y para el burbujeo de gas nitrógeno.

##### ***3.1.2 Reactivos***

Se utilizó agua MILLI-Q para todas las soluciones preparadas, con una conductividad eléctrica inferior a 18.2 MΩ.cm. Se usó una solución tampón de pH 4.6 mezclando 2 mol/L de CH<sub>3</sub>COOH y 1 mol/L de NH<sub>4</sub>OH (ambos de Fluka & Poch, con una pureza del 99%).

Se preparó una solución acuosa de 0.201 mol/L de EDTA, en su límite de solubilidad a partir de su sal disódica (J.T. Baker, 100.3 % de pureza). Para preparar las soluciones madres de Tl(I), Pb(II) y Cu(II) a diferentes concentraciones, se utilizaron soluciones madre estándar de 10 000 mg/L para Tl(I) y de 1 000 mg/L para las otras dos, todos de Fluka.

Los reactivos usados para investigar el efecto complejante de Cu fueron KCl (J.T. Baker, 99.0-100.5%), KNO<sub>3</sub> (J.T. Baker, 99%), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (J.T. Baker, 99%) y 0.1 M NaOH (MACRON, 98%).

##### ***3.1.3 Procedimiento***

La técnica de análisis implementada en este trabajo se optimizó a partir de la descrita en el manual de procedimientos de Metrohm, referenciado como AB074 (Metrohm 1993) (adaptado de Dhaneswar y Zarparkar, 1980) para determinar Tl(I) mediante DPASV utilizando un HMDE. El procedimiento general se describe de la

siguiente manera: se agregaron 10 mL de muestra y 10 mL de solución EDTA 0.201 M a la celda electroquímica, ambos utilizando pipetas volumétricas PYREX, así como 0.1 mL de tampón acetato/amonio (pH 4.6) para garantizar un pico de corriente máxima para talio (Batley y Florence, 1975; Mahesar et al., 2010). El oxígeno disuelto se eliminó de esta solución burbujeando gas nitrógeno durante 5 minutos justo antes de la medición voltamétrica. La concentración de Tl(I) utilizada para la mayoría de las pruebas de optimización fue de 10 µg/L.

Se estudió la influencia de los siguientes parámetros en la respuesta de la intensidad de corriente de reducción para la electrodeposición de talio en el HMDE: potencial de deposición, tiempo de deposición, velocidad de barrido y amplitud de pulso, comenzando a partir de los valores iniciales propuestos por el procedimiento Metrohm AB074 (Dhaneswar y Zarparkar, 1980, Lukaszewski et al., 2003) (potencial de deposición = -0.700 V, tiempo de deposición = 60 s, velocidad de barrido = 20 mV/s, amplitud de pulso = 0.050 V). Esto se realizó en presencia de 2, 10, 20 y 25 mg/L de Pb(II) y/o 2, 4 y 5 mg/L de Cu(II). Los voltamperogramas se registraron entre -0.9 y 0.4 V en el modo de pulso diferencial. El Tl(I) se cuantificó trazando una curva de calibración de la intensidad de corriente frente a la concentración en un intervalo de 2 a 20 µg/L. Se determinaron los siguientes parámetros de validación: límite de detección, límite de cuantificación, sensibilidad, coeficiente de variación y porcentaje de recuperación según el método de Taylor (1987), para el cual se realizaron ocho réplicas independientes.

### **3.2 ÁREA DE ESTUDIO**

Seis fueron las zonas mineras escogidas para realizar este estudio: “Distrito Metalúrgico San Luis Potosí, San Luis Potosí”, “Mina La Colorada, Sonora”, “El Tecolote, Sonora”, “Taxco, Guerrero”, ambas zonas localizadas en México, y “Mina Riotinto” y “Mina Lodares”, España.

#### **3.2.1 Zona metalúrgica, San Luis Potosí (SLP)**

La zona metalúrgica de estudio se localiza en la parte oeste de San Luis Potosí. Las actividades mineras en esta zona comenzaron en abril de 1892. En este sitio operaron tres plantas metalúrgicas que producían cobre, arsénico y plomo. Cuando comenzaron las actividades metalúrgicas este sitio no estaba poblado, pero con el paso del tiempo, los alrededores se fueron poblando. Actualmente existe un área residencial al este de las hoy plantas metalúrgicas inactivas (Romero et al., 2007; Villalobos et al., 2010). Esta planta metalúrgica llevaba a cabo un proceso piro-metalúrgico, que consistía en someter a condiciones oxidantes controladas a los concentrados de sulfuros metálicos de As, Cu y Pb en hornos con temperaturas entre 1000 y 1300 °C para la obtención de metales con valor comercial (Aragón-Piña et al., 2000). Más de un siglo de actividades industriales en este sitio metalúrgico derivaron en la generación de residuos, cuya dispersión provocó la contaminación de los suelos con EPT (Romero

et al., 2007; Villalobos et al., 2010), representando un riesgo potencial para la salud. Los principales residuos que se generaron en las plantas fueron escorias vítreas y emisiones atmosféricas. Existen dos depósitos de escorias al sur de las antiguas instalaciones de la planta de cobre, las cuales forman montículos de material compacto, uno corresponde a los residuos vitrificados que se obtuvieron en los hornos de la antigua planta de plomo que operó hasta 1952, el otro son las escorias de la planta de cobre.

Probablemente en los concentrados analizados en la planta se pueda encontrar Tl como impureza, y debido al tratamiento a altas temperaturas se libera y por lo tanto se asocia con los minerales que son su principal destino en el ambiente: los aluminosilicatos y los óxidos de manganeso. Aquí, debido a las altas temperaturas se volatiliza, y por tanto su presencia en compuestos orgánicos y sulfuros es poco probable.

### **3.2.2 Zona minera La Colorada (COL)**

La mina La Colorada, está localizada dentro del desierto de Sonora, aproximadamente 50 km al sureste de Hermosillo, la Capital del Estado de Sonora en México. Se desconocen los datos precisos acerca del inicio de las operaciones mineras, pero los datos indican que fue en los años 1640's coincidiendo con la llegada de los jesuitas a la localidad. Desde esas fechas, se ha venido explotando de forma intermitente, teniendo su máximo apogeo entre 1890 y 1900 cuando La Colorada contaba con 30,000 habitantes. Con la revolución mexicana y la crisis financiera, Crestón Colorada Mining Co., empresa que se ocupaba de la explotación en esa época, tuvo que cerrar las operaciones (Peralta, 2003).

En los años 1980's se creó la empresa estatal: "Minerales La Colorada", con la finalidad de explotar esta zona minera. Entre 1989 y 1990, Minerales de Sotula, empezó una nueva etapa de exploraciones siendo hasta principios de 1992 cuando Exploraciones "El Dorado" entró en las negociaciones adquiriendo la propiedad y desarrollando programas que permitieron comenzar una nueva etapa de operaciones minero-metalúrgicas en noviembre de 1993 (Peralta, 2003).

En 2009 la empresa canadiense Argonaut Gold Inc. adquirió esta zona minera con fines de explotación; según los informes de esta empresa, en 2011 las reservas del yacimiento alcanzaban aproximadamente 17.29 toneladas de oro y 144.6 toneladas de plata. La riqueza del yacimiento estimada fue de 0.66 gramos de oro por tonelada y de 8.7 gramos de plata por tonelada.

Los minerales de sulfuro son entre un 1 % y un 3 % en volumen de las áreas mineralizadas. En esta fracción de sulfuros de la mena, los minerales presentes son: la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) la galena ( $\text{PbS}$ ), la esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y, en menor proporción, la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y la tetraedrita ( $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ). A nivel de trazas se puede encontrar; la calcocosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y la covelina ( $\text{CuS}$ ). Otros minerales también abundantes en la mena son: el Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), la

hematita roja ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), la siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) y los ametistos ( $\text{SiO}_2$ ) (Argonaut Gold Inc. Technical Report, 2011).

"La Colorada" es un depósito epitermal, con vetas con Au y Ag (Cruz-Hernández et al., 2018). Los depósitos epitermales se forman cerca de la superficie, alrededor de un kilómetro de profundidad, a temperaturas bajas a moderadas. El talio es un elemento asociado con este tipo de depósito (Ochoa-Landin et al., 2011). El procesamiento de materiales en "La Colorada" ocurre por lixiviación con cianuro. En este proceso, los minerales se muelen y se depositan en pilas. En estas pilas se lleva a cabo un proceso de lixiviación continua con una solución de cianuro de sodio. El líquido lixiviado se enriquece en oro y se envía a la planta de procesamiento para la extracción del oro de la solución. Después de ser sometidos a lixiviación sucesiva, los residuos se eliminan en áreas cercanas a la ciudad de "La Colorada".

### **3.2.3 Zona minera El Tecolote (TJ)**

La mina "El Tecolote", está localizada en el desierto de Sonora, aproximadamente 130 km al noreste de Hermosillo, la capital del Estado de Sonora en México. La presa de jales donde se depositaron los residuos del material procesado en dicha mina está situada en el municipio "Pitiquito", en las cercanías del pueblo Félix Gómez y contiene los jales que se produjeron hasta 1988 cuando cesó la actividad minera. Según estudios previos el mineral que se procesaba en esta planta contenía originalmente 60 g de Ag  $\text{ton}^{-1}$ , 2 % Cu y 7.6 % Zn. La masa total de este depósito era de unas 850000 toneladas de mineral. Los minerales más abundantes en la mena eran: schelita ( $\text{CaWO}_4$ ), pirita  $\text{FeS}_2$ ; calcopirita  $\text{CuFeS}_2$ ; molibdenita  $\text{MoS}_2$ ; esfalerita  $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$ ; galena  $\text{PbS}$ ; pirrotita  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ; marcasita (pirita dimorfa  $\text{FeS}_2$ ); cubanita  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ; mackinaita  $(\text{Fe},\text{Ni})_{(1+x)}\text{S}$ ; bismuto nativo (Bi); bismutinita  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

"El Tecolote" es un depósito de tipo skarn, con mineralización de Zn y Cu (Cruz-Hernández et al., 2018). Este tipo de depósito está formado por un proceso metasomático, relacionado con el metamorfismo de contacto que involucra rocas carbonatadas. El skarn generalmente se caracteriza por contener minerales como el granate y el piroxeno. En esta área, la extracción se llevó a cabo bajo tierra y posteriormente, se procesó el material extraído por flotación. Los residuos generados después del proceso de flotación (jales) se depositaron directamente sobre rocas calcáreas que pueden facilitar el proceso de infiltración del lixiviado proveniente de estos jales. Estos jales se encuentran dentro de una cuenca tributaria al río Bacoachi, uno de los principales suministros de agua en Sonora. (Echavarría-Pérez, 1978; Ochoa Landin et al., 2011).

### **3.2.4 Zona minera Taxco (TX)**

El distrito minero de Taxco se ubica al sur de la República Mexicana en la ciudad de Taxco de Alarcón en el estado de Guerrero. El área de estudio tiene una tradición minera que data de la época de la colonia, lapso durante el cual se han generado materiales de desecho que han ido constituyendo los actuales depósitos de jales. Los jales fueron durante mucho tiempo colocados en las orillas de los ríos y en zonas que con el paso de los años han sido circundados por asentamientos humanos (Armienta et al., 2003; Talavera et al., 2005). La mineralización aparece principalmente en vetas hidrotermales, minerales de recambio y *stockworks* alojados en piedra caliza, pizarra y esquisto. Los principales minerales de sulfuro en la zona son la pirita (10-15 %), blenda (11 %) y galena (4 %). En las presas de jales de Taxco existe una gran variedad de minerales metálicos que son abundantes y complejos. Armienta et al. (2003), Romero et al. (2007, 2010) y Talavera et al. (2005), reportaron la composición mineralógica de las presas de jales en donde se realizó la toma de muestras para la realización de este trabajo de investigación. La mineralogía muestra minerales primarios como el cuarzo, feldespatos, silicatos ferromagnesianos, pirita, galena, calcopirita, arsenopirita, magnetita, barita, calcita y esfalerita principalmente. Las fases secundarias constan de yeso, saponita, montmorillonita, calcocita, smithsonita, goetita y jarosita. Estos minerales secundarios juegan un papel importante en la retención de As y otros metales pesados.

### **3.2.5 Mina Riotinto (RT)**

La mina Riotinto (SW España) es considerada el mayor distrito volcánico de sulfuros masivos en el mundo, con más de 400 millones de toneladas de depósitos de sulfuros masivos y 2,000 millones de toneladas de stockwork (García Palomero, 1992; Tornos y Heinrich, 2008). Ha sido extraído desde el período Calcolítico o Edad de Cobre, hace 4500 años, y se explotó intensamente durante los siglos XIX y XX (Romero et al., 2015). El Río Tinto drena la parte oriental del Cinturón de Pirita Ibérica (IPB), presentando altas concentraciones de metal y metaloides en solución y valores bajos de pH. Estas condiciones extremas son causadas por las actividades mineras, especialmente durante el período 1850-2001, mientras que la formación natural del drenaje de rocas ácidas se ha considerado insignificante (Oliás y Nieto, 2015).

A comienzos del siglo XIX, se utilizó tostado lento (más de seis a siete meses) de 40-50 toneladas de minerales piríticos de Cu de bajo grado en montones cónicos ("teleras") para eliminar S. Luego, el mineral tostado se depositó en tanques con agua ácida para disolver el Cu y realizar la cementación adicional en contacto con restos de Fe en los sistemas de canales.

La calcinación de "teleras" agravó los problemas intrínsecos ambientales y de salud pública asociados a la actividad minera debido al gran volumen de nubes tóxicas de vapores de azufre que contienen arsénico (Ferrero Blanco, 1999) emitido a la atmósfera. En la mina Riotinto, los gases de S alcanzaron las 500 toneladas por día,

por lo que el área se hizo conocida como "El Valle de Lucifer" (Carrasco Martiáñez, 2000). Las calcinaciones se cancelaron gradualmente, pero la contaminación del agua asociada a los ríos continuó con el aumento de la producción minera hasta fines del siglo XX (Olías y Nieto, 2015) cuando se suspendió la actividad minera. Sin embargo, varias teleras calcinadas permanecen en el sitio. Estos residuos característicos, enriquecidos en Tl y otros metales después del proceso de tostado, se han convertido en una fuente de contaminantes ya que están expuestos a las condiciones ambientales.

Este sistema de mina histórico ensambla el Tl geológico del mineral de pirita, el efecto de la tostación de la pirita en condiciones atmosféricas en la especiación en fase sólida, los residuos de la tostación y la dispersión de Tl en suelos adyacentes, todo dentro de un área delimitada.

### **3.2.6 Mina Lodares (LD)**

La mina Lodares (Soria, España) se abrió dentro de una secuencia de dolomías carbonatadas de estratos horizontales y se explotó durante 15 años para extraer la piedra caliza para pavimentos de carreteras. La retirada de las rocas dejó abierto a la atmósfera vetas epitermales que incluyen pirita, arsenopirita, esfalerita, galena y barita, así como fases secundarias como yeso, jarosita, escorodita, anglesita, goetita, epsomita y azufre elemental producido por procesos de hidroxilación y de oxidoreducción bacteriana. Esta mineralización relativamente nueva de hierro y sulfuros incluye elementos accesorios, tales como Tl, Hg y Sb junto con kerógeno y minerales secundarios hidratados. La formación de minerales Fe-Mn portadores de Tl sigue un modelo conceptual de depósito hidrotermal en el que el agua meteórica se filtra a través de las fisuras en toda la formación. Los fluidos mineralizados calientes con gases  $H_2O$  y  $H_2S$  se encuentran debajo de masas de hierro y piedra arenisca promoviendo la nucleación de sulfuros polimetálicos, principalmente pirita. Hoy en día, las paragénesis minerales portadoras de talio muestran grados de alteración variados desde la pirita fresca hasta grandes masas de goetita-limonita. Los afloramientos de Lodares exhiben detalles interesantes sobre el ciclo geoquímico del talio limitado a un marco de formación epitermal de pirita.

### **3.3 MUESTREO**

Las áreas estudiadas en México corresponden al Noroeste y Centro-Norte del país (jales mineros y suelos de "La Colorada" y "El Tecolote", ambos en Sonora, y el Distrito Metalúrgico "San Luis Potosí" (Fig.11 a, b y c, respectivamente) y al Sur (jales mineros y suelos de "Taxco" Fig.11 d). Se analizaron nueve muestras de las antiguas plantas de cobre y arsénico de "San Luis Potosí" (Prefijo SLP), cinco muestras de la mina "La Colorada" (Prefijo COL), once muestras de un perfil de jales en "El Tecolote" (Prefijo TJ) y 18 muestras de 6 perfiles de jales mineros y 4 muestras de suelos contaminados por residuos mineros en "Taxco" (Prefijo TX). Las muestras de TX son de tres presas de jales ("La Concha", "El Fraile" y "Foster") de la zona minera de Taxco, Guerrero, con diferentes grados de oxidación: presa de jales oxidado (color marrón), presa de jales con alteración no visible (color gris) y presa que presenta ambos tipos de jales. La Tabla 12 resume las coordenadas de ubicación y descripción de las muestras seleccionadas.

Las áreas estudiadas en España corresponden a las zonas Norte y Sur del distrito de la mina "Riotinto" (Huelva, SW España), cerca de Nerva y Zaranda, respectivamente (Fig.12 a, b y c); y a la mina "Lodares" (Soria, NE España) (Fig. 12d). En la mina "Riotinto" se seleccionaron cinco muestras [prefijos RT (Fig.12b)] y en Lodares (prefijos LD) siete muestras (Fig.12d). La Tabla 12 resume las coordenadas de ubicación y descripción de las muestras seleccionadas.

Las muestras de SLP, TX, RT y LD ya se encontraban en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental (LGA) del Instituto de Geología de la UNAM.

**Tabla 12** Localización y descripción de las muestras seleccionadas.

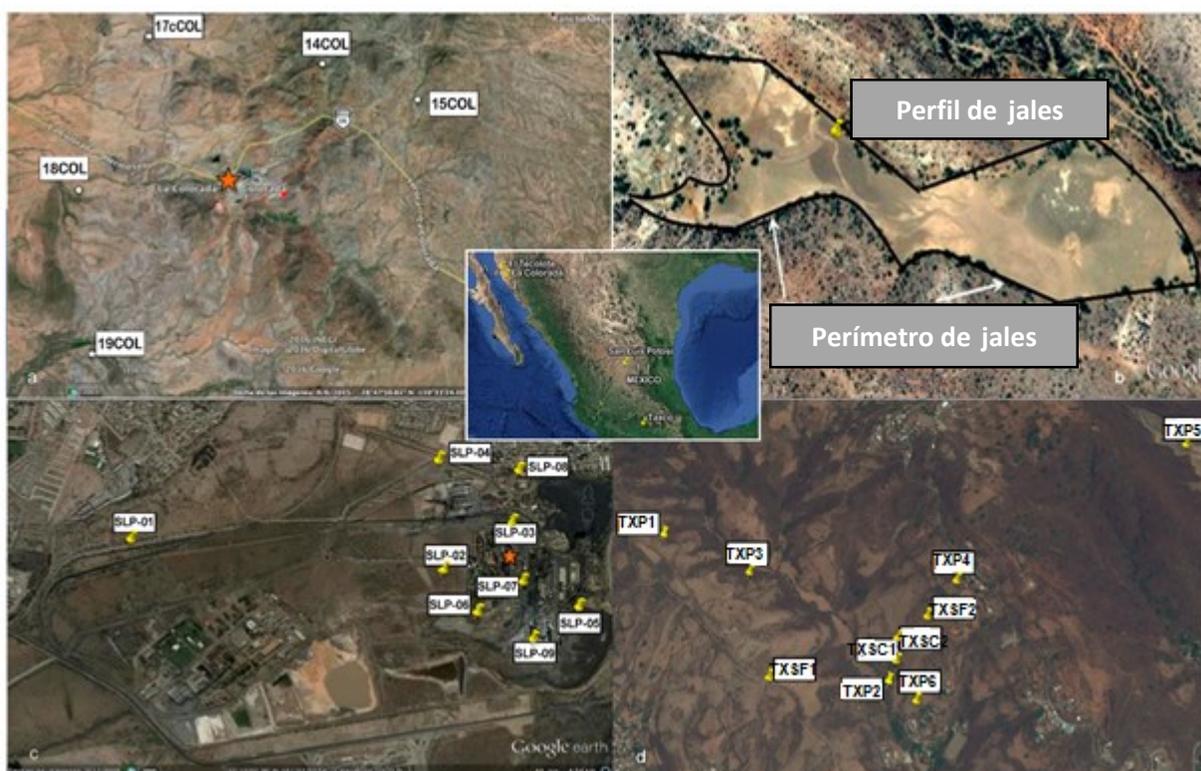
Muestras	Coordenadas UTM		Descripción
	Este	Norte	
<b>Suelos del sitio metalúrgico. De México</b>			
SLP01	290700	2453698	Suelo superficial (0-5 cm) contaminado por residuos metalúrgicos. De la planta de Cu y As.
SLP02	290751	2452152	Suelo superficial (0-5 cm) contaminado por residuos metalúrgicos. De la planta de Cu.
SLP03	291052	2451852	Suelo superficial (0-5 cm) contaminado por residuos metalúrgicos. De la planta de Cu.
SLP04	291351	2452250	Suelo superficial (0-5 cm) contaminado por residuos metalúrgicos. De la planta de As.
SLP05	290652	2451450	Suelo superficial (0-5 cm) contaminado por residuos metalúrgicos. De la planta de Cu.
SLP06	290548	2451952	Suelo superficial (0-5 cm) contaminado por residuos metalúrgicos alcalinos. De la planta de Cu.
SLP07	290749	2451749	Suelo superficial (0-5 cm) contaminado por residuos metalúrgicos. De la planta de Cu.
SLP08	291352	2451851	Suelo superficial (0-5 cm) contaminado por residuos metalúrgicos. De la planta de As.
SLP09	290450	2451650	Residuo metalúrgico procedente de las cenizas de fundición.
<b>Suelos de sitios de desechos mineros. De México</b>			
14COL	542845	3189032	Suelo superficial posiblemente afectado por desechos mineros dentro de un radio de 5 km de la mina
15COL	545929	3186447	Suelo superficial posiblemente afectado por desechos mineros dentro de un radio de 5 km de la mina
17cCOL	541148	3184511	Suelo superficial posiblemente afectado por desechos mineros dentro de un radio de 5 km de la mina
18COL	536004	3186639	Suelo superficial posiblemente afectado por desechos mineros dentro de un radio de 5 km de la mina
19COL	537560	3181481	Suelo superficial posiblemente afectado por desechos mineros dentro de un radio de 5 km de la mina
TJ11-TJ01	448464	3306961	Perfil de jales. 275 cm de profundidad. 25 cm entre cada muestra.
<b>Presas de Jales "La Concha". Perfil homogéneo 1 y 2. Jales color marrón</b>			
TXP1A	432884	2050175	0-5 cm
TXP1B	*	*	5-50 cm
TXP1C	*	*	50-100 cm
TXP2A	432886	2050012	0-5 cm
TXP2B	*	*	5-50 cm
TXP2C	*	*	50-100 cm
<b>Presas de Jales "El Fraile". Perfil heterogéneo 3 y 4.</b>			
TXP3A	432807	2048351	0-30 cm. Material de relleno
TXP3B	*	*	30-80 cm. Jales color amarillo opaco
TXP3C	*	*	80-100 cm. Jales color gris
TXP4A	432876	2048455	0-40 cm. Material de relleno

TXP4B	*	*	40-180 cm. Jales color amarillo opaco
TXP4C	*	*	180-200 cm. Jales color gris
<b><i>Presa de Jales "Foster". Perfil homogéneo 5 y 6. Jales color gris.</i></b>			
TXP5A	436966	2048702	0-5 cm
TXP5B	*	*	5-50 cm
TXP5C	*	*	50-100 cm
TXP6A	436987	2048102	0-5 cm
TXP6B	*	*	5-50 cm
TXP6C	*	*	50-100 cm
<b><i>Muestras de suelos cercanas a la Presa de Jales "La Concha".</i></b>			
TXSC1	432929	2050013	Muestra de suelo cercana a un río. 0-5 cm
TXSC2	432975	2050103	Muestra de suelo cercana a un río. 0-5 cm
<b><i>Muestras de suelos cercanas a la Presa de Jales "El Fraile".</i></b>			
TXSF1	433327	2048463	Muestra de suelo cercana a un río. 0-5 cm. Hay mucha vegetación.
TXSF2	433379	2048371	Muestra de suelo cercana a un río. 0-5 cm. Hay mucha vegetación.
<b><i>Suelos de sitios de desechos mineros de España</i></b>			
RT-2M	233037*	4099080*	Desechos mineros. Óxido de hierro etiquetado como "Telera" ** joroba de residuos de tostado de pirita
RT-3R	*	*	Sedimento de corriente. Suelo cercano a drenaje ácido de mina.
RT-4B	*	*	Suelo minero. Concentrado de sedimento proveniente de "Telera" y cenizas de fundición.
RT-5S	*	*	Sedimento de corrientes mineras. Suelo cercano.
RT-16P	233037*	4099080*	Muestra de pirita triturada empleada para la tostación.
LD1	415897*	4539238*	Sedimento "gris" debajo de bloque grande alterado de roca caliza con vetas de sulfuros y óxidos de hierro
LD2	*	*	Sedimento suelo "beige" (microbalsa seca) próximo a pequeño bloque alterado de roca caliza con vetas de sulfuros y óxidos de hierro.
LD3	*	*	Sedimento suelo "amarillo" (microbalsa seca) más próximo a pequeño bloque alterado de roca caliza con vetas de sulfuros y óxidos de hierro.
LD4	*	*	Sedimento suelo "gris" (microbalsa seca) aún más próximo, debajo de pequeño bloque alterado de roca caliza con vetas de sulfuros y óxidos de hierro.
LD6	*	*	Sedimento suelo de la "chorrera"*** en punto más próximo a bloques de caliza alterada
LD7	*	*	Sedimento suelo de la "chorrera" a 14 metros de LD6
LD9	*	*	Sedimento suelo de la "chorrera" a 10 metros de LD8; punto más alejado en zona "balsa seca"

\* Las coordenadas dadas corresponden al centro del área de estudio

\*\* Residuos de los tratamientos de oxidación a los que fueron sometidos los sulfuros en el siglo XIX.

\*\*\* Curso de agua superficial estacional



**Fig. 11** Imágenes de Google Earth de los mapas de La Colorada, El Tecolote, San Luis Potosí y Taxco del área estudiada, que muestran las ubicaciones de muestras de desechos mineros, suelos y residuos metalúrgicos recolectados de las áreas Noroeste, Central y Sur de México. a) Residuos mineros de La Colorada; b) Jales mineros de El Tecolote; c) Planta metalúrgica San Luis Potosí d) Jales mineros y suelos de Taxco. El recuadro muestra las ubicaciones de ambas áreas dentro de México.



**Fig. 12** Imágenes de Google Earth de (a) Distrito de la mina Riotinto (SW España), que muestran las muestras de desechos mineros, sedimentos y suelos de arroyos, junto con minerales de pirita recogidos de las áreas norte y sur; b) detalles del área de Nerva dentro de Riotinto y las ubicaciones de las muestras; c) detalles del área de Zarandas dentro de Riotinto y las ubicaciones de las muestras; d) muestras recolectadas en el área de la mina Lodares. El recuadro muestra las ubicaciones de ambas áreas dentro de España.

### 3.4 ANÁLISIS QUÍMICO Y MINERALÓGICO

Todas las muestras se analizaron para determinar el contenido total de T1 y otros elementos principales (Fe, Mn, Ca) mediante digestiones de las muestras finamente molidas y tamizadas en malla 60 (tamaño de partícula inferior a 250  $\mu\text{m}$ ) con una mezcla de  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HCl}$ :  $\text{HF}$  (3: 1: 1), utilizando un horno microondas Ultrawave ECR a 260  $^\circ\text{C}$  durante 40 min (US EPA, 1996). Después de la digestión, se analizó el contenido total de los metales estudiados mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplada inductivamente (ICP-AES) utilizando una unidad Perkin Elmer Optima 8300. Cuando los contenidos de los elementos estuvieron por debajo del límite de detección de esta técnica, los análisis se llevaron a cabo mediante espectrometría de masa acoplada inductivamente (ICP-MS) utilizando un instrumento iCAP Thermo Scientific. La precisión y exactitud del procedimiento de digestión y los métodos analíticos se verificaron utilizando materiales de referencia estándar (CRM 2709a y Sandy Soil C), obteniendo porcentajes de recuperación de hasta 105%.

La mineralogía de todas las muestras se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro EMPYREAN equipado con un tubo de Cu de foco fino, filtro de níquel y detector PIXCell 3D que opera a 40 mA y 45 kV en el Instituto de Geología, UNAM. Para ello, las muestras se trituraron en un mortero de ágata a  $<75 \mu\text{m}$  y se montaron en soportes de aluminio en el lado posterior. Los análisis se llevaron a cabo en muestras orientadas al azar mediante el método de escaneo por pasos usando el rango de medición ( $2\theta$ ) de 5 a  $70^\circ$  con un tiempo de integración de 40 s y un tamaño de paso de  $0.003^\circ$ . La identificación de fase se realizó con las bases de datos PDF-2 y ICSD y la semicuantificación se realizó utilizando la versión 4.5 del software HighScore Plus y el método RIR (Relación de Intensidad de Referencia).

Los siguientes equipos de laboratorio fueron utilizados durante los experimentos: un medidor de pH [DENVER INSTRUMENT UltraBASIC UB-10 potenciómetro, soluciones estándar de pH 4, 7 y 10 (HANNA INSTRUMENT)] se utilizaron para la calibración, un medidor de conductividad eléctrica [OAKTON CON 700, una solución de  $1.413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (HANNA INSTRUMENT HI 7031) para la calibración del equipo], un agitador magnético (Heidolph Unimax 2010), una balanza analítica (OHAUS PIONNER), una centrífuga (PrO Research By Centurion Scientific Ltd).

### ***3.5 PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL***

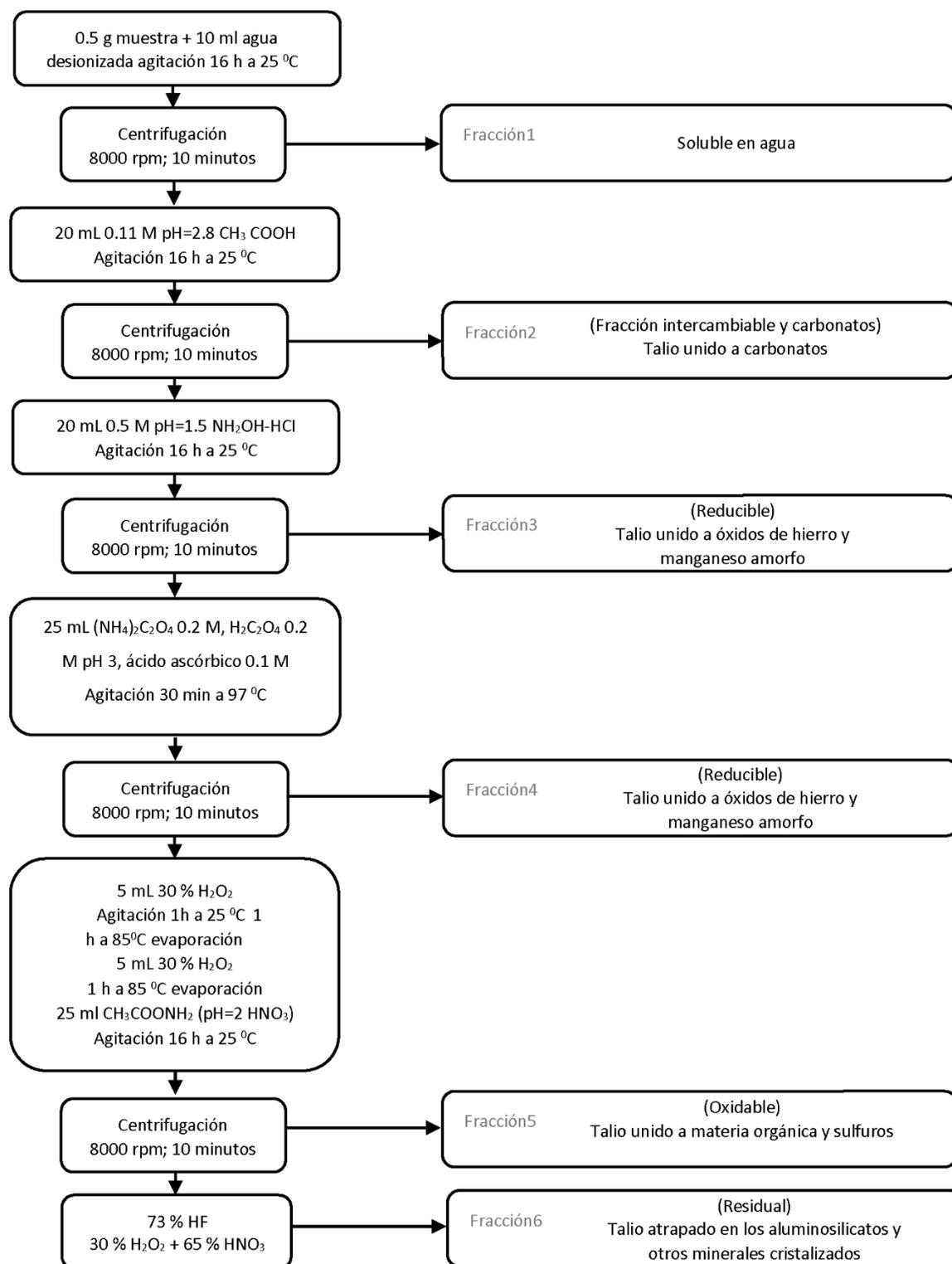
Cada muestra se procesó por duplicado mediante el método de extracción secuencial propuesto por la Oficina de Referencia de la Comunidad Europea (BCR, en francés), modificado y descrito por Vaněk et al. (2010), con fracción soluble en agua F1 añadida. Este método (Fig.13) divide, mediante etapas definidas operativamente, los contenidos de metal que son: el más móvil (en agua - fracción 1); asociado con carbonatos o fácilmente intercambiable (fracción 2); asociado a Fe y/o Mn (hidr) óxidos "amorfos" (poco cristalinos) (fracción 3) y cristalinos (fracción 4) (Shuman, 1982); asociado a materia orgánica y/o sulfuros (fracción 5); y finalmente una fracción residual asociada a minerales primarios y otros minerales secundarios refractarios (fracción 6). Estas modificaciones del método BCR original se realizaron porque se encontró una fracción de T1 soluble en agua meteórica en muchas muestras, y dado el interés por separar la fracción de T1 total unida a fases cristalinas (por ejemplo, goetita, jarosita, pirolusita) y los óxidos de Fe y Mn (hidr) poco cristalinos (p. ej., ferrihidrita, schwertmannita, birnesita), que no es el método original de BCR. La fracción residual se analizó mediante el mismo procedimiento utilizado en la digestión ácida completa para la determinación de T1 total. El objetivo de la extracción secuencial aplicada fue, por un lado, evaluar la movilidad de T1 bajo condiciones ambientales cambiantes, pero también interpretar ciertas asociaciones minerales potenciales de T1, en vista de las dificultades de los análisis espectroscópicos (por ejemplo, XAS), que muestran interferencias por otros elementos traza en contenidos más altos, como As y Se.

### **3.5.1 Reactivos utilizados en el procedimiento BCR modificado**

Todos los productos químicos utilizados para la preservación de muestras, el análisis y la preparación de reactivos fueron de grado reactivo o superior. Se utilizó agua ultra pura (18 M $\Omega$ /cm) (Milli Q+, Millipore Corp.) para todas las soluciones y diluciones. Se prepararon las siguientes soluciones a partir de los reactivos correspondientes: ácido acético 0.11 M (J.T.Baker, ULTREX, Ultrapure Reagent), clorhidrato de hidroxilamina 0.5 M [Sigma Aldrich (Poznan, PL), 98% de pureza], ácido oxálico 0.2 M, oxalato de amonio 0.2 M y ácido ascórbico 0.1 M, todos de Sigma Aldrich (Poznan, PL) con una pureza del 99%. Se usó una solución de acetato de amonio 1 M (J.T.Baker, 98% de pureza) para prevenir la readsorción de talio después de la liberación de la fracción oxidable tratada con 30% de peróxido de hidrógeno (Sigma Aldrich (Poznan, PL)). Usamos una mezcla de ácido fluorhídrico (73%) con 65% de ácido nítrico y 37% de ácido clorhídrico [todos de Sigma Aldrich (Poznan, PL)] para disolver la muestra durante el proceso de digestión. Los materiales de referencia certificados 2709a y Sandy Soil C [San Joaquin Soil del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) y Delta Scientific Laboratory Products Ltd, Canadá] se utilizaron para calibrar el contenido total de Tl (0.58 mg/kg en el primero y 50.8 mg/ g en este último).

### **3.5.2 Detección analítica**

Los extractos móviles de Tl y el resto de los elementos de las diferentes fracciones descritas en la Fig. 13 se analizaron mediante ICP-AES o ICP-MS dependiendo del nivel de contenido del elemento. El lixiviado obtenido de la extracción con agua meteórica fue medido previamente por voltametría de redisolución anódica de pulso diferencial (DPASV) utilizando el método AB074 (Metrohm, 1993) para determinar Tl(I). Los resultados obtenidos son idénticos a los obtenidos por ICP-MS informados en este trabajo. Por lo tanto, el talio lixiviado en la fracción 1 es Tl(I). Todas las extracciones químicas se realizaron por duplicado, obteniendo coeficientes de variación menores al 15%. Antes de la determinación, todas las muestras se sometieron a análisis de pH y conductividad eléctrica usando una relación de 1: 5 (peso/volumen) y siguiendo el procedimiento descrito en el método (ISO 10390, 2005).



**Fig. 13** Esquema de extracción secuencial (BCR) modificado. (Tomado de Cruz-Hernández et al., 2018)

### **3.6 DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN GÁSTRICA BIOACCESIBLE**

Se usaron dos métodos para la determinación de dicha fracción: Drexler y Brattin, 2007: SBRC (Solubility and Bioavailability Research Consortium), y extracción con HCl a pH 1.5 y temperatura 25 °C como propuesta de método de extracción simple (Santana-Silva, 2016).

#### **3.6.1 Modelo Drexler y Brattin, 2007 (SBRC) Solubility and Bioavailability Research Consortium**

La prueba SBRC simula la digestión del estómago en términos de composición de jugo digestivo, temperatura, pH y tiempo de tránsito. Para ello, se transfirieron 0.500 g de suelo o jales, con tamaño de partícula <250 µm, a frascos de polietileno de alta densidad y se midieron 50 mL de una solución de glicina 0.4 M y se transfirieron a cada uno. El pH se ajustó a  $1.5 \pm 0.1$  con HCl concentrado [37% Sigma Aldrich (Poznan, PL)]. Para alcanzar este pH en presencia de glicina, las concentraciones finales de HCl añadidas a las diferentes muestras variaron entre 0.3 y 0.4 M. Posteriormente, los frascos se colocaron en un agitador orbital para realizar las extracciones de TI con un control de temperatura de  $37 \pm 2$  °C, con una velocidad de agitación (orbital) de  $28 \pm 2$  rpm durante una hora ( $\pm 1$  min). El valor del pH se midió a 5, 10, 15 y 30 minutos, reajustándose si es necesario (dependiendo del tipo de muestras).

#### **3.6.2 Modelo fracción extraíble con ácido clorhídrico a temperatura 25 0C (Santana-Silva, 2016)**

Una versión modificada del protocolo europeo estándar de seguridad de juguetes EN-71 (Comité Europeo de Normalización, 1995) propuesto por Rasmussen et al. (2008) se utilizó para determinar los contenidos de TI extraíbles con HCl. Se usaron diversas diluciones de HCl concentrado [37% de Sigma Aldrich (Poznan, PL)] para ajustar las muestras a pH = 1.5.

Se transfirieron 0.500 g de suelo o jales, con un tamaño de partícula <250 µm, a un frasco de polietileno de boca ancha. Se midieron 50 mL de la dilución apropiada de HCl y se transfirieron al recipiente produciendo una relación de masa/fluido de muestra de 1:100 (g:mL), que es la modificación del protocolo de seguridad de juguetes EN-71 y del método de Dodd et al. (2013) (1: 2000). Las muestras se colocaron en un agitador oscilante a 300 rpm a temperatura ambiente durante una hora ( $\pm 1$  min). El pH de la solución extractante se evaluó a 5, 10, 15 y 30 minutos y se reajustó de modo que el pH de la solución no varió desde el rango de  $1.5 \pm 0.1$ .

Los contenidos de TI de ambas extracciones se determinaron mediante ICP-MS. La reproducibilidad de las mediciones se realizó analizando todas las muestras por triplicado. Como no se encontró material de referencia

para este método, los resultados se consideraron satisfactorios cuando el coeficiente de variación de estas mediciones fue menor al 10%.

La BA gástrica absoluta de Tl se calculó dividiendo el contenido extraído (denominado SBRC-G y HCl-G) por el contenido total de Tl de las muestras mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Bioaccesibilidad absoluta de Tl, \%} = [ \text{In vitro [Tl]} / \text{Total [Tl]} ] \times 100$$

Donde: In vitro [Tl] = Tl (mg/kg) extraído de la muestra después de la extracción de la fase gástrica (SBRC-G o HCl-G), y Total [Tl] (mg/kg) presente en las muestras.

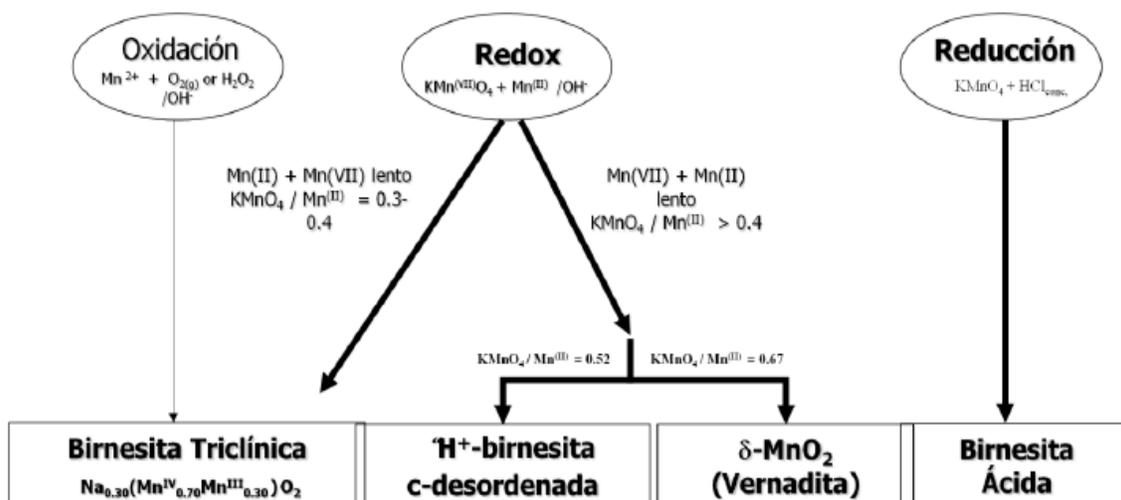
### ***3.7 ANÁLISIS ESTADÍSTICO***

Todas las determinaciones de BA se hicieron por triplicado. Para evaluar la variabilidad de los resultados en las cuantificaciones de los contenidos totales y en las extracciones realizadas, los coeficientes de variación (CV) se calcularon a partir de los promedios y las desviaciones estándar para cada muestra. Se aceptó un CV de menos del 10%. El análisis de correlación de Pearson se realizó comparando los resultados de los parámetros físicos y químicos, con el contenido total de Tl en partículas de suelo de menos de <250 µm y en la fase gástrica de extractos de BA. Los valores del coeficiente de correlación se compararon con los encontrados en tablas con una significación de 1 y 5%, con n-2 grados de libertad (Rollinson, 1993). Los valores de significación superiores a los encontrados en las tablas para el 1% se consideraron fuertemente correlacionados.

Las comparaciones entre ambos métodos de BA se realizaron mediante regresiones lineales.

### ***3.8 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS BIRNESITAS***

La síntesis de los minerales de manganeso con los que trabajamos incluye dos de las tres técnicas experimentales de síntesis más utilizadas en este tipo de óxidos (Fig. 14) (Villalobos et al., 2003, 2006). Estas técnicas se basan en la obtención de Mn(III, IV) a través de reacciones redox, comenzando desde Mn(VII), desde Mn(II), o desde la combinación de ambos (Villalobos et al., 2003).

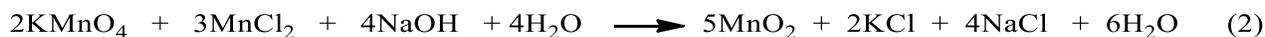


**Fig. 14** Métodos más comunes para la síntesis de óxidos de manganeso.

La ecuación (1) muestra la reacción mediante la cual se sintetiza la birnesita ácida. Para su preparación, la solución concentrada de HCl se llevó a una temperatura de ebullición y se añadió la solución 0.4 M de  $\text{KMnO}_4$  (Sigma Aldrich (Poznan, PL) 99% de pureza) goteando lentamente desde una columna. Es importante el tiempo total en que se agrega la solución de permanganato, ya que el tamaño de partícula depende de ella.



El segundo sólido se sintetizó a través del método redox (Fig.14) (Villalobos et al., 2003), donde la fase final del sólido ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) depende en gran medida de la relación molar y el orden de adición de los reactivos. Luo y Suib (1997) informaron un estudio cinético donde muestran las variaciones en la fase resultante dependiendo de las condiciones experimentales y obtuvieron que para una especie que contiene exclusivamente Mn(IV) ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) y muy baja cristalinidad se necesita una relación molar de aproximadamente 0.67. Las condiciones experimentales usadas en la síntesis del segundo sólido fueron la lenta adición de la solución de  $\text{MnCl}_2$  (Sigma Aldrich (Poznan, PL), 99% de pureza) a la solución de permanganato en una relación molar de 0.67 para obtener el mayor estado de oxidación en el sólido, es decir, el contenido catiónico inferior de Mn(II) y Mn(III). La reacción llevada a cabo en este método se ilustra en la ecuación (2).



Con estos dos procedimientos, nos aseguramos de obtener características lo más parecidas posible a las condiciones biogénicas, sólidos de gran área superficial, estado de oxidación (IV) y baja cristalinidad (Villalobos et al., 2003).

### ***3.8.1 Determinación del estado de oxidación promedio del Mn (EOP) de las birnesitas***

El EOP se determinó midiendo el número de equivalentes electrónicos (NEE) necesarios para reducir las birnesitas a Mn(II), disolviendo así los óxidos por completo, en función de su contenido total de Mn. El agente reductor utilizado fue oxalato de sodio, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Sigma Aldrich (Poznan, PL 99%) en medio de ácido sulfúrico (Sigma Aldrich (Poznan, PL) 95-98%) (Murray et al., 1984; Piper et al., 1984).) Se procesó una masa de birnesita pesada con precisión para determinar NEE añadiendo una cantidad en exceso de oxalato y luego titulando este exceso con la solución de KMnO<sub>4</sub> previamente estandarizada con oxalato de sodio. El contenido total de Mn (Mn<sub>tot</sub>) en esta solución se determinó mediante ICP-MS. La fórmula que se usó para determinar el EOP se muestra a continuación:

$$\text{EOP} = 2 + \frac{\text{NEE/g óxido}}{\text{Mn}_{\text{tot}}/\text{g óxido}}$$

### ***3.8.2 Área Superficial Específica y Microscopía Electrónica de Transmisión***

Las áreas superficiales específicas (ASE) de las birnesitas se calcularon mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) en un Quantachrome Autosorb 1. Antes de la adsorción de nitrógeno, se colocaron 200-250 mg de los polvos sólidos secos dispersos en una celda Quantachrome de 9 mm, y se desgasificó a 105 ° C durante 24 h para eliminar el agua adsorbida. Las isotermas de adsorción de nitrógeno se programaron con una colección de 44 puntos de datos, de los cuales los primeros 11 se usaron para los cálculos de ASE mediante el uso de un método de regresión de mínimos cuadrados no lineal para ajustar los datos de intervalo en las isotermas experimentales.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron utilizando un instrumento Jeol JEM-2010F FASTEM. El TEM funciona a 200 kV usando una pistola de emisión de campo en modo Schottky como fuente de electrones. Las muestras para el análisis de TEM se prepararon colocando 3 mg del óxido de manganeso sólido secado al aire en 10 mL de alcohol etílico y sonicación durante 3 minutos para lograr

homogeneidad. Una gota de cada suspensión se depositó en rejillas de cobre recubiertas de carbono para su análisis.

### **3.8.3 Difracción de rayos X**

Las dos birnesitas fueron analizadas con idéntico procedimiento al descrito en la sección 3.4

### **3.9 ISOTERMAS DE SORCIÓN DE Tl(I) EN BIRNESITAS**

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo para ambas birnesitas en botellas de polietileno de 120 ml con agitación magnética a 230 rpm teniendo en cuenta las condiciones experimentales seguidas por Villalobos et al. (2005). Se preparó una solución madre de Tl(I) de 0.01 M a partir de  $TlNO_3$  (s). El nitrato de sodio ( $NO_3Na$ ) se utilizó como electrolito de fondo para fijar la fuerza iónica del sistema a 0.01 M. Para el experimento, se preparó una suspensión de birnesita de 0.06 g en 500 mL, se tomaron alícuotas de material de suspensión y se pesaron con precisión (5 mL) en botellas de teflón de cuello corto de 120 mL para producir una concentración final de sólidos de 12 mg/L. Los volúmenes finales se ajustaron a 50 mL con agua Milli-Q después de que se añadieron alícuotas apropiadas de  $NaNO_3$  0.5 M para producir una fuerza iónica de 0.01 M.

Las concentraciones acuosas de talio en las suspensiones se variaron de 0.25 a 10 mg/L. Por ejemplo, para preparar una muestra de sorción de 10 mg/L de Tl(I), se añadieron 0.25 mL de solución madre de Tl(I) a 5 mL de alícuota de suspensión de birnesita y 1 mL de alícuota de solución de nitrato de sodio 0.5 M. El volumen final se fija en 50 mL con agua Milli-Q. Posteriormente, las mezclas se agitaron mediante un agitador magnético (Heidolph Unimax 2010) a 23 °C. El pH se ajustó a 4.0, 6.0 y 8.0 con una solución de NaOH 0.1 M (KOH (Sigma Aldrich (Poznan, PL 99%) para birnesita ácida, Villalobos et al., 2005) y  $HNO_3$  0.1 M. El reajuste manual del pH se realizó con NaOH y KOH una vez que se inició el equilibrado para mantener el pH deseado: inicialmente cada 2 h y más tarde una o dos veces al día. En cada muestra de extracción se midió el pH y se confirmó que era el valor ajustado  $\pm 0,1$ ; de lo contrario, se reajustó y permitió que la muestra se equilibrara durante al menos 6 h más.

Pasado el tiempo de equilibrio, todas las muestras se centrifugaron durante 1 h a 11,400 g con una ultracentrífuga (Thermo Scientific SORVALL ST 40).

Otro parámetro que se consideró fue el tiempo de equilibrio. Se verificó el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio termodinámico con tiempos de reacción de 1 a 15 días bajo la condición de saturación de la adsorción de talio. Para esto, se diseñaron reactores donde el valor de pH se verificó cada 24 horas y se tomaron alícuotas para controlar la cantidad de talio sorbida. Para estos experimentos cinéticos, se utilizó la misma concentración de sólidos que para los experimentos de adsorción y la concentración inicial de Tl(I) fue de 3 mg/L y el pH se ajustó

a 8. Las muestras se tomaron a diversos intervalos de tiempo. La suspensión restante se dejó continuar agitando hasta la próxima extracción, luego se repitió el ciclo, corrigiendo apropiadamente los retiros previos en cada paso.

La concentración de Tl y Mn en los filtrados obtenidos en ambos experimentos se midió mediante voltametría de redisolución anódica de pulso diferencial (Método AB074 [Metrohm, 1993]) usando un equipo Computrace 797 VA, Metrohm AG Ltd, Suiza.

La cantidad sorbida de Tl(I) en cada una de las birnesitas se calculó mediante la diferencia de las concentraciones inicial y final de Tl(I) usando la ecuación (3).

$$Q_t = \frac{C_o - C_t}{C_{\text{birnesita}}} \quad (3)$$

Donde  $C_o$  (mg/L) es la concentración inicial de Tl,  $C_t$  (mg/L) es la concentración de Tl en solución en el tiempo  $t$ , y  $C_{\text{birnesita}}$  (mg/L) es la concentración de birnesita agregada en los experimentos (12 mg/L). Todas las concentraciones de Tl sorbidas ( $Q_t$ ) se normalizaron por el contenido de Mn inicial total en la suspensión de birnesita correspondiente (usando los datos de la Tabla 21) y por lo tanto, siempre se informan como relaciones molares de Tl/Mn.

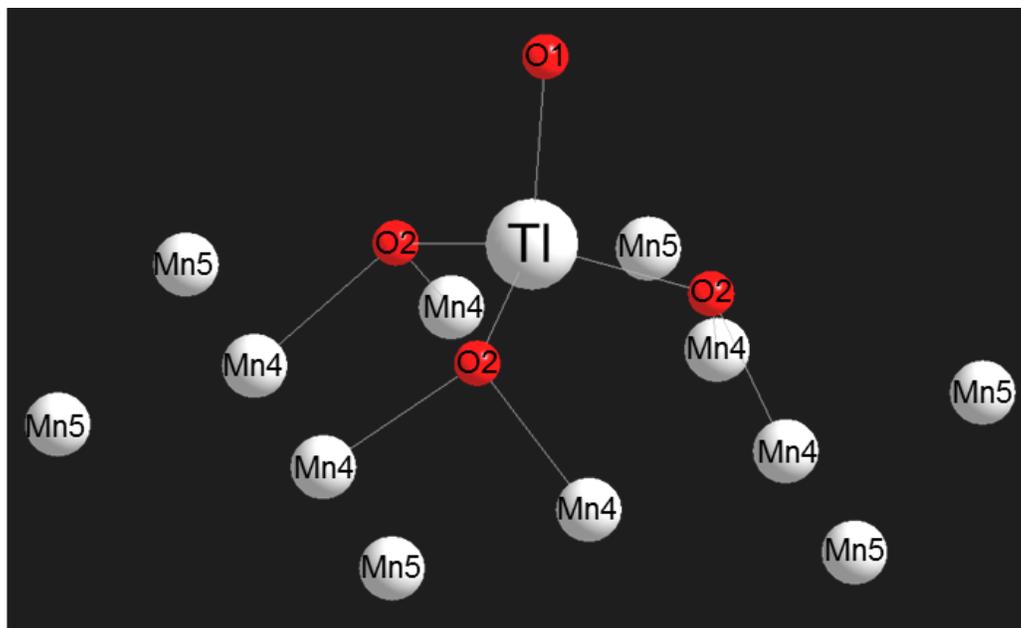
### **3.10 OBTENCIÓN DE DATOS EXAFS Y ANÁLISIS**

Los datos EXAFS de Tl  $L_3$ -edge se tomaron en Beamline 10.3.2 en Advanced Light Source (Marcus et al., 2004) en modo de fluorescencia usando un detector Canberra de 7 elementos UltraLeGe. La energía se calibró para ubicar el pico máximo del espectro XANES de  $Tl_2O_3$  a 12678 eV. Solamente se procesaron muestras de birnesita a pH 8 (birnesita ácida a 15% Tl/Mn de relación molar, y  $\delta$ - $MnO_2$  a 8, 11 y 14% Tl/Mn de relación molar) en tubos de centrifuga de plástico. Este procedimiento minimizó la exposición al Tl tóxico, y las paredes de los viales redujeron la cantidad de fondo de fluorescencia de  $MnK\alpha$  (5.9 keV) con respecto a la señal de Tl  $L\alpha$  (10.2 keV). Para el estándar  $Tl_2O_3$  utilizado para modelar la pequeña contribución de este óxido al EXAFS de las muestras de birnesita cargadas, ponemos una pequeña cantidad en cinta Kapton y colocamos el micro-haz en una partícula pequeña, para reducir el efecto conocido como "autoabsorción" o "sobreadundancia". Los datos se tomaron a 12640 eV, produciendo espectros EXAFS aceptables hasta  $12 \text{ \AA}^{-1}$ . La calidad del ruido de los espectros, medida midiendo un polinomio en el último cuarto de los datos y observando el RMS residual, fue equivalente a un contador de Poisson ideal con  $> 10^7$  recuentos/punto.

Los datos se redujeron utilizando el software personalizado disponible en la beamline y el EXAFS ajustado utilizando Artemis V0.8.014 (Newville, 2001; Ravel y Newville, 2005). La adaptación se realizó en el espacio  $q$  con ponderación  $k^3$  y una ventana en  $R$  de 1.2-6 Å, en un rango de datos de 2-12 Å<sup>-1</sup>, lo que lleva a un estimado de 30 puntos de datos independientes. La posible presencia de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> detectable se factorizó en el análisis ajustando el EXAFS ponderado en  $k^3$  de esta norma a 4 Å usando el modelo de Otto et al. (1993) y utilizando las rutas de dispersión resultantes, sin modificación, excepto por una amplitud. Por lo tanto, solo se utilizó un parámetro en la representación de una posible contribución de avicenita (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El resto de las señales se ajustaron a 5.6 Å de un modelo de Peacock y Moon (2012), más una contribución de una distancia extra Ti-Mn destinada a modelar posibles sitios de doble intercambio compartido (DES) como en la Fig. 3 de Kwon et al. (2010). Para las rutas especificadas por el modelo de Peacock y Moon (2012) seguimos la notación de su Fig. 1, una versión de la cual se incluye en este trabajo en la Fig.15. En este modelo, el Ti está coordinado tetraédricamente, sentado sobre un sitio vacante de Mn. El átomo de Ti tiene tres átomos vecinos de oxígeno en la capa de MnO<sub>2</sub> y uno por encima de Ti; estos sitios se denominan O2 y O1, respectivamente. Las distancias a estos sitios encontradas por Peacock y Moon (2012) difieren en 0.08 Å. Para las muestras de δ-MnO<sub>2</sub>, se intentó dejar flotar esa diferencia, pero dicho parámetro extra no se justificaba en términos de calidad de ajuste, por lo que se fijó en 0.08 Å permitiéndose un cambio común respecto al de Peacock y Moon (2012) a valores de 2.26 Å y 2.18 Å para Ti-O1 y Ti-O2, respectivamente. Los átomos de Mn más cercanos a Ti están dispuestos en un hexágono en el plano de la capa. Como el modelo tiene una simetría tridimensional no multiplicada por seis, estos átomos de Mn (etiquetados como Mn3 y Mn4) podrían tener dos distancias diferentes al Ti pero, para reducir el número de parámetros, se impuso una simetría de seis en este conjunto de átomos de modo que las distancias Ti-Mn3 y Ti-Mn4 están obligadas a ser iguales. Del mismo modo, el siguiente anillo de átomos de Mn también se consideró hexagonal. No se encontró ninguna ventaja al considerar cualquier ruta de dispersión múltiple, excepto aquellas que involucran átomos casi colineales de O2 y Mn6. La acción de enfoque del átomo de oxígeno intermedio hace prominente el pico en la transformada de Fourier a una distancia indicada de 5 Å. Los números de coordinación se mantuvieron fijos, con solo un parámetro S02 común, una fracción de óxido y una fracción DES permitida para variar. Los 11 parámetros libres son, por lo tanto, el S02 global, el E0 común, la distancia Ti-O del primer vecino, su desplazamiento relativo medio cuadrático (MSRD), las distancias Ti-Mn3, Ti-Mn4, las distancias Ti-Mn5, Ti-Mn6, el MSRD para los vecinos Mn, el MSRD para las rutas de dispersión múltiple, la cantidad de óxido, la distancia Ti-Mn asignada al sitio DES, y la cantidad de ese sitio DES, modelado como esta distancia Ti-Mn adicional.

Debido a la gran concentración de Ti en la muestra con la carga más alta, se aplicó una corrección de sobreabsorción simple a los datos normalizados posteriores al borde y restados antes de la conversión al espacio  $k$ . Dado que no se conocía previamente en qué medida aplicar esta corrección, se tuvo incertidumbre en la amplitud general de las oscilaciones EXAFS, lo que resultó en una disminución del S02 para todas las rutas en el ajuste a

una muestra dada. Por lo tanto, no existe un significado real para los valores absolutos de S02, solo sus relaciones y todos los números de coordinación son los especificados por los modelos.



**Fig. 15** Vista del cluster de Peacock y Moon (2012). La gran bola gris es el átomo de Tl. Las bolas rojas son oxígeno y las grises más pequeñas son Mn. El sitio Mn3 no se considera distinto de Mn4, del mismo modo, Mn6 se combina con Mn5.

## Capítulo 4

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

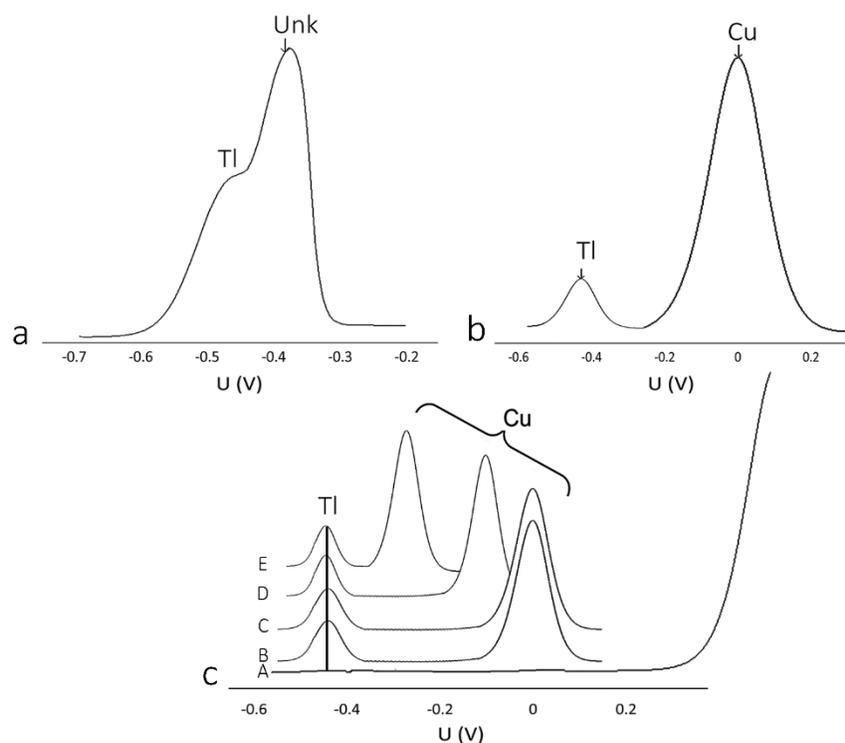
#### 4.1 DETERMINACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA DE Tl(I) EN PRESENCIA DE Pb(II) y Cu(II)

##### 4.1.1 Influencia de la presencia de Pb(II) y Cu(II) en la determinación de Tl(I), en ausencia de EDTA

El Pb(II) muestra un pico de reducción electroquímico (-0.38 V) próximo al del Tl(I) (-0.44 V), por lo tanto, interfieren entre sí, como se ilustra en la Fig. 16a para una concentración mil veces más alta de Pb(II). Debido a que los picos de ambas especies casi se superponen, el método etiqueta el pico a -0.38 V como "desconocido", y el pico de Tl(I) aparece como un hombro a -0.44 V. En el caso de Cu(II), su potencial de reducción se encuentra lejos del Tl(I) hacia potenciales más oxidantes (0.0 V) (Fig. 16b), que permite la determinación de altas concentraciones de Cu(II) sin interferir con la cuantificación de Tl(I).

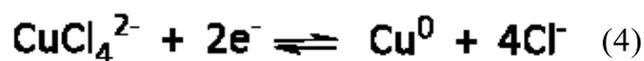
Se investigó el efecto de diferentes aniones electrolíticos sobre la complejación del Cu(II) y, por lo tanto, sobre el potencial de reducción de Cu(II), usando KCl, KNO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El pH del sistema se ajustó a 4.6 con NaOH 0.1 M para garantizar que la corriente de Tl(I) alcanzara su valor máximo y para hacer que los resultados fueran comparables a los que se usan en presencia del tampón de acetato utilizado más adelante. Los resultados se muestran en la secuencia de voltamperogramas en la Fig. 16c.

El pico de reducción de Tl(I) (10 µg/L) en presencia de Cu(II) (500 µg/L) no se alteró con KNO<sub>3</sub> 1 M como electrólito ya que el complejo Cu-nitrato es muy débil (Fig. 16c B). Lo mismo se observó con K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. 16c C) 3.3x10<sup>-3</sup> M a pH = 4 para simular la concentración de sulfato en un entorno minero típico con drenaje ácido de mina (Harris et al., 2003).



**Fig. 16** Influencia de la presencia de 10 mg/L de Pb(II) (a), y de 500  $\mu\text{g/L}$  de Cu(II) (b) (sin electrolitos), en presencia de diversos electrolitos (c), en la señal 10  $\mu\text{g/L}$  de Tl(I) en ausencia de EDTA a pH 4.6. A) Blanco de 10 mL de  $\text{KNO}_3$  1 M y  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $3.3 \times 10^{-3}$  M, B)  $\text{KNO}_3$  1 M, C)  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $3.3 \times 10^{-3}$  M (pH = 4), D)  $\text{KCl}$  0.6 M, E)  $\text{KCl}$  1 M. (Potencial de deposición -0.700 V, tiempo de deposición 60 s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud de pulso 0.050 V).

En el caso del  $\text{KCl}$ , la formación del complejo  $\text{CuCl}_4^{2-}$  es altamente favorable ( $\text{Log } K = 5.6$ ) (Ritchie, 2004). El potencial de reducción característico en un electrodo de Hg según los cálculos termodinámicos es  $E^0 = -0.05$  V (ecuación 4). La señal voltamperométrica del Cu(II) se desplaza progresivamente a potenciales más negativos a medida que aumenta la concentración de cloruro, a -0.120 V con  $\text{KCl}$  0.6 M (Fig. 16c D), y hasta -0.270 V con  $\text{KCl}$  1 M (Fig. 16c E).



De acuerdo con el cálculo del potencial de equilibrio ( $E_{\text{eq}}$ ) mostrado en la ecuación 5, su dependencia de la concentración de  $\text{Cl}^-$  es evidente, produciendo un cambio mayor en la señal de Cu(II) a medida que aumenta la concentración de dicho anión, incluso si el equilibrio electroquímico no se alcanza.

$$E_{eq} = E^0 + 0.059/2 \log ([CuCl_4^{2-}]/([Cl^-]^4)) \quad (5)$$

Por el contrario, la presencia de Cl<sup>-</sup> afecta muy poco a las señales de Tl(I) y Pb(II), ya que las constantes de formación correspondientes para sus complejos predominantes son mucho más pequeñas [TlCl (aq) Log K = 0.51, PbCl<sub>2</sub> (aq) Log K = 2.20, MINEQL (Schecher y McAvoy, 1992)]. Si la muestra no contiene cloruro, es preferible utilizar el tampón de acetato para alcanzar los picos de Cu(II) sin potencial alterado (0.00-0.05 V), minimizando su potencial de interferencia con la determinación de Tl(I).

#### 4.1.2 Influencia de la presencia de Pb(II) y Cu(II) en la determinación de Tl(I), en presencia de EDTA

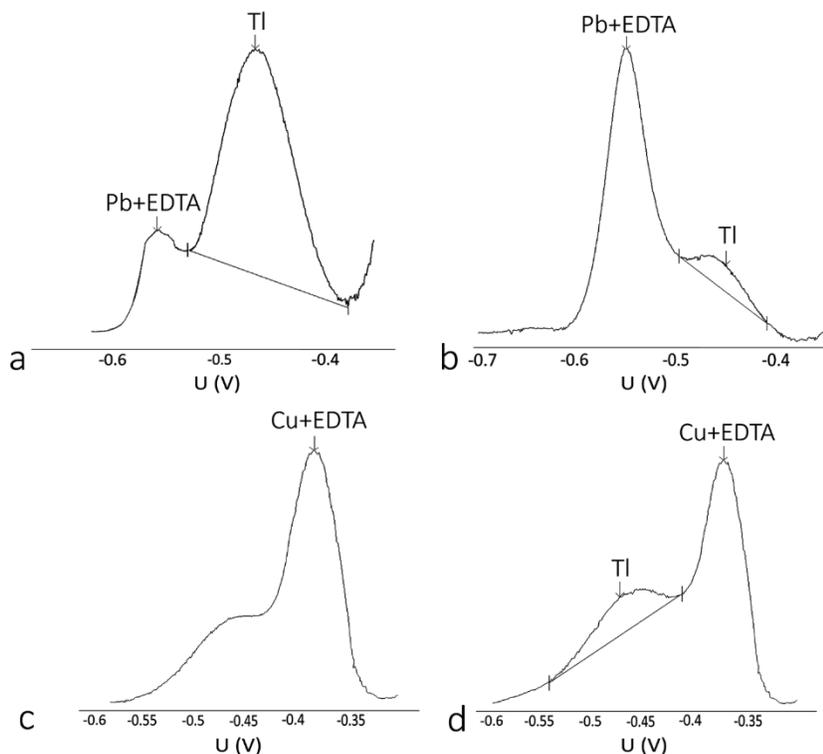
El EDTA es un ligando aniónico hexadentado y tetravalente que proporciona un efecto quelato que favorece la formación de un complejo soluble de Pb(II)-EDTA (Chulsung 1996), que incluso puede actuar sobre compuestos sólidos de Pb(II). Dadas las constantes de protonación del EDTA (Y<sup>4-</sup>), al pH de trabajo de 4.6, la especie predominante es la biprotonada (H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>), como se muestra en la ecuación 6 para su complejación con Pb<sup>2+</sup> (Log K = 9.46, Wanninen e Ingman, 1987).



El complejo Pb(II)-EDTA<sup>2-</sup> muestra un potencial de reducción en el intervalo de -0.5 V a -0.6 V frente al electrodo de referencia Ag/AgCl (Ngila et al., 2005) que es considerablemente más negativo que el de Tl(I), que a su vez no forma complejos con el EDTA, por lo que mantiene su pico en el mismo potencial (-0.44 V), eliminando efectivamente la interferencia de Pb(II) ilustrada en la sección anterior (Fig. 17a).

De la misma manera que se describió el cambio en la señal de Cu(II) en presencia de cloruro (ecuación 4), la concentración específica de EDTA añadida a la solución afecta el cambio en la señal de Pb(II), y para lograr el cambio más alto posible, se prefiere una concentración de EDTA alta (0.1 M). Sin embargo, a pesar del gran desplazamiento esperado, un exceso muy grande de Pb(II) eventualmente causará que la cola de la señal del complejo Pb(II)-EDTA invada la señal del Tl(I), impidiendo su separación adecuada (Fig. 17b). Desafortunadamente, la presencia de iones Cu(II), que también se complejan con EDTA (Log K = 10.23 (Wanninen e Ingman, 1987)), interfieren en la determinación de Tl(I) porque la señal analítica del Cu(II)-EDTA

cambia a potenciales más negativos y se acerca a la señal del Tl(I) (Fig. 17c). Esta interferencia no ocurre para concentraciones de Cu(II) suficientemente pequeñas (Fig. 17d).

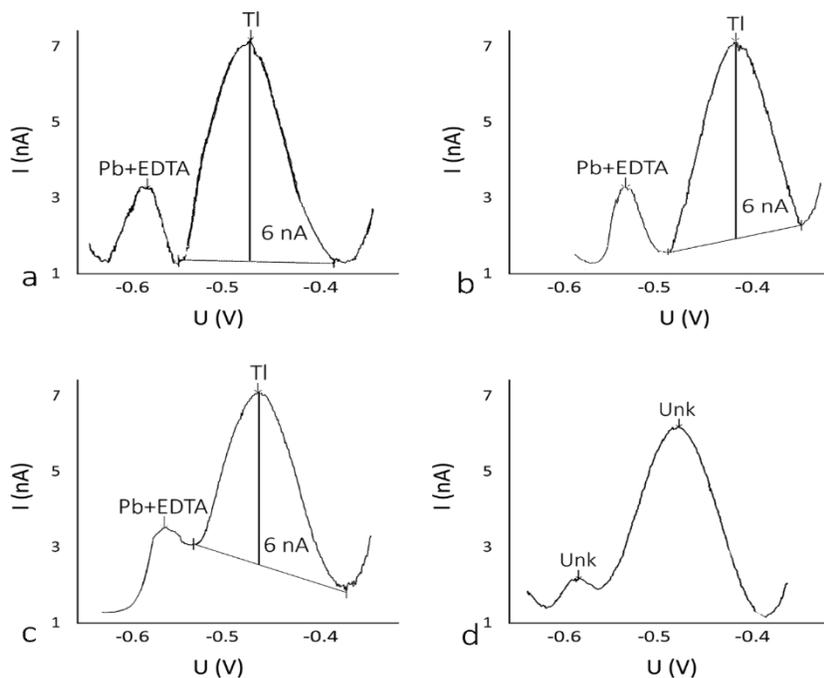


**Fig. 17** Influencia de la concentración de Pb(II): (a) 10 mg/L, (b) 20 mg/L; y Cu(II): (c) 5 mg/L, (d) 2 mg/L, en la señal de 10 µg/L Tl(I) en presencia de 0.1 M EDTA. Las escalas de señal de intensidad son arbitrarias y varían según los gráficos. pH = 4.6. (Potencial de deposición -0.700 V, tiempo de deposición 60 s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud de pulso 0.050 V).

#### 4.1.3 Influencia de la velocidad de barrido en la separación de las señales de Tl(I) y Pb(II)

Para tratar de separar tanto como sea posible la señal de Tl(I) de las de Pb(II) y Cu(II), la velocidad de barrido se varió manteniendo constante la amplitud de pulso a 0.050 V (Dhaneswar y Zarparkar 1980, Metrohm 1993, Lukaszewski et al., 2003). Una amplitud de pulso menor produjo demasiado ruido y amplitudes más altas generaron intensidades de corriente más altas (Fig. 18d) pero también una pérdida de resolución. Por lo tanto, se consideró un valor amplitud de pulso de 0.050 V adecuado tal y como propone el método Metrohm, la (Bond 1980).

En la Fig. 18 se muestran los voltamperogramas obtenidos a tres velocidades de barrido diferentes. A 5 mV/s (Fig. 18a), la señal del complejo Pb(II)-EDTA se separa bien, alcanzando valores de fondo antes de que aparezca la señal del Tl(I), pero se produce un ensanchamiento asimétrico y aumenta el ruido de la señal del Tl(I). A 10 mV/s (Fig. 18b), las señales se separan aún mejor con picos más estrechos y el ruido disminuye. Por último, a 20 mV/s (Fig. 18c), las señales no se separan completamente. A esta velocidad, pero incrementando la amplitud del pulso por encima de 0.07 V (Fig. 18d), las señales se ensanchan aún más, haciéndolas no identificables por el programa. Por lo tanto, la velocidad óptima elegida fue de 10 mV/s, es decir, la mitad de la recomendada por el método estándar (Dhaneswar y Zarparkar 1980, Metrohm 1993, Lukaszewski et al., 2003).

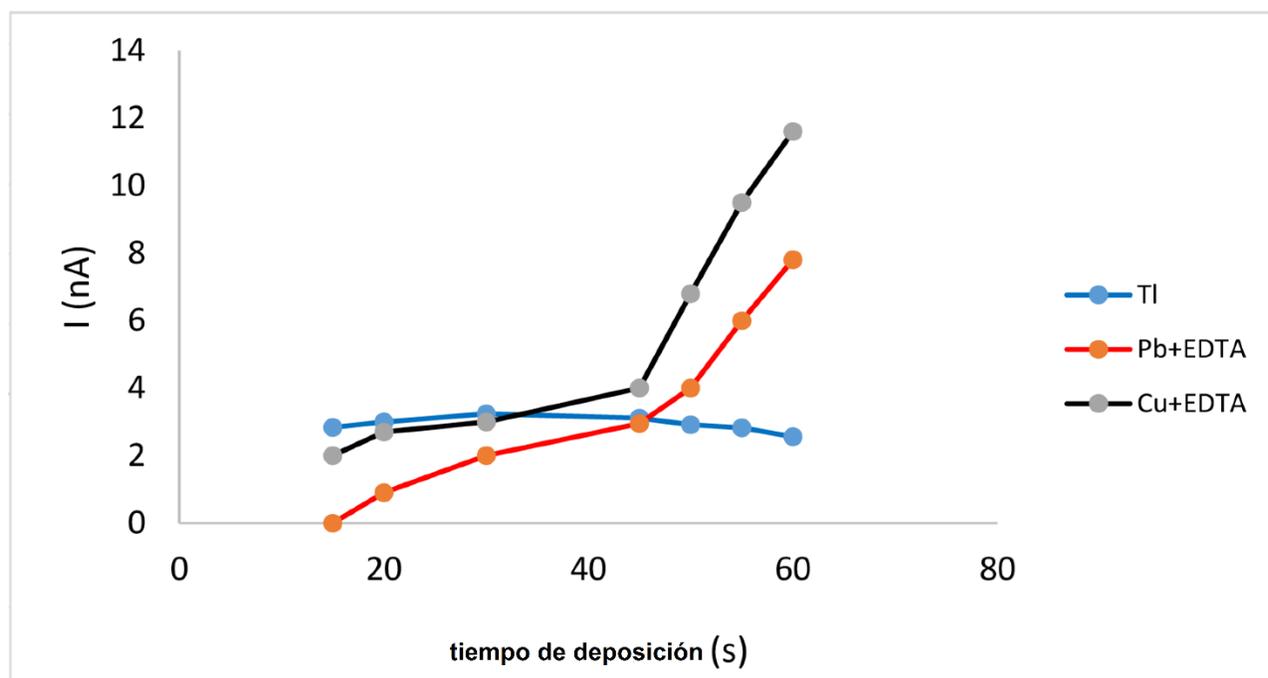


**Fig. 18** Efecto de la velocidad de barrido en la separación de las señales de Pb(II)-EDTA y Tl(I), 10  $\mu\text{g/L}$  Tl(I) + 10 mg/L Pb(II) a 0.05 V de amplitud de pulso: (a)  $v = 5$  mV/s, (b)  $v = 10$  mV/s, (c)  $v = 20$  mV/s, (d)  $v = 20$  mV/s (amplitud de pulso de 0.07 V). (Potencial de deposición -0.700 V, tiempo de deposición 60 s, amplitud de pulso 0.050 V en todas, excepto 0.07 V en d).

#### 4.1.4 Influencia del tiempo y el potencial de deposición en la señal de Tl(I) en presencia de Pb(II) y Cu(II)

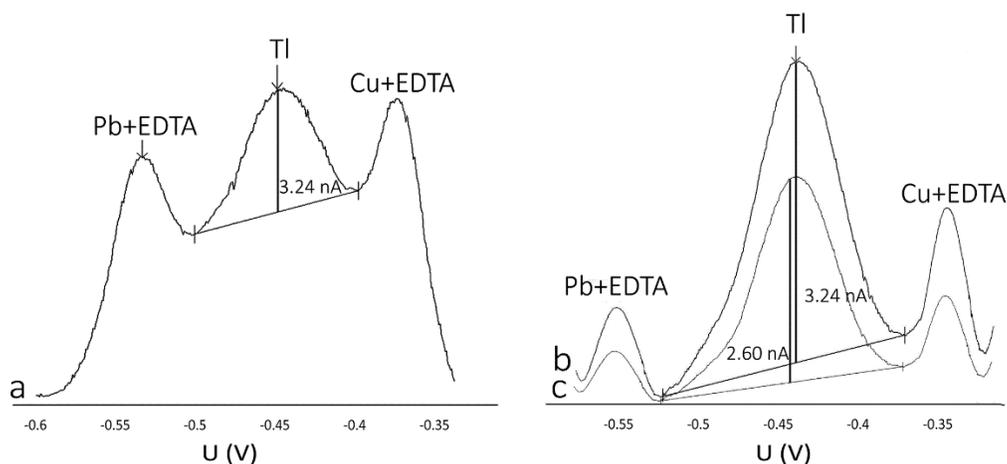
Uno de los parámetros instrumentales que pueden aumentar la sensibilidad de un método voltamperométrico es el tiempo de deposición. En condiciones normales, la magnitud de la señal electroquímica tiende a ser directamente proporcional a este tiempo. En general, los tiempos de deposición recomendados no deben exceder los mínimos requeridos para obtener picos bien definidos y fácilmente medibles, a fin de mantener tiempos de análisis cortos.

Se investigaron los tiempos de deposición de 15 a 60 s con un potencial de deposición de -0.700 V (Metrohm 1993) (adaptado de Dhaneswar y Zarparkar 1980) (Fig. 19). Este estudio reveló que la señal del pico para cada metal aumentó al aumentar el tiempo de deposición de 15 a 30 s, alcanzando una corriente máxima en el pico de Tl(I) de 3.24 nA a 30 s. Sin embargo, a 15 s de deposición la señal del Pb(II)-EDTA es cero y se obtiene la mayor diferencia en señales siendo la del Tl(I) la más grande. Lamentablemente, la señal del Tl(I) es muy ruidosa en este tiempo de deposición bajo, por lo que se elige un tiempo de deposición de 30 s como el óptimo, dado también que se alcanza un pico máximo de Tl(I). Con tiempos superiores a 30 s los valores de la corriente de pico aumentaron para Cu(II)-EDTA por encima de los de Tl(I) y lo mismo ocurrió para la corriente de pico de Pb(II)-EDTA por encima de ca. 45 s. Por encima de 30 s, también disminuyó el valor absoluto del pico de Tl(I), posiblemente a partir de la saturación del metal en la superficie del electrodo (Inam et al., 1999). Por lo tanto, se seleccionaron 30 s como el tiempo de deposición óptimo para minimizar las interferencias simultáneas de Cu(II)-EDTA y Pb(II)-EDTA. Los valores de las corrientes máximas se tomaron con los potenciales de reducción correspondientes para cada sistema, es decir, -0.44 V, -0.55 V y -0.30 a -0.35 V, para Tl(I), Pb(II)-EDTA y Cu(II)-EDTA, respectivamente.



**Fig. 19** Efecto del tiempo de deposición en las amplitudes de corriente de pico de 10  $\mu\text{g/L}$  Tl(I) + 20 mg/L Pb(II) + 3 mg/L de Cu(II) y 0.1 M de EDTA, pH 4.6.(Potencial de deposición -0.700 V, velocidad de barrido 10 mV/s, amplitud de pulso 0.050 V).

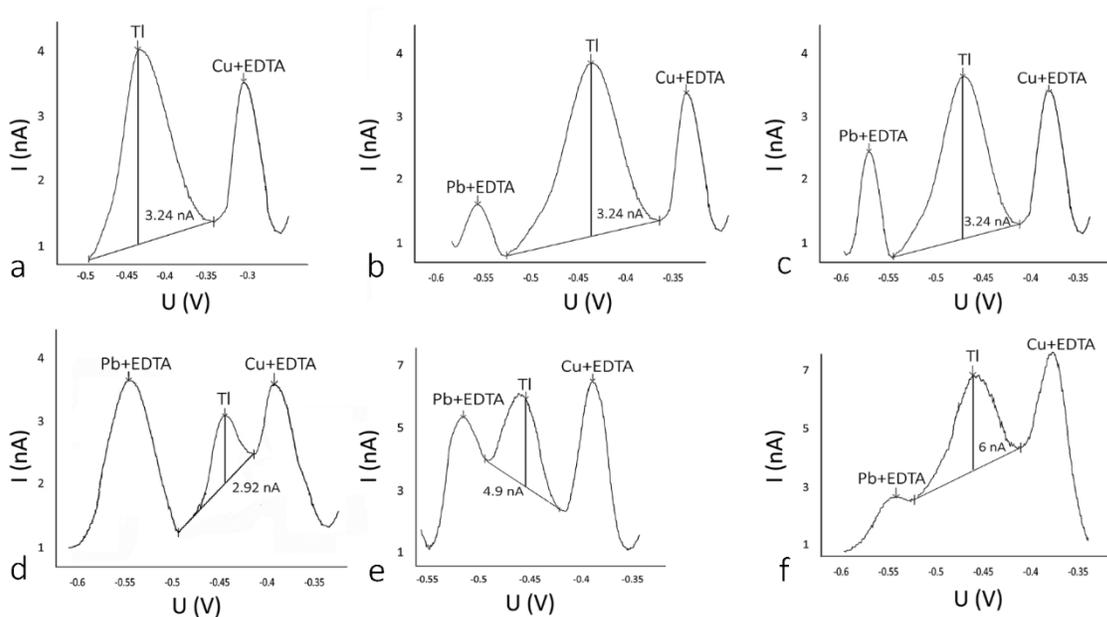
Los potenciales de deposición se evaluaron entre -0.700 V y -0.500 V, con un tiempo de deposición de 30 s. Entre -0.700 V y -0.600 V se obtuvieron señales adecuadas para las tres especies: Tl(I) ( $i = 3.24$  nA), Pb(II) + EDTA y Cu(II) + EDTA (Fig. 20a). Sin embargo, al aumentar ligeramente el potencial a -0.550 V, las señales del Pb(II)-EDTA y Cu(II)-EDTA se redujeron, especialmente la primera, con respecto a la señal de Tl(I) (Fig. 20b). Aumentando aún más la señal a -0.500 V disminuyó la corriente máxima de Tl(I) a 2.60 nA (Fig. 20c). Por lo tanto, el potencial óptimo que se consideró fue -0.550 V.



**Fig. 20** Efecto del potencial de deposición en la corriente de pico de Tl(I), para 10  $\mu\text{g/L}$  Tl(I) + 10 mg/L Pb(II) + 2 mg/L Cu(II) y 0.1 M de EDTA, a) de -0.700 V a -0.600 V, b) -0.550 V y c) -0.500 V. (Tiempo de deposición 30 s, velocidad de barrido 10 mV/s, amplitud de pulso 0.050 V. Las escalas de intensidad son arbitrarias).

#### 4.1.5 Rendimiento del método optimizado

Una vez elegidos los parámetros optimizados, se investigaron las concentraciones máximas de Pb(II) y Cu(II) que permiten la cuantificación de Tl(I) por DPASV sin perder resolución (Fig. 21). Para este propósito, se usó como referencia la concentración de Tl(I) de 10  $\mu\text{g/L}$  que genera una corriente máxima de 3.24 nA. Una concentración de Pb(II) de 2 mg/L + EDTA no produjo una señal notable (Fig. 21a), mientras que la misma concentración de Cu(II) produjo una señal de amplitud similar a la de Tl(I). La detección de Pb(II) se alcanzó a una concentración más cercana a 10 mg/L (Fig. 21b), obviamente aumentando progresivamente a medida que se elevaba su concentración (Fig. 21b-d). Para una concentración de 25 mg/L de Pb(II) y 5 mg/L de Cu(II), la corriente máxima de Tl(I) disminuyó en un 10% (Fig. 21d) y basándose en la práctica común del análisis de rutina se decidió considerar una variación del 10% como la disminución máxima aceptable en la amplitud máxima. Por lo tanto, estos dos metales se definieron como interferencias de la señal Tl(I) bajo las condiciones del método DPASV optimizado a una concentración de Pb(II) 2000 veces mayor, y una concentración de Cu(II) 400 veces mayor que la de Tl(I), con la concentración de EDTA elegida de 0.1 M.



**Fig. 21** Influencia de las concentraciones de Pb(II) y Cu(II) en la señal de 10 µg/L Tl(I) en presencia de EDTA 0.1 M , con un tiempo de deposición de 30 s, potencial de deposición de -0.550 V, velocidad de barrido de 10 mV/s y una amplitud de pulso de 0.050 V. a) 2 mg/L Pb(II) + 2 mg/L Cu(II) , b) 10 mg/L de Pb(II) + 3 mg/L de Cu(II), c) 20 mg/L de Pb(II) + 4 mg/L de Cu(II), d) 25 mg/L de Pb(II) + 5 mg/L de Cu(II); e) 20 mg/L de Pb (II) + 4 mg/L de Cu(II) velocidad de barrido 20 mV/s, f) 10 mg/L de Pb(II) + 1 mg/L de Cu(II), tiempo de deposición de 60 s, potencial de deposición de -0.700 V, velocidad de barrido de 20 mV/s y una amplitud de pulso de 0.050 V.

La Fig. 21e muestra el voltamperograma correspondiente obtenido para el método optimizado pero manteniendo la velocidad de barrido del método original a 20 mV/s. Se observa que la señal del Tl(I) no se separa óptimamente de las de Pb(II) y Cu(II) (es decir, no alcanzan niveles de fondo entre ellas), como ocurre a una velocidad de barrido de 10 mV/s .

En el método estándar AB074 Metrohm (Metrohm 1993) (Dhaneswar y Zarparkar 1980, Lukaszewski et al., 2003), estas concentraciones límite son 1000 veces (para el Pb) y 100 veces (para el Cu) mayores. La Fig. 21f muestra el voltamperograma correspondiente obtenido con este método, que muestra adicionalmente una resolución de pico mucho más baja, especialmente entre las señales de Pb(II) y Tl(I), en comparación con los parámetros optimizados (Fig. 21c y d), y variando entre gráficos.

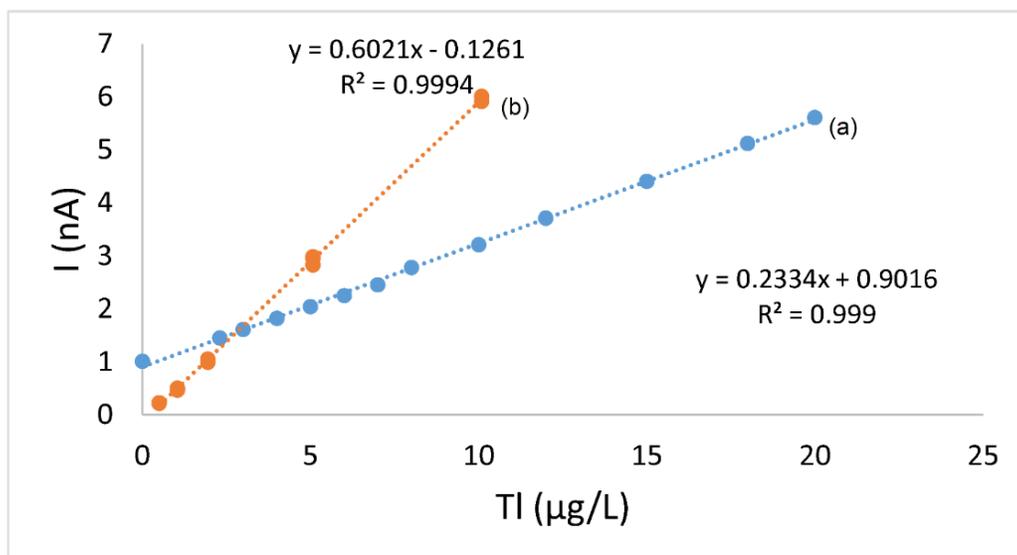
## 4.1.6 Rendimiento del método optimizado en presencia de Pb(II) y Cu(II)

### 4.1.6.1 Límite de detección, límite de cuantificación y sensibilidad

La curva de calibración para Tl(I) se muestra en la Fig. 22a para el rango de concentración de 2.3 a 20 µg/L con el método optimizado. La ecuación lineal correspondiente obtenida fue: Corriente máxima (nA) = 0.2334 x [Tl(I)] (µg/L) + 0.9016, y el coeficiente de correlación  $r^2$  fue 0.999. Los límites de detección y cuantificación (LD y LQ) fueron 2 y 7 µg/L, respectivamente, y se determinaron como la concentración de Tl(I) que proporciona una señal igual a tres veces y diez veces la desviación estándar (ruido) del blanco (0.157 nA), respectivamente a través del criterio de IUPAC (1995) desde la relación matemática:  $LD = 3 * S/m$  y  $LQ = 10 * S/m$  donde S es la desviación estándar para 10 blancos y m es la sensibilidad que corresponde a la constante de proporcionalidad entre la señal y la concentración.

La curva de calibración de Tl(I) para las condiciones del método original (AB074 Metrohm, Dhaneswar y Zarparkar 1980, Lukaszewski et al., 2003) se muestra en la Fig. 22b para 1 000 veces mayor Pb(II) y 100 veces más Cu(II). Es claramente una curva más sensible con una pendiente más alta (0.602), que disminuye el LD y LQ del Tl(I) ca diez veces.

Sin embargo, el sacrificio en el límite de detección mostrado por el método optimizado permite un aumento en la relación Pb(II)/Tl(I) del doble del valor del método original y de Cu(II)/Tl(I) de cuatro veces del valor del método original. La disminución en la sensibilidad del método optimizado se debe básicamente a una disminución en la velocidad de barrido a la mitad del valor del método estándar. Esta disminución es necesaria para permitir una mejor separación entre las tres señales (Fig. 21 a, b, c) y, por lo tanto, para aumentar los límites de concentración de ambos interferentes. Si se deseara una detección más baja de Tl(I), la velocidad de barrido podría aumentarse hasta el valor original de 20 mV/s, pero el analista debería ser consciente de que la separación de la señal se sacrificaría en este caso (Fig. 21e).



**Fig. 22** Curva de calibración de Tl(I) determinada por DPASV en presencia de EDTA 0.1 M (a) en condiciones optimizadas, concentraciones de Pb(II) 2 000 veces superiores, y 400 veces de Cu(II): potencial de deposición de -0.550 V, tiempo de deposición 30 s, velocidad de barrido 10 mV/s, amplitud de pulso 0.050 V; y b) en las condiciones del método AB074 original (Metrohm 1993) (adaptado de Dhaneswar y Zarparkar, 1980) para concentraciones de Pb(II) 1 000 veces superiores y concentraciones de Cu(II) 100 veces superiores: (Potencial de deposición -0.700 V, tiempo de deposición 60 s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud de pulso 0.050 V).

#### 4.1.6.2 Precisión y exactitud

La exactitud del método se verifica mediante el análisis de un material de referencia certificado, o al comparar los resultados con los obtenidos por otro método confiable en la misma muestra, si ninguno de estos procedimientos es posible, las pruebas de recuperación se utilizan para proporcionar evidencia sobre la validez de los resultados. En este trabajo, el método de adición/recuperación se usó para evaluar la exactitud calculando el porcentaje de recuperación (% R) usando la ecuación 7:

$$\%R = \frac{C_F - C_U}{C_A} * 100 \quad (7)$$

Donde  $C_F$  es la concentración de analito medida en la muestra fortificada;  $C_U$  es la concentración de analito medida en la muestra sin fortificación;  $C_A$  es la concentración del analito agregado.

La precisión es el nivel de acuerdo entre los resultados obtenidos cuando aplicamos el mismo método analítico varias veces a la misma muestra. Cuanto menor sea el grado de acuerdo, menor será la precisión, y esto es indicativo de los errores aleatorios del método, que hacen que el resultado se desvíe del valor medio. Por el contrario, cuanto mayor es el grado de acuerdo entre los resultados, mayor es la precisión del método analítico, lo que indica que el método no presenta errores aleatorios o que estos errores son aceptables.

La precisión se calcula como la desviación estándar absoluta (S), o como el coeficiente de variación (CV), que es el porcentaje de S con respecto al promedio ( $\bar{X}$ ).

La Tabla 13 muestra los resultados del análisis de precisión y exactitud del método en estudio.

**Tabla 13** Resultados del análisis de precisión y exactitud del método de estudio.\*

Muestra	Concentración inicial de la muestra			Concentración del patrón agregado			Porcentaje de recuperación (%)	Coeficiente de variación (CV; %)
	Tl( $\mu\text{g/L}$ )	Pb(mg/L)	Cu(mg/L)	Tl( $\mu\text{g/L}$ )	Pb(mg/L)	Cu(mg/L)		
1	10	20	4	0.5	1	0.2	104	0.9
2	10	20	4	2.5	5	1	99	2.62
3	10	20	4	9	18	3.6	99.4	1.31
Global recuperación (%) = 100.8								
Global CV (%) = 1.69								

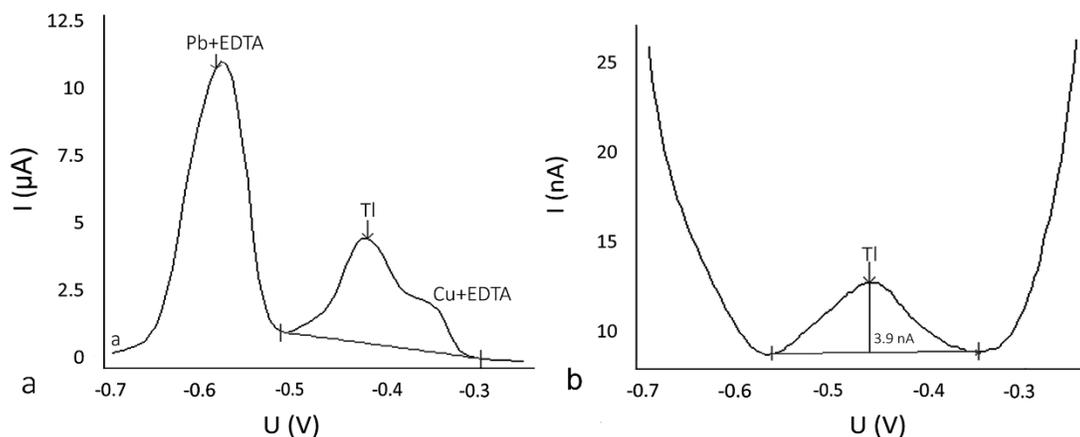
\*Los valores expresados son el promedio de ocho mediciones independientes

La recuperación media alcanzada (100.8%) indica que el método propuesto muestra la exactitud requerida para ser considerada apropiada para las determinaciones de talio (el 0.8% calculado adicional se debe a un error experimental). Por otro lado, la repetibilidad en los valores de concentración de Tl en los análisis, con valores bajos de coeficientes de variación, indica que el método es preciso.

#### 4.1.7 Aplicación del método optimizado a muestras reales

Para evaluar mejor la viabilidad y la practicidad del método optimizado, se aplicó a los lixiviados obtenidos con la extracción con ácido acético de las muestras de SLP teniendo en cuenta el mecanismo de extracción secuencial de la Fig. 13.

Los resultados experimentales aparecen en la Fig. 23 tomando la muestra SLP06 como ejemplo, seleccionada por sus mayores contenidos de Tl, Pb y Cu totales de todas las muestras investigadas, según los análisis realizados por Ruiz-García (2017).



**Fig. 23** Voltamperogramas obtenidos para la muestra real SLP06 después de extraer con ácido acético según el método de extracción secuencial BCR, utilizando a) el método original Metrohm AB074 (adaptado de Dhaneswar y Zarparkar, 1980); y b) el método optimizado de este trabajo.

La Fig. 23a muestra la incapacidad del método original para separar adecuadamente los picos de Tl(I), Pb(II)+EDTA y Cu(II)+EDTA. Esto se debe principalmente a que las concentraciones de Pb(II) y Cu(II) extraídas en la muestra exceden los límites permitidos por el método original de Metrohm AB074 (adaptado de Dhaneswar y Zarparkar, 1980). Al aplicar el método optimizado (Fig. 23b), la clara definición del pico de Tl(I), separada de los picos de Pb(II) y Cu(II), se hace evidente. Por lo tanto, la cuantificación de Tl utilizando el método optimizado desarrollado aquí es factible y altamente confiable para muestras con estas características. La Tabla 14 tabula las concentraciones de talio en mg/kg obtenidas en cada una de las muestras por DPASV. Los resultados indican que el método optimizado propuesto tiene posibles aplicaciones prácticas para la determinación de Tl(I) en presencia de Pb y Cu en muestras reales de suelo.

**Tabla 14** Resultados de la determinación de Tl(I) en muestras de suelos sometidas a extracciones con ácido acético según el método BCR.

---

<b>Muestra</b>	<b>Concentración determinada por DPASV (mg/kg) media <math>\pm</math> desviación estándar (n=3)</b>
<b>SLP01</b>	0.065 $\pm$ 0.0006
<b>SLP02</b>	0.28 $\pm$ 0.015
<b>SLP03</b>	0.05 $\pm$ 0.05
<b>SLP 04</b>	0.18 $\pm$ 0.2
<b>SLP 05</b>	0.05 $\pm$ 0.06
<b>SLP 06</b>	1.18 $\pm$ 0.04
<b>SLP 07</b>	0.22 $\pm$ 0.005
<b>SLP 08</b>	0.89 $\pm$ 0.21
<b>SLP09</b>	3.2 $\pm$ 0.07

---

## **4.2 FRACCIONAMIENTO Y MOVILIDAD DE TALIO EN SUELOS Y RESIDUOS MINEROS-METALÚRGICOS**

### **4.2.1 Análisis físico-químico**

La Tabla 15 reúne los resultados de pH y conductividad eléctrica (1:5 suelo: agua [peso/volumen]) para las muestras analizadas.

**Tabla 15** pH y conductividad eléctrica de las muestras estudiadas.

Muestras	pH	Conductividad eléctrica (μS/cm)	Muestras	pH	Conductividad eléctrica (μS/cm)	Muestras	pH	Conductividad eléctrica (μS/cm)
SLP01	6.81	710	TJ04	8.57	2650	TXP6a	6.50	600
SLP02	4.82	1.00	TJ03	8.05	2480	TXP6b	6.50	627
SLP03	5.73	310	TJ02	8.31	2330	TXP6c	6.60	523
SLP04	5.31	1700	TJ01	7.95	1160	TXSC1	6.10	138
SLP05	6.6	290	TXP1a	6.20	119	TXSC2	6.40	78.4
SLP06	10.1	20000	TXP1b	6.30	83.1	TXSF1	6.60	46.4
SLP07	6.22	2.40	TXP1c	6.70	114	TXSF2	6.62	62.6
SLP08	6.81	200	TXP2a	6.90	61.3	RT-2M	2.14	2620
SLP09	6.01	5.4	TXP2b	6.70	88.3	RT-3R	2.29	1566
14 COL	6.50	59.0	TXP2c	6.80	162	RT-4B	3.24	293
15 COL	7.32	31.9	TXP3a	7.00	156	RT-5S	2.71	605
17cCOL	8.31	86.0	TXP3b	6.50	965	RT-16P	2.77	657
18COL	8.63	75.5	TXP3c	4.40	1.90x10 <sup>3</sup>	LD1	2.62	5670
19COL	8.81	67.1	TXP4a	7.00	145	LD2	7.67	4050
TJ11	7.93	2120	TXP4b	4.70	317	LD3	3.42	4810
TJ10	7.82	2260	TXP4c	5.40	1.13x10 <sup>3</sup>	LD4	2.46	5550
TJ09	8.55	3500	TXP5a	6.30	834	LD6	7.17	2000
TJ08	8.39	2490	TXP5b	6.30	988	LD7	8.64	164.3
TJ07	8.63	2910	TXP5c	6.40	911	LD9	8.16	943
TJ06	8.27	2660						
TJ05	7.90	2600						

San Luis Potosí (SLP), La Colorada (COL), El Tecolote (TJ) y Taxco (TX) en México; y Riotinto (RT) y Lodares (LD), en España

Como se observa en la Tabla 15, las muestras obtenidas en los sitios mineros en México presentan valores de pH son mayores (4.82 a 8.63) a los que se podría esperar debido al drenaje ácido de mina (Yan et al., 2005). Lo mismo se obtiene en las muestras del área metalúrgica de "San Luis Potosí". En el caso de los suelos del área de "La Colorada", estos valores de pH varían de neutros a ligeramente básicos, debido a la presencia de carbonatos (Tabla 15) que pueden conducir a una baja movilidad de Tl. En los suelos de "San Luis Potosí", se encontraron valores de pH variables entre 4.82 y 10.1. La muestra SLP06 mostró un alto valor de pH (= 10.1), sugiriendo la contaminación por residuos alcalinos. Las muestras del perfil de jales del "El Tecolote" arrojaron un valor medio de pH moderadamente alcalino de 8.21 (Tabla 15), lo que indica la presencia de minerales neutralizantes de carbonatos, yeso y/o aluminosilicatos primarios.

Las muestras de Taxco (TX) arrojaron un pH promedio de  $6.40 \pm 0.66$  ( $n = 22$ ) considerando los suelos y los jales conjuntamente. Los valores de pH más altos se encontraron en TXP3a y TXP4a con un valor de 7.00 para ambos. El valor más bajo se registró para TXP3c con un pH de 4.40, lo que sugiere cierta formación de drenaje ácido de mina (DAM).

Por el contrario, las muestras de Riotinto tienen valores de pH bajos que oscilan entre 2.14 y 3.24. La acidez de estas muestras es muy común en los depósitos de sulfuros polimetálicos que generan un drenaje ácido de la mina pero no contienen minerales neutralizantes. La lixiviación de soluciones ácidas favorece los procesos de disolución y corrosión incluso de las fases minerales más resistentes, como el cuarzo, que incluso puede dar lugar a nanopartículas de sílice.

Las muestras de Lodaes presentan valores de pH variables que van desde muy ácidos en el caso de las muestras LD1 y LD4 a ligeramente alcalinas en las muestras LD2, LD7 y LD9, estas últimas debido a la influencia de la roca dolomítica que domina la estratigrafía de la zona.

La alta conductividad eléctrica en las áreas de Riotinto y Lodaes indica un alto contenido de sulfatos, como el yeso, identificado por DRX (Tabla 16). Los valores de conductividad eléctrica en San Luis Potosí son relativamente más bajos que los de estas últimas áreas, pero más altos que los de La Colorada (COL), El Tecolote (TJ) y Taxco (TX). La muestra SLP06 tiene uno de los mayores valores de conductividad eléctrica y pH, lo que sugiere una alta proporción de contaminación por residuos alcalinos solubles.

#### ***4.2.2 Caracterización mineralógica***

Los resultados derivados del análisis de difracción de rayos X se muestran en la Tabla 16. En la Tabla 16a se muestran solo los minerales identificados en la zona de SLP y TX y en la Tabla 16b el resto de las zonas analizadas.

**Tabla 16** Composición mineralógica de las muestras (basada en el análisis semicuantitativo de DRX) de SLP y TX (a), de COL, TJ, RT y LD (b).

Muestra	Fases minerales identificadas y análisis semicuantitativo																
	Ars	Ang	Cal	Dol	Fsp	Gth	Gp	Hem	Jrs	Mca	Mim	Pl	Px	Py	Qz	Smi	Zeo
SLP01	I	+			++++	+		+		+		++++			++++		
SLP02	++	I			++++	I		+		+		++++			++++		
SLP03	+	+			++++	+		I	++	+		+++			++++		
SLP04	I	++			++++	+		+		+		++++		+	++++		
SLP05		+	+		++++	+		+		+++		+++			++++		
SLP06	+++	++	++		+++	I		+		+		++++		+	++++		
SLP07	++	+			++++	+		I	+	+		++++			++++		
SLP08	+	+	++		++++	+		+				++++		+	++++		
SLP09	+++++	+++			I	+	+++	+				++++			++++		+++++
TXP1a		+	+++	++	++++	+			++		+				++++	++	
TXP1b		+	+++	+++	+++	+			++		+				++++	++	
TXP1c			++++	++	+++	+			++		+				++++	++	
TXP2a			++++	++	++++	+	++		++		I				++++	++	
TXP2b		+	++++	++	++++	+	I		++		+				++++	++	
TXP2c			++++	++	++++	+	I		++		+				++++	++	
TXP3a			++++		I		I		I	+++		+++		I	++++		
TXP3b			I		++		++++		++	+		I		+	++++		
TXP3c		I	I		++		++++		+	+		I		+	++++		
TXP4a		I	+++		I		++		I	++++		+++			++++		
TXP4b			I		+++		I		++	++					+++++		
TXP4c			+		++		++		I	++					+++++		
TXP5a			++++				+			++	I		+++	+	++++		
TXP5b			++++				+			++	I		+++	+	++++		
TXP5c			++++				I			++	++		+++	++	++++		
TXP6a			+++				+			++			+++	+++	++++		
TXP6b			++++				I			++			+++	+++	++++		
TXP6c			++++				I			++			+++	+++	++++		
TXSC1		+	++	++									++		+++++		
TXSC2		+	+							++			++		+++++		
TXSF1		+			++++		I		++	++					++++		
TXSF2		+			++++		+		+	++					++++		

**Tabla 16** Composición mineralógica de las muestras (basada en el análisis semicuantitativo de DRX) de COL, TJ, RT y LD (b).

Muestra	Fases minerales identificadas y análisis semicuantitativo																
	Ars	Cal	Coq	Dol	Fsp	Gth	Gp	Hem	Ill	Jrs	Kln	Mca	Pl	Px	Py	Qz	Zeo
14 COL		++	I		+++	+		+	++++		+	I	+++		+	++++	
15 COL		++	I		++	I		+	+++		+		++++			++++	
17cCOL		++	I		++	+		+	I		+	I	+++		I	+++++	
18 COL		++	++		+++	+		I	++		+++		+++			++++	
19 COL		+++	++		+++	I		+	I		+++	++	++++			++	
TJ11-TJ01		++				++	++++	+	I					++++	+	++++	
RT-2M								+++++		++++						+	
RT-3R								++++		+++		+				+++++	
RT-4B								+++		++++				I		+++++	
RT-5S								+		+++		+				+++++	
RT-16P															+++++	++++	
LD1				+	I		+++++			++					++++	++	
LD2				+++++			++								+	++	
LD3				++			+++++			++++					++	++	
LD4					I		+++++								++++	++	
LD6				+++++	+++		I					I			+	++	
LD7		+		+++++	++											++	
LD9		+++		+++++	+++							I				++	

I: trazas

Ars: Arsenolita ( $As_2O_3$ ); Ang: Anglesita ( $PbSO_4$ ); Cal: calcita ( $Ca(CO_3)_2$ ); Dol: Dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ); Coq: coquimbita ( $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ); Fsp: feldespato ( $KAlSi_3O_8$  (ortoclasa) –  $NaAlSi_3O_8$  (Albita) –  $CaAl_2Si_2O_8$ ); Gth: goethita [ $FeO(OH)$ ]; Gp: Yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ); Hem: hematita ( $Fe_2O_3$ ); Jrs: jarosita ( $KFe_3^{+3}(OH)_6(SO_4)_2$ ); Kln: caolinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ); Mca: Mica ( $Al Si_3O_{10}Al_2 (Mg,Fe)_3(OH)_2K$ ); Mim: Mimetita ( $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ ); Po: pirrotita; Py: pirita ( $FeS_2$ ); Pl: plagioclasa [ $(Na,Ca)(Si,Al)_3O_8$ ]; Px: Piroxeno ( $MgCaSi_2O_6$ ); Qz: cuarzo ( $SiO_2$ ); Smi: Smithsonita ( $ZnCO_3$ ); Zeo: Zeolita ( $(Ca,Na)_2-3Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$ ). Para discriminar entre illita y mica, los picos que aparecen en aproximadamente  $10 \text{ \AA}$  se analizaron y se asignaron a mica cuando son angostos, y a illita cuando son anchos.

En SLP, la composición mineralógica es muy variable. Existen componentes principales en la mayoría de las muestras de minerales primarios, como cuarzo, feldespato y plagioclasa, y minerales secundarios en cantidades menores de óxido de hierro, como hematita y goetita en las muestras SLP01, SLP02 y SLP08. En las muestras SLP03, SLP04 y SLP07 destaca la presencia de mica y minerales secundarios tales como yeso, jarosita y caolinita como componentes menores.

En TX, la composición mineralógica es bastante similar en todos los perfiles incluyendo minerales primarios de hierro como la pirita. Además, hay cuarzo y piroxeno de tipo diópsido. Como minerales secundarios contienen yeso y calcita. Por un lado, la presencia de yeso es una señal de cierto grado de oxidación, pero la presencia de calcita remanente asegura la neutralización de los protones formados durante la oxidación del sulfuro, lo que a su vez ralentiza el proceso oxidativo. El análisis semicuantitativo también muestra altos contenidos de minerales de las micas, de feldespatos potásicos así como óxidos de hierro cristalinos tales como goetita. Por otro lado, las muestras sin pirita contenían jarosita. Mica fue identificada en todas las muestras. En los suelos de TX, se encontró cuarzo como el mineral predominante. En general, la jarosita, la calcita, el feldespato y la mica son las fases minerales más abundantes presentes.

En el área de "La Colorada" se encontró cuarzo como mineral predominante. El análisis semicuantitativo también muestra altos contenidos de minerales de las micas (tipo moscovita e illita) y feldespato potásico, así como óxidos de hierro cristalinos como hematita y goetita.

En los jales de "El Tecolote", la composición mineral a través del perfil es bastante similar y se compone de minerales primarios de hierro, cobre y sulfuros de molibdeno como pirita, pirrotita, cubanita y molibdenita, lo que sugiere que los jales no están demasiado oxidados. Además, hay cuarzo, diópsido de tipo piroxeno y hematita. Como minerales secundarios contiene yeso y calcita. Por un lado, la presencia de yeso es una señal de cierto grado de oxidación, pero la presencia de calcita remanente asegura la neutralización de los protones formados durante la oxidación del sulfuro, lo que a su vez ralentiza el proceso oxidativo.

En los desechos mineros, sedimentos y suelos de la mina Riotinto, en general, cuarzo, hematita y jarosita son las fases minerales más abundantes presentes. La abundancia de hematita (78.5%) en la muestra RT-2M puede explicarse por un proceso exotérmico de oxidación de pirita (Bhargava y Garg, 2009).

En la región de Lodaes, el cuarzo, el yeso, la pirita y la dolomita son las fases minerales predominantes. Las muestras LD2, LD6, LD7 y LD9 contienen entre 75 y 84.1% de dolomita, LD4 hasta 62.4% de yeso y LD1 31.6% de pirita y 44.5% de yeso, como minerales principales, lo que explica el bajo pH de los dos últimos, y el pH alcalino del primero.

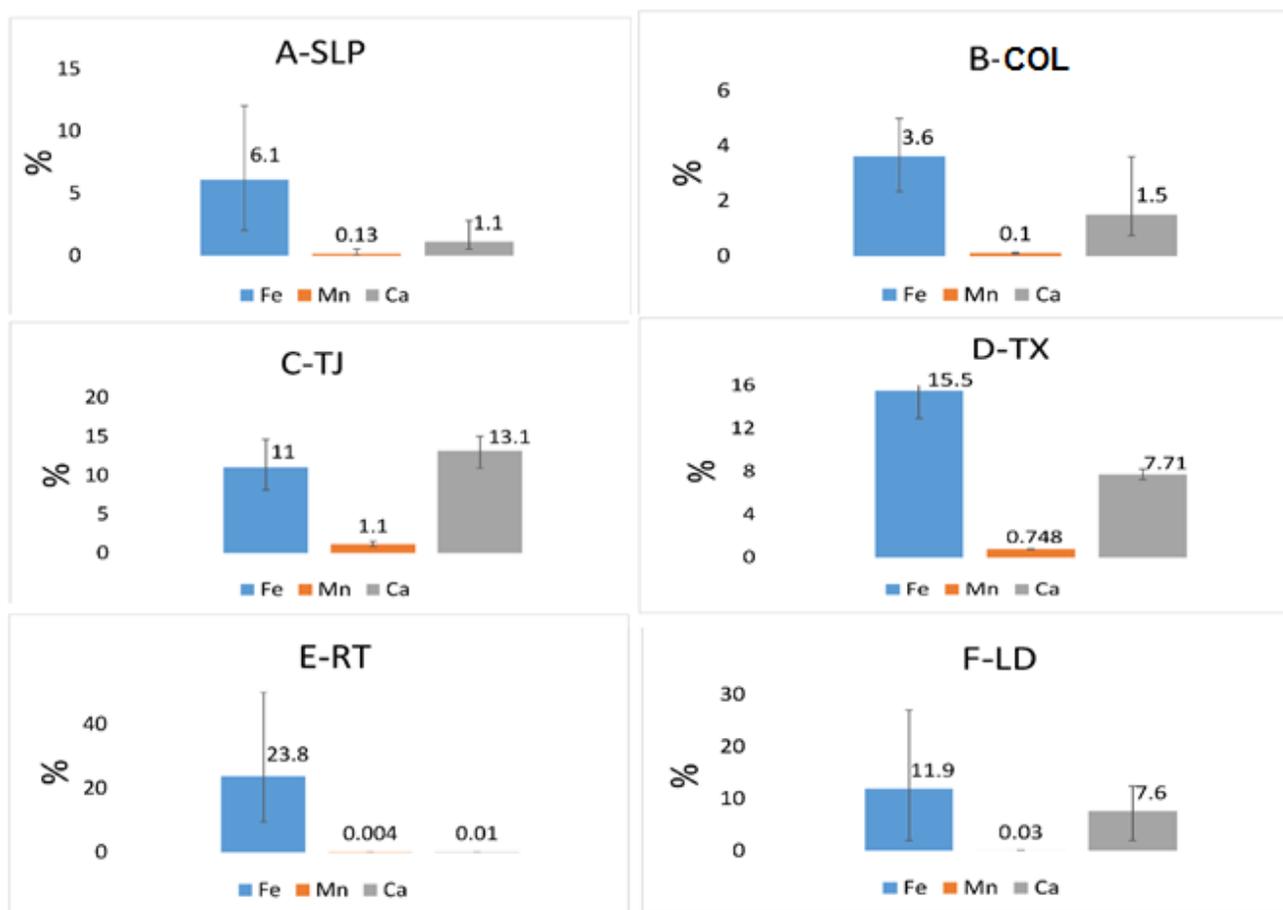
#### ***4.2.3 Contenido total de elementos mayores y talio***

El contenido promedio de Fe, Mn y Ca de cada una de las áreas de estudio se muestra en la Fig. 24. En las muestras TJ, la concentraciones de Ca y Mn (13.1% y 1.1%, respectivamente) fueron casi un orden de magnitud mayores que en las muestras SLP, COL y TX (1.1%, 0.1% y 0.748%, respectivamente). Asimismo, en el entorno TJ, la concentración de Fe fue dos o tres veces mayor que en SLP y COL. Sin embargo, el contenido promedio de Fe en TX supera al de todas las regiones mexicanas estudiadas (15.5 %). Los valores en los jales son mucho más

altos (más del doble en promedio) que en los suelos, lo cual es un reflejo del alto contenido inicial de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en los residuos de jales de las minas. En los suelos de TX, los valores (18.2 %) también son mayores que los de SLP y COL, probablemente a partir de la contaminación por los jales.

El alto contenido de Ca (hasta 15%) en TJ sugiere el uso de  $\text{CaO}$  y  $\text{Ca(OH)}_2$  como materiales neutralizantes para impedir la generación de drenaje ácido por los residuos ricos en pirita, además de los contenidos naturales de carbonato de calcio (6% - Tabla 16, que corresponde al 2.4% de Ca), que no son suficientes para explicar el  $\text{Ca}^{2+}$  total encontrado. Este hecho es corroborado por un coeficiente de correlación significativo entre el pH y el contenido de calcio ( $r = 0.76$ ,  $\alpha = 0.01$ ). El contenido de Ca total en TX ( $7.71 \pm 3.59\%$ ) es siete veces mayor que en SLP y COL ( $1.1 \pm 0.74\%$  y  $1.5 \pm 0.82\%$ ), debido a un mayor contenido de calcita y/o yeso en TX (Tabla 16a).

En las muestras de España, los contenidos totales de Fe son altos y comparables con los de TJ y TX, lo que es consistente con las observaciones realizadas en los análisis de DRX (Tabla 16), donde la pirita, hematita y jarosita son abundantes. Los contenidos de Ca y Mn totales son similares al resto de las zonas analizadas con porcentajes inferiores al 1.5%, excepto LD, donde el Ca total excede al de todas las zonas excepto TJ y TX, y es consistente con los altos contenidos de yeso y dolomita (Tabla 16) presente en el área.



**Fig. 24** Contenido promedio total de Fe, Mn y Ca en las áreas muestreadas. A) n = 9, B) n = 5, C) n = 11, D) n = 22 E) n = 5 y F) n = 9. Las barras de error indican valores máximos y mínimos en cada área de estudio.

La norma mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) (SEMARNAT, 2007) establece como límite de concentración máxima de Tl total para suelos no contaminados 5.20 mg/kg para áreas residenciales y agrícolas, y 67.0 mg/kg para uso industrial, mientras que las correspondientes normas españolas (Decreto 18/2015) son inferiores: una concentración máxima de 0.23 mg/kg para zonas residenciales y agrícolas, y un valor máximo a 2.30 mg/kg para uso industrial en otras áreas, estos valores límite regulados de Tl son incluso menores que la norma mexicana, lo que sugiere la necesidad de más información geoquímica sobre el comportamiento de este elemento altamente tóxico (Kabata-Pendias, 2011).

Se determinaron los contenidos totales de talio en todas las muestras excepto en los jales del "El Tecolote" porque el contenido de los iones principales fue mucho mayor que los de las otras cuatro zonas, especialmente el contenido de Ca (Fig. 24), lo que causó altas interferencias en el método analítico ICP-MS utilizado para Tl.

Los contenidos totales de Tl de TJ, COL y TX son los más bajos de todas las muestras analizadas, con un máximo de 1.20 mg/kg en COL (Tabla 17). Sin embargo, el Tl total en todas las muestras está por debajo del valor

de referencia mexicano para suelos residenciales e industriales (SEMARNAT, 2007), con la excepción de las muestras LD1, LD4 y RT-2M. Por el contrario, al comparar con la norma española (Decreto 18/2015), todas las muestras, con excepción de las de TJ, COL, TX y la muestra SLP03, están por encima del valor de referencia español para suelos residenciales e industriales.

En general, el Tl total no mostró ninguna correlación significativa con los otros componentes principales totales. Sin embargo, en el caso particular de las muestras de SLP, la concentración total de Tl se correlacionó positivamente con el contenido total de Mn ( $r = 0.89$ ,  $\alpha = 0.01$ ) (excluyendo el valor considerablemente más alto de SLP09). Este hecho sugiere una posible asociación mineral entre estos dos metales.

#### ***4.2.4 Resultados y discusiones del proceso de extracción secuencial BCR modificado***

Todas las muestras se procesaron según el procedimiento BCR modificado (Fig. 13). Los resultados obtenidos por ICP-MS para el fraccionamiento de Tl se muestran en la Tabla 17 y el fraccionamiento de los componentes principales Fe, Mn y Ca por ICP-AES se muestran en la Tabla 18.

Según los resultados obtenidos el Tl (hasta 92.5%) se concentra en la fracción residual en la mayoría de las muestras estudiadas (Tabla 17) excepto en dos muestras de SLP, que concentran Tl en la fracción reducible (61.1%) y fracción oxidable (44.0%) y dos muestras en TX, que concentran Tl en las fracción reducible (53.6 % y 65.7%). Del mismo modo, el Tl se encontró asociado a la fracción reducible en las muestras LD3 y LD9 (59.7% y 38.3%, respectivamente) del escenario LD. La fracción residual incluye el Tl unido a aluminosilicatos y otros minerales cristalinos primarios, por ejemplo, feldespatos o moscovita, y prácticamente no está disponible. Estos resultados indican que el riesgo potencial del efecto tóxico de la mayor parte del Tl presente está muy limitado debido a su baja extractabilidad de esta fracción. Esto, sin embargo, no significa que las fracciones no residuales en muchas de esas muestras deban despreciarse a la hora de determinar el comportamiento geoquímico del Tl.

**Tabla 17** Fraccionamiento del Tl en la fase sólida de residuos mineros y metalúrgicos obtenido por extracción secuencial<sup>a</sup>.

Muestras	<sup>b</sup> µg/kg								mg/kg <sup>c</sup>			Total <sup>c,e</sup>	Medición independiente total <sup>e,f</sup>	
	Soluble en agua	% <sup>d</sup>	Soluble en ácido/Intercambiable	%	Reducible pobremente-cristalino	%	Reducible cristalino	%	Oxidable	%	Fracción Residual <sup>e</sup>			%
<b>Suelos del sitio metalúrgico. De México</b>														
SLP01	6.81	0.16	70.0	1.69	250	6.01	660	16.0	164	3.98	2.97	72.1	4.12	4.12
SLP02	32.4	0.76	352	8.34	1.01x10 <sup>3</sup>	23.9	1.27x10 <sup>3</sup>	30.1	801	19.0	0.760	18.0	4.23	4.22
SLP03	19.3	1.23	121	7.76	140	8.99	280	18.0	46.4	2.97	0.951	61.0	1.56	1.56
SLP04	43.6	1.41	260	8.44	1.88x10 <sup>3</sup>	61.1	150	4.88	616	20.0	0.121	3.94	3.07	3.08
SLP05	11.9	0.42	104	3.67	820	29.0	960	34.0	452	16.0	0.480	17.0	2.83	2.83
SLP06	12.1	0.10	1.30x10 <sup>3</sup>	10.9	3.80x10 <sup>3</sup>	31.9	590	4.95	5.24x10 <sup>3</sup>	44.0	0.952	8.00	11.9	11.9
SLP07	47.0	1.45	200	6.16	1.10x10 <sup>3</sup>	33.8	1.26x10 <sup>3</sup>	38.8	325	10.0	0.361	11.0	3.29	3.25
SLP08	13.6	0.19	380	5.34	2.10x10 <sup>3</sup>	29.5	210	2.95	2.35x10 <sup>3</sup>	33.0	2.08	29.2	7.13	7.11
SLP09	483	1.03	2.80x10 <sup>3</sup>	6.00	1.96x10 <sup>4</sup>	42.0	1.87x10 <sup>3</sup>	4.00	1.73x10 <sup>4</sup>	37.0	4.67	10.0	46.7	46.7
<b>Suelos de sitios mineros. De México</b>														
TJ11	1.91	0.27	20.4	2.91	28.2	4.02	210	30.0	10.1	1.44	0.431	61.4	0.701	-
TJ10	1.60	0.27	6.04	1.02	40.4	6.86	270	45.8	20.1	3.41	0.251	42.6	0.589	-
TJ09	1.72	0.28	7.21	1.16	30.2	4.89	50.1	8.11	9.02	1.46	0.520	84.1	0.618	-
TJ08	1.13	0.18	3.14	0.50	8.03	1.27	200	31.5	20.2	3.19	0.401	63.2	0.634	-
TJ07	1.40	0.22	8.01	1.29	28.1	4.51	4.02	0.65	11.2	1.80	0.570	91.5	0.623	-
TJ06	1.34	0.25	10.2	1.91	32.3	6.05	70.1	13.1	9.04	1.70	0.411	77.0	0.534	-
TJ05	1.11	0.18	23.3	3.83	18.1	2.98	40.2	6.61	3.02	0.50	0.521	85.7	0.608	-
TJ04	0.911	0.16	15.2	2.78	34.4	6.28	80.4	14.7	6.02	1.10	0.411	75.1	0.547	-
TJ03	1.11	0.27	9.11	2.21	28.4	6.88	20.1	4.87	4.01	1.00	0.350	84.7	0.413	-
TJ02	1.12	0.24	3.05	0.65	6.04	1.29	20.1	4.30	5.04	1.10	0.432	92.5	0.467	-
TJ01	0.811	0.23	4.04	1.13	30.1	8.40	7.04	1.97	4.01	1.12	0.312	87.1	0.358	-

Muestras	<sup>b</sup> µg/kg								mg/kg <sup>c</sup>				Total <sup>c,e</sup>	Medición independiente total <sup>c,f</sup>
	Soluble en agua	% <sup>d</sup>	Soluble en ácido/Intercambiable	%	Reducible pobremente-cristalino	%	Reducible cristalino	%	Oxidable	%	Fracción residual <sup>c</sup>	%		
14COL	0.221	0.03	7.05	1.00	35.4	5.04	224	31.9	14.4	2.05	0.421	60.0	0.702	0.702
15COL	0.432	0.04	12.1	1.01	36.2	3.02	252	21.0	60.1	5.01	0.830	69.1	1.19	1.20
17cCOL	0.210	0.04	6.04	1.01	12.1	2.02	144	24.0	18.2	3.03	0.401	66.8	0.582	0.600
18COL	0.141	0.02	7.03	1.00	21.2	3.03	210	30.0	21.3	3.04	0.411	58.7	0.671	0.700
19COL	0.111	0.02	6.01	1.00	42.2	7.02	168	28.0	48.5	8.07	0.330	54.9	0.595	0.601
TXP1a	10.0	0.68	20.0	1.40	650	44.5	320	21.9	15.0	1.03	0.398	27.3	1.41	1.46
TXP1b	20.0	1.19	60.0	3.57	570	33.9	330	19.6	14.0	0.83	0.660	39.3	1.65	1.68
TXP1c	10.0	0.53	40.0	2.14	620	33.2	240	12.8	29.0	1.56	0.930	49.7	1.87	1.87
TXP2a	10.0	0.84	20.0	1.68	300	25.2	260	21.8	18.0	1.51	0.480	40.3	1.09	1.19
TXP2b	10.0	0.72	30.0	2.17	340	24.6	360	26.1	13.0	0.94	0.630	45.7	1.38	1.38
TXP2c	5.00	0.35	25.0	1.77	210	14.9	350	24.8	16.0	1.13	0.790	56.0	1.40	1.41
TXP3a	6.00	1.50	10.0	2.50	20.0	5.00	100	25.0	4.00	1.00	0.220	55.0	0.360	0.400
TXP3b	10.0	0.75	10.0	0.75	280	20.9	880	65.7	6.00	0.45	0.120	9.00	1.31	1.34
TXP3c	20.0	2.70	8.00	1.07	40.0	5.33	130	17.3	90.0	12.0	0.370	49.3	0.730	0.750
TXP4a	10.0	2.04	10.0	2.04	210	42.9	120	24.5	1.00	0.20	0.100	20.4	0.451	0.490
TXP4b	13.0	1.55	17.0	2.02	50.0	6.00	450	53.6	2.00	0.24	0.270	32.1	0.802	0.840
TXP4c	60.0	8.70	90.0	13.0	200	29.0	60.0	8.70	160	23.2	0.120	17.4	0.690	0.690
TXP5a	5.00	0.45	15.0	1.40	320	29.1	300	27.3	190	17.3	0.240	21.8	1.07	1.10
TXP5b	74.0	7.40	86.0	8.60	300	30.0	220	22.0	240	24.0	0.040	4.00	0.960	1.00
TXP5c	254	19.7	286	22.2	150	11.6	180	14.0	190	14.7	0.220	17.1	1.28	1.29
TXP6a	14.0	1.20	16.0	1.33	210	17.5	180	15.0	30.0	2.5	0.680	56.7	1.13	1.20
TXP6b	3.00	0.25	17.0	1.42	580	48.3	210	17.5	230	19.2	0.170	14.2	1.21	1.20
TXP6c	8.00	0.62	16.0	1.23	190	14.6	150	11.5	320	24.6	0.580	44.6	1.26	1.30
TXSC1	20.3	2.74	150	22.3	170	23.0	90.0	12.2	14.0	1.90	0.230	31.1	0.674	0.740
TXSC2	49.0	6.05	121	19.8	40.0	4.94	110	13.6	10.0	1.23	0.280	34.6	0.610	0.810
TXSF1	1.54	0.31	18.5	4.30	30.0	6.00	200	40.0	20.0	4.00	0.160	32.0	0.430	0.500
TXSF2	2.10	0.44	17.9	4.03	30.0	6.25	180	37.5	4.00	0.83	0.180	37.5	0.444	0.480
<b>Suelos de sitios mineros. De España</b>														
LD1	6.77x10 <sup>3</sup>	5.37	2.08x10 <sup>3</sup>	1.65	2.26x10 <sup>3</sup>	1.79	4.02x10 <sup>3</sup>	3.19	1.43x10 <sup>4</sup>	11.3	93.9	74.8	123	126
LD2	20.4	0.10	32.1	0.15	810	3.90	3.01x10 <sup>3</sup>	14.5	5.10x10 <sup>3</sup>	24.5	10.8	52.0	19.8	20.8
LD3	3.04	0.01	18.2	0.03	1.33x10 <sup>3</sup>	2.41	3.29x10 <sup>4</sup>	59.7	7.70x10 <sup>3</sup>	14.0	13.1	23.8	55.1	55.1
LD4	4.21x10 <sup>3</sup>	5.47	1.17x10 <sup>3</sup>	1.47	570	0.74	1.07x10 <sup>3</sup>	1.39	1.63x10 <sup>4</sup>	21.2	52.1	67.8	75.4	76.9
LD6	9.04	0.04	111	0.47	700	3.00	3.25x10 <sup>3</sup>	13.8	2.80x10 <sup>3</sup>	11.9	14.9	63.1	21.8	23.6
LD7	1.01	0.02	25.2	0.37	560	8.23	1.51x10 <sup>3</sup>	22.2	500	7.30	4.20	61.7	6.80	6.81
LD9	4.03	0.11	74.5	2.20	1.30x10 <sup>3</sup>	38.3	740	21.8	200	5.30	1.10	32.4	3.41	3.39
RT-2M	54.1	0.04	76.4	0.10	5.64x10 <sup>3</sup>	4.15	3.02x10 <sup>4</sup>	22.2	2.40x10 <sup>3</sup>	1.76	94.2	69.5	133	136
RT-3R	90.2	0.31	270	0.94	1.00x10 <sup>3</sup>	3.48	2.10x10 <sup>3</sup>	7.32	500	1.74	24.2	84.5	28.2	28.7
RT-4B	17.0	0.03	143	0.22	780	1.20	4.25x10 <sup>3</sup>	6.56	300	0.46	57.0	88.0	62.5	64.8
RT-5S	2.04	0.02	38.5	0.28	260	1.92	4.25x10 <sup>3</sup>	31.3	100	0.73	9.05	66.8	13.7	13.6
RT-16P	114	0.50	276	1.12	900	3.70	600	2.44	2.70x10 <sup>3</sup>	11.0	19.9	81.1	24.5	24.6

<sup>a</sup> El procedimiento de extracción secuencial se describe en la Fig. 13.

<sup>b</sup> Valor promediado de TI extraído en la etapa correspondiente determinada por ICP-MS

<sup>c</sup> Los valores obtenidos en la fracción residual y en las concentraciones totales se expresan en mg/kg.

<sup>d</sup> Porcentaje de TI extraído en comparación con la medición independiente total, el porcentaje de TI extraído en El Tecolote (TJ) es en comparación con la suma de todos los pasos.

<sup>e</sup> Calculado como la suma de TI extraído en todos los pasos.

<sup>f</sup> Contenido total de TI en muestras medidas por ICP-MS. "-" significa que ICP-MS no pudo determinar el contenido debido a la fuerte interferencia de otros elementos abundantes, como el calcio.

**Tabla 18** Contenido de Fe, Ca, Mn (mg/kg) en fracciones de residuos mineros y metalúrgicos obtenidos por extracción secuencial<sup>g</sup>.

Muestras	Soluble en ácido/Intercambiable			Reducible Pobrementemente cristalino			Reducible Cristalinos			Oxidable			Fracción residual			Total			Medición independiente total		
	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn
SLP01	3.12	2.49x10 <sup>3</sup>	95.2	2.1x10 <sup>3</sup>	845	148	6.00x10 <sup>3</sup>	<LD	17.0	1.17x10 <sup>3</sup>	324	17.9	1.29x10 <sup>4</sup>	1.4x10 <sup>3</sup>	155	2.22x10 <sup>4</sup>	5.06x10 <sup>3</sup>	432	1.96x10 <sup>4</sup>	5.11x10 <sup>3</sup>	437
SLP02	63.9	3.99x10 <sup>3</sup>	123	1.01x10 <sup>3</sup>	212	188	1.16x10 <sup>4</sup>	<LD	20.0	789	178	63.3	2.52x10 <sup>4</sup>	743	116	3.87x10 <sup>4</sup>	5.12x10 <sup>3</sup>	511	3.91x10 <sup>4</sup>	5.12x10 <sup>3</sup>	511
SLP03	96.3	3.08x10 <sup>3</sup>	69.8	4.2x10 <sup>3</sup>	1.02x10 <sup>3</sup>	80.8	2.11x10 <sup>4</sup>	<LD	26.0	7.54x10 <sup>3</sup>	1.64x10 <sup>3</sup>	58.0	4.01x10 <sup>4</sup>	1.12x10 <sup>3</sup>	229	7.30x10 <sup>4</sup>	6.87x10 <sup>3</sup>	464	6.90x10 <sup>4</sup>	6.90x10 <sup>3</sup>	460
SLP04	29.6	6.20x10 <sup>3</sup>	198	1.01x10 <sup>3</sup>	457	316	1.10x10 <sup>4</sup>	<LD	41.8	882	265	91.8	2.10x10 <sup>4</sup>	4.22x10 <sup>3</sup>	690	3.37x10 <sup>4</sup>	1.11x10 <sup>4</sup>	1.34x10 <sup>3</sup>	3.54x10 <sup>4</sup>	1.12x10 <sup>4</sup>	1.34x10 <sup>3</sup>
SLP05	20.0	8.27x10 <sup>3</sup>	70.6	2.02x10 <sup>3</sup>	1.44x10 <sup>3</sup>	105	3.05x10 <sup>4</sup>	<LD	49.5	1.08x10 <sup>3</sup>	410	8.40	2.05x10 <sup>4</sup>	2.83x10 <sup>3</sup>	586	5.42x10 <sup>4</sup>	1.30x10 <sup>4</sup>	760	5.37x10 <sup>4</sup>	1.38x10 <sup>4</sup>	759
SLP06	0.02	1.24x10 <sup>4</sup>	362	362	6.26x10 <sup>3</sup>	658	3.26x10 <sup>4</sup>	<LD	78.4	8.7x10 <sup>3</sup>	8.05x10 <sup>3</sup>	323	6.31x10 <sup>4</sup>	1.30x10 <sup>3</sup>	3.77x10 <sup>3</sup>	1.05x10 <sup>5</sup>	2.80x10 <sup>4</sup>	5.20x10 <sup>3</sup>	1.01x10 <sup>5</sup>	2.83x10 <sup>4</sup>	5.20x10 <sup>3</sup>
SLP07	7.80	6.48x10 <sup>3</sup>	109	4.3x10 <sup>3</sup>	1.30x10 <sup>3</sup>	294	3.36x10 <sup>4</sup>	<LD	57.1	3.97x10 <sup>3</sup>	1.94x10 <sup>3</sup>	124	7.92x10 <sup>4</sup>	4.34x10 <sup>3</sup>	1.02x10 <sup>3</sup>	1.21x10 <sup>5</sup>	1.41x10 <sup>4</sup>	1.61x10 <sup>3</sup>	1.20x10 <sup>5</sup>	1.40x10 <sup>4</sup>	1.61x10 <sup>3</sup>
SLP08	0.01	1.95x10 <sup>3</sup>	189	284	3.68x10 <sup>3</sup>	496	6.88x10 <sup>3</sup>	<LD	55.0	6.56x10 <sup>3</sup>	185	347	1.01x10 <sup>4</sup>	310	414	2.38x10 <sup>4</sup>	6.12x10 <sup>3</sup>	1.50x10 <sup>3</sup>	2.37x10 <sup>4</sup>	6.13x10 <sup>3</sup>	1.50x10 <sup>3</sup>
SLP09	0.32	3.32x10 <sup>3</sup>	54.7	7.66	796	56.4	1.75x10 <sup>4</sup>	<LD	4.00	69.2	2.87x10 <sup>3</sup>	111	5.63x10 <sup>4</sup>	941	34.7	7.40x10 <sup>4</sup>	7.93x10 <sup>3</sup>	261	8.00x10 <sup>4</sup>	7.91x10 <sup>3</sup>	260
TJ11	356	3.55x10 <sup>4</sup>	576	1.10x10 <sup>4</sup>	<LD	815	1.06x10 <sup>4</sup>	<LD	32.1	2.01	497	50.2	1.24x10 <sup>5</sup>	8.60x10 <sup>4</sup>	1.04x10 <sup>4</sup>	1.22x10 <sup>5</sup>	1.22x10 <sup>5</sup>	1.19x10 <sup>4</sup>	1.46x10 <sup>5</sup>	1.22x10 <sup>5</sup>	1.20x10 <sup>4</sup>
TJ10	365	2.49x10 <sup>4</sup>	357	1.10x10 <sup>4</sup>	<LD	1.33x10 <sup>3</sup>	1.04x10 <sup>4</sup>	<LD	173	2.36	301	31.0	1.18x10 <sup>5</sup>	1.06x10 <sup>5</sup>	1.30x10 <sup>4</sup>	1.31x10 <sup>5</sup>	1.31x10 <sup>5</sup>	1.49x10 <sup>4</sup>	1.40x10 <sup>5</sup>	1.31x10 <sup>5</sup>	1.50x10 <sup>4</sup>
TJ09	358	2.49x10 <sup>4</sup>	1.35x10 <sup>3</sup>	4.90x10 <sup>3</sup>	<LD	420	6.71x10 <sup>3</sup>	<LD	69.6	2.11	347	39.6	7.80x10 <sup>4</sup>	1.13x10 <sup>5</sup>	6.10x10 <sup>3</sup>	1.44x10 <sup>5</sup>	1.44x10 <sup>5</sup>	7.96x10 <sup>3</sup>	1.00x10 <sup>5</sup>	1.44x10 <sup>5</sup>	8.00x10 <sup>3</sup>
TJ08	385	2.31x10 <sup>4</sup>	893	1.10x10 <sup>4</sup>	<LD	914	2.37x10 <sup>3</sup>	<LD	33.6	2.89	390	10.7	1.31x10 <sup>5</sup>	1.04x10 <sup>5</sup>	9.15x10 <sup>3</sup>	1.28x10 <sup>5</sup>	1.28x10 <sup>5</sup>	1.10x10 <sup>4</sup>	1.35x10 <sup>5</sup>	1.28x10 <sup>5</sup>	1.10x10 <sup>4</sup>
TJ07	379	2.75x10 <sup>4</sup>	708	684	<LD	491	2.43x10 <sup>3</sup>	<LD	96.7	3.74	413	48.3	7.75x10 <sup>4</sup>	1.22x10 <sup>5</sup>	7.67x10 <sup>3</sup>	1.50x10 <sup>5</sup>	1.50x10 <sup>5</sup>	9.01x10 <sup>3</sup>	1.10x10 <sup>5</sup>	1.50x10 <sup>5</sup>	9.00x10 <sup>3</sup>
TJ06	374	2.95x10 <sup>4</sup>	682	160	<LD	616	7.49x10 <sup>3</sup>	<LD	56.3	3.14	545	32.8	9.50x10 <sup>4</sup>	1.08x10 <sup>5</sup>	7.62x10 <sup>3</sup>	1.38x10 <sup>5</sup>	1.38x10 <sup>5</sup>	9.00x10 <sup>3</sup>	1.03x10 <sup>5</sup>	1.38x10 <sup>5</sup>	9.00x10 <sup>3</sup>
TJ05	378	4.09x10 <sup>4</sup>	312	119	<LD	47.6	7.72x10 <sup>3</sup>	<LD	1.55x10 <sup>3</sup>	2.58	306	145	1.06x10 <sup>4</sup>	6.78x10 <sup>4</sup>	9.94x10 <sup>3</sup>	1.08x10 <sup>5</sup>	1.09x10 <sup>5</sup>	1.20x10 <sup>4</sup>	1.15x10 <sup>5</sup>	1.09x10 <sup>5</sup>	1.20x10 <sup>4</sup>
TJ04	408	3.22x10 <sup>4</sup>	614	118	<LD	562	6.74x10 <sup>3</sup>	<LD	72.7	2.89	458	22.3	7.77x10 <sup>4</sup>	1.09x10 <sup>5</sup>	8.70x10 <sup>3</sup>	1.42x10 <sup>5</sup>	1.42x10 <sup>5</sup>	9.97x10 <sup>3</sup>	8.5x10 <sup>4</sup>	1.42x10 <sup>5</sup>	1.00x10 <sup>4</sup>
TJ03	400	2.69x10 <sup>4</sup>	402	101	<LD	1.74x10 <sup>3</sup>	3.87x10 <sup>3</sup>	<LD	108	2.72	307	27.7	1.02x10 <sup>5</sup>	8.48x10 <sup>4</sup>	8.73x10 <sup>3</sup>	1.12x10 <sup>5</sup>	1.12x10 <sup>5</sup>	1.10x10 <sup>4</sup>	1.06x10 <sup>5</sup>	1.12x10 <sup>5</sup>	1.10x10 <sup>4</sup>
TJ02	487	3.00x10 <sup>4</sup>	539	129	<LD	81.3	3.00x10 <sup>3</sup>	<LD	411	2.16	220	31.3	9.20x10 <sup>4</sup>	1.03x10 <sup>5</sup>	9.96x10 <sup>3</sup>	1.34x10 <sup>5</sup>	1.33x10 <sup>5</sup>	1.10x10 <sup>4</sup>	9.5x10 <sup>4</sup>	1.33x10 <sup>5</sup>	1.10x10 <sup>4</sup>
TJ01	471	2.91x10 <sup>4</sup>	604	149	<LD	442	3.00x10 <sup>3</sup>	<LD	81.7	2.14	211	19.0	1.12x10 <sup>5</sup>	1.02x10 <sup>5</sup>	1.09x10 <sup>4</sup>	1.31x10 <sup>5</sup>	1.31x10 <sup>5</sup>	1.20x10 <sup>4</sup>	1.16x10 <sup>5</sup>	1.31x10 <sup>5</sup>	1.20x10 <sup>4</sup>

Muestras	Soluble en ácido/ Intercambiable			Reducible Pobremente cristalino			Reducible Cristalino			Oxidable			Fracción residual			Total			Medición independiente total		
	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn
14COL	1.20	1.10x10 <sup>3</sup>	268	188	803	261	2.12x10 <sup>4</sup>	<LD	106	825	1.02x10 <sup>3</sup>	42.0	1.28x10 <sup>4</sup>	9.68x10 <sup>3</sup>	29.0	3.50x10 <sup>4</sup>	1.26x10 <sup>4</sup>	707	3.50x10 <sup>4</sup>	1.26x10 <sup>4</sup>	700
15COL	1.95	1.85x10 <sup>3</sup>	415	203	764	459	1.41x10 <sup>4</sup>	<LD	229	488	294	95.0	8.49x10 <sup>3</sup>	5.89x10 <sup>3</sup>	19.0	2.33x10 <sup>4</sup>	8.79x10 <sup>3</sup>	1.22x10 <sup>3</sup>	2.33x10 <sup>4</sup>	8.80x10 <sup>3</sup>	1.10x10 <sup>3</sup>
17cCOL	0.20	1.40x10 <sup>3</sup>	324	251	891	405	1.75x10 <sup>4</sup>	<LD	196	503	604	59.0	1.27x10 <sup>4</sup>	4.50x10 <sup>3</sup>	21.0	3.09x10 <sup>4</sup>	7.40x10 <sup>3</sup>	1.00x10 <sup>3</sup>	3.09x10 <sup>4</sup>	7.40x10 <sup>3</sup>	1.00x10 <sup>3</sup>
18COL	0	1.13x10 <sup>3</sup>	300	223	2.44x10 <sup>3</sup>	450	2.46x10 <sup>4</sup>	<LD	115	570	1.37x10 <sup>3</sup>	123	1.59x10 <sup>4</sup>	4.37x10 <sup>3</sup>	101	4.13x10 <sup>4</sup>	9.30x10 <sup>3</sup>	1.01x10 <sup>3</sup>	4.13x10 <sup>4</sup>	9.30x10 <sup>3</sup>	1.10x10 <sup>3</sup>
19COL	1.48	1.85x10 <sup>4</sup>	294	81.6	4.61x10 <sup>3</sup>	307	2.94x10 <sup>4</sup>	<LD	269	528	1.41x10 <sup>3</sup>	82.0	1.98x10 <sup>4</sup>	1.15x10 <sup>4</sup>	346	4.98x10 <sup>4</sup>	3.60x10 <sup>4</sup>	1.30x10 <sup>3</sup>	4.99x10 <sup>4</sup>	3.60x10 <sup>4</sup>	1.30x10 <sup>3</sup>
TXP1a	398	1.55x10 <sup>3</sup>	437	0.11x10 <sup>4</sup>	<LD	915	1.00x10 <sup>4</sup>	<LD	37.0	15.0	589	19.0	1.82x10 <sup>5</sup>	8.09x10 <sup>4</sup>	1.30 <sup>h</sup>	1.94x10 <sup>5</sup>	8.30 x10 <sup>4</sup>	1.40 x10 <sup>4</sup>	1.96x10 <sup>5</sup>	8.30 x10 <sup>4</sup>	1.41 x10 <sup>4</sup>
TXP1b	465	2.59x10 <sup>3</sup>	307	1.02x10 <sup>4</sup>	<LD	2.33x10 <sup>3</sup>	1.09x10 <sup>4</sup>	<LD	47.6	34.0	234	27.5	1.94x10 <sup>5</sup>	8.10x10 <sup>4</sup>	1.07	2.16 x10 <sup>5</sup>	8.40 x10 <sup>4</sup>	1.34 x10 <sup>4</sup>	2.17 x10 <sup>5</sup>	8.41 x10 <sup>4</sup>	1.34 x10 <sup>4</sup>
TXP1c	658	1.85x10 <sup>3</sup>	350	924	<LD	500	4.31x10 <sup>3</sup>	<LD	26.5	56.0	347	12.8	3.12x10 <sup>5</sup>	6.78x10 <sup>4</sup>	2.22	3.57 x10 <sup>5</sup>	7.00 x10 <sup>4</sup>	2.31 x10 <sup>4</sup>	3.57 x10 <sup>5</sup>	7.00 x10 <sup>4</sup>	2.32 x10 <sup>4</sup>
TXP2a	400	1.31x10 <sup>3</sup>	657	1.10x10 <sup>4</sup>	<LD	945	2.27x10 <sup>3</sup>	<LD	100	34.7	567	19.3	1.97x10 <sup>5</sup>	8.22x10 <sup>3</sup>	1.10	2.11 x10 <sup>5</sup>	1.01 x10 <sup>4</sup>	1.28 x10 <sup>4</sup>	2.10 x10 <sup>5</sup>	1.00 x10 <sup>4</sup>	1.28 x10 <sup>4</sup>
TXP2b	589	2.00x10 <sup>3</sup>	567	987	<LD	291	1.11x10 <sup>3</sup>	<LD	56.9	78.3	211	15.3	2.27x10 <sup>5</sup>	1.07x10 <sup>5</sup>	1.30	2.30 x10 <sup>5</sup>	1.09 x10 <sup>5</sup>	1.39 x10 <sup>4</sup>	2.33 x10 <sup>5</sup>	1.11 x10 <sup>5</sup>	1.38 x10 <sup>4</sup>
TXP2c	189	1.95x10 <sup>3</sup>	456	567	<LD	116	6.29x10 <sup>3</sup>	<LD	87.9	260	678	11.0	1.77x10 <sup>5</sup>	6.93x10 <sup>4</sup>	1.07	1.84 x10 <sup>5</sup>	7.20 x10 <sup>4</sup>	1.14 x10 <sup>4</sup>	1.84 x10 <sup>5</sup>	7.30 x10 <sup>4</sup>	1.15 x10 <sup>4</sup>
TXP3a	290	3.09x10 <sup>3</sup>	22	1.90x10 <sup>3</sup>	<LD	118	5.11x10 <sup>3</sup>	<LD	13.0	279	269	5.00	1.85x10 <sup>4</sup>	8.94x10 <sup>4</sup>	54.0	2.61 x10 <sup>4</sup>	9.21 x10 <sup>4</sup>	212	2.60 x10 <sup>4</sup>	9.22 x10 <sup>4</sup>	211
TXP3b	408	3.22x10 <sup>3</sup>	39.0	456	<LD	56	4.18x10 <sup>3</sup>	<LD	11.7	895	458	41.0	7.74x10 <sup>4</sup>	1.99x10 <sup>4</sup>	72.3	8.33 x10 <sup>4</sup>	2.36 x10 <sup>4</sup>	219	8.40 x10 <sup>4</sup>	2.38 x10 <sup>4</sup>	220
TXP3c	189	2.98x10 <sup>3</sup>	45.0	200	<LD	345	3.89x10 <sup>3</sup>	<LD	23.9	883	456	11.0	4.43x10 <sup>4</sup>	2.34x10 <sup>4</sup>	325	4.95 x10 <sup>4</sup>	2.69 x10 <sup>4</sup>	745	4.96 x10 <sup>4</sup>	2.69 x10 <sup>4</sup>	750
TXP4a	487	2.00x10 <sup>3</sup>	89.0	190	<LD	198	2.00x10 <sup>3</sup>	<LD	50.0	670	227	13.4	2.69x10 <sup>4</sup>	6.90x10 <sup>4</sup>	150	3.02 x10 <sup>4</sup>	7.12 x10 <sup>4</sup>	502	3.00 x10 <sup>4</sup>	7.13 x10 <sup>4</sup>	500
TXP4b	471	1.98x10 <sup>3</sup>	56.0	890	<LD	242	1.03x10 <sup>3</sup>	<LD	12.8	1.15x10 <sup>3</sup>	211	11.2	7.15x10 <sup>4</sup>	4.69x10 <sup>4</sup>	98.0	7.50 x10 <sup>4</sup>	4.91 x10 <sup>4</sup>	419	7.60 x10 <sup>4</sup>	4.90 x10 <sup>4</sup>	420
TXP4c	311	2.59x10 <sup>3</sup>	123	678	<LD	623	1.09x10 <sup>4</sup>	<LD	56.7	2.11x10 <sup>3</sup>	700	11.9	7.41x10 <sup>4</sup>	1.59x10 <sup>4</sup>	5.59x10 <sup>3</sup>	8.81 x10 <sup>4</sup>	1.92 x10 <sup>4</sup>	6.40 x10 <sup>3</sup>	8.80 x10 <sup>4</sup>	1.92 x10 <sup>4</sup>	6.40 x10 <sup>3</sup>
TXP5a	200	1.49x10 <sup>3</sup>	234	998	<LD	943	1.74x10 <sup>4</sup>	<LD	34.9	9.89x10 <sup>3</sup>	678	21.8	1.20x10 <sup>5</sup>	9.98x10 <sup>4</sup>	7.37x10 <sup>3</sup>	1.49 x10 <sup>5</sup>	1.02 x10 <sup>5</sup>	8.60 x10 <sup>3</sup>	1.50 x10 <sup>5</sup>	1.03 x10 <sup>5</sup>	8.60 x10 <sup>3</sup>
TXP5b	258	1.09x10 <sup>3</sup>	129	789	<LD	345	3.71x10 <sup>3</sup>	<LD	23.0	5.67x10 <sup>3</sup>	456	11.8	1.45x10 <sup>5</sup>	1.00x10 <sup>5</sup>	8.39x10 <sup>3</sup>	1.55 x10 <sup>5</sup>	1.02 x10 <sup>5</sup>	8.91 x10 <sup>3</sup>	1.56 x10 <sup>5</sup>	1.02 x10 <sup>5</sup>	8.90 x10 <sup>3</sup>
TXP5c	112	1.49x10 <sup>3</sup>	367	677	<LD	967	1.57x10 <sup>3</sup>	<LD	91.1	8.90x10 <sup>3</sup>	567	98.5	1.92x10 <sup>5</sup>	7.90x10 <sup>4</sup>	8.48x10 <sup>3</sup>	2.03 x10 <sup>5</sup>	8.11 x10 <sup>4</sup>	1.00 x10 <sup>4</sup>	2.06 x10 <sup>5</sup>	8.12 x10 <sup>4</sup>	1.00 x10 <sup>4</sup>
TXP6a	300	5.45x10 <sup>3</sup>	45.0	911	<LD	989	3.44x10 <sup>3</sup>	<LD	84.7	8.98x10 <sup>3</sup>	456	81.0	1.86x10 <sup>5</sup>	8.61x10 <sup>4</sup>	8.08x10 <sup>3</sup>	2.00 x10 <sup>5</sup>	9.20 x10 <sup>4</sup>	9.28 x10 <sup>3</sup>	2.00 x10 <sup>5</sup>	9.26 x10 <sup>4</sup>	9.30 x10 <sup>3</sup>
TXP6b	374	4.46x10 <sup>3</sup>	29.0	567	<LD	569	6.41x10 <sup>3</sup>	<LD	42.5	7.89x10 <sup>3</sup>	457	67.6	1.47x10 <sup>5</sup>	9.61x10 <sup>4</sup>	8.70x10 <sup>3</sup>	1.62 x10 <sup>5</sup>	1.01 x10 <sup>5</sup>	9.41 x10 <sup>3</sup>	1.63 x10 <sup>5</sup>	1.04 x10 <sup>5</sup>	9.42 x10 <sup>3</sup>
TXP6c	211	3.11x10 <sup>3</sup>	190	589	<LD	998	5.22x10 <sup>3</sup>	<LD	99.4	9.00x10 <sup>3</sup>	379	145	1.69x10 <sup>5</sup>	1.06x10 <sup>5</sup>	8.97x10 <sup>3</sup>	1.84 x10 <sup>5</sup>	1.09 x10 <sup>5</sup>	1.04 x10 <sup>4</sup>	1.83 x10 <sup>5</sup>	1.08 x10 <sup>5</sup>	1.04 x10 <sup>4</sup>
TXSC1	89.0	1.29x10 <sup>3</sup>	91.0	210	25.0	345	4.19x10 <sup>3</sup>	<LD	24.1	5.67x10 <sup>3</sup>	456	2.22	1.32x10 <sup>5</sup>	5.94x10 <sup>4</sup>	5.84x10 <sup>3</sup>	1.42x10 <sup>5</sup>	6.12 x10 <sup>4</sup>	6.31 x10 <sup>3</sup>	1.43 x10 <sup>5</sup>	6.14 x10 <sup>4</sup>	6.30 x10 <sup>3</sup>

<b>TXSC2</b>	111	1.49x10 <sup>3</sup>	89.0	989	14.1	289	522	<LD	89.0	123	234	12.8	3.48x10 <sup>5</sup>	3.91x10 <sup>4</sup>	320	3.50 x10 <sup>5</sup>	4.08 x10 <sup>4</sup>	8.00 x10 <sup>2</sup>	3.51 x10 <sup>5</sup>	4.09 x10 <sup>4</sup>	800
<b>TXSF1</b>	690	910	121	567	13.0	123	456	<LD	100	457	149	11.9	1.52x10 <sup>5</sup>	4.94x10 <sup>3</sup>	2.64x10 <sup>3</sup>	1.54 x10 <sup>5</sup>	6.01 x10 <sup>3</sup>	3.00 x10 <sup>3</sup>	1.54 x10 <sup>5</sup>	6.02 x10 <sup>3</sup>	3.00 x10 <sup>3</sup>
<b>TXSF2</b>	540	990	111	222	12.0	190	123	<LD	67.9	678	211	31.2	7.69x10 <sup>4</sup>	1.65x10 <sup>4</sup>	320	7.85E+04	1.77E+04	7.20E+02	7.85E+04	1.77E+04	7.20E+02
<b>LD1</b>	7.88x10 <sup>3</sup>	1.19x10 <sup>4</sup>	8.20	965	5.23x10 <sup>3</sup>	6.90	3.21x10 <sup>3</sup>	<LD	<LD	5.21x10 <sup>4</sup>	<LD	<LD	2.06x10 <sup>5</sup>	5.48x10 <sup>3</sup>	26.4	2.70x10 <sup>5</sup>	2.26x10 <sup>4</sup>	41.5	2.70x10 <sup>5</sup>	1.98x10 <sup>4</sup>	39.0
<b>LD2</b>	212	5.35x10 <sup>4</sup>	154	482	2.40x10 <sup>4</sup>	120	2.38x10 <sup>4</sup>	<LD	13.0	3.57x10 <sup>3</sup>	172	72.0	2.19x10 <sup>4</sup>	1.83x10 <sup>4</sup>	60.0	5.00x10 <sup>4</sup>	9.60x10 <sup>4</sup>	418	5.00x10 <sup>4</sup>	9.60x10 <sup>4</sup>	420
<b>LD3</b>	5.13x10 <sup>3</sup>	2.20x10 <sup>4</sup>	13.2	1.48x10 <sup>4</sup>	2.20x10 <sup>4</sup>	2.20	1.00x10 <sup>5</sup>	<LD	38.0	1.37x10 <sup>4</sup>	<LD	<LD	898	9.84x10 <sup>3</sup>	24.2	1.50x10 <sup>5</sup>	5.40x10 <sup>4</sup>	77.4	1.50x10 <sup>5</sup>	5.38x10 <sup>4</sup>	82.0
<b>LD4</b>	8.00x10 <sup>3</sup>	1.84x10 <sup>4</sup>	0.97	2.44x10 <sup>4</sup>	6.03x10 <sup>3</sup>	8.10	3.70x10 <sup>3</sup>	<LD	<LD	5.37x10 <sup>4</sup>	<LD	<LD	1.30x10 <sup>5</sup>	5.00x10 <sup>3</sup>	19.8	2.20x10 <sup>5</sup>	2.95x10 <sup>5</sup>	28.9	2.20x10 <sup>5</sup>	2.69x10 <sup>4</sup>	32.0
<b>LD6</b>	356	5.55x10 <sup>4</sup>	145	1.58x10 <sup>3</sup>	1.82x10 <sup>4</sup>	56.0	3.45x10 <sup>4</sup>	<LD	2.30	2.93x10 <sup>3</sup>	162	66.0	3.08x10 <sup>4</sup>	2.01x10 <sup>4</sup>	145	7.01x10 <sup>4</sup>	9.41x10 <sup>4</sup>	414	7.00x10 <sup>4</sup>	9.29x10 <sup>4</sup>	464
<b>LD7</b>	486	4.26x10 <sup>4</sup>	240	768	1.90x10 <sup>4</sup>	90.0	1.35x10 <sup>4</sup>	<LD	20.0	544	92.0	60.0	1.33x10 <sup>4</sup>	5.85x10 <sup>4</sup>	400	2.86x10 <sup>4</sup>	1.20x10 <sup>5</sup>	810	3.00x10 <sup>4</sup>	1.17x10 <sup>5</sup>	837
<b>LD9</b>	218	5.78x10 <sup>4</sup>	147	528	1.68x10 <sup>4</sup>	64.0	1.03x10 <sup>4</sup>	<LD	14.0	2.86x10 <sup>3</sup>	807	28.0	6.06x10 <sup>3</sup>	4.88x10 <sup>4</sup>	250	1.99x10 <sup>4</sup>	1.24x10 <sup>5</sup>	503	2.00x10 <sup>4</sup>	1.24x10 <sup>5</sup>	503
<b>RT-2M</b>	9.15x10 <sup>3</sup>	<LD	4.80	2.68x10 <sup>3</sup>	<LD	<LD	2.75x10 <sup>4</sup>	<LD	<LD	361	<LD	<LD	4.66x10 <sup>5</sup>	89.2	37.8	5.06x10 <sup>5</sup>	89.2	42.6	5.00x10 <sup>5</sup>	<100	45.0
<b>RT-3R</b>	1.39x10 <sup>3</sup>	15.0	6.16	785	<LD	0.50	2.15x10 <sup>4</sup>	<LD	3.5	3.39x10 <sup>3</sup>	<LD	7.10	1.87x10 <sup>5</sup>	69.8	30.0	2.14x10 <sup>5</sup>	84.1	47.3	2.14x10 <sup>5</sup>	100	48.0
<b>RT-4B</b>	67.6	<LD	2.7	1.17x10 <sup>3</sup>	<LD	<LD	1.75x10 <sup>4</sup>	<LD	<LD	188	<LD	<LD	1.20x10 <sup>5</sup>	86.8	28.7	1.39x10 <sup>5</sup>	86.8	31.4	1.39x10 <sup>5</sup>	100	35.0
<b>RT-5S</b>	162	32.8	10.8	979	<LD	1.20	1.57x10 <sup>4</sup>	<LD	<LD	275	39.3	<LD	7.72x10 <sup>4</sup>	21.0	18.2	9.43x10 <sup>4</sup>	93.1	30.2	9.43x10 <sup>4</sup>	100	29.0
<b>RT-16P</b>	3.28x10 <sup>3</sup>	<LD	1.37	179	<LD	<LD	32.0	<LD	<LD	3.97x10 <sup>4</sup>	<LD	8.20	3.91x10 <sup>5</sup>	94.2	41.0	4.34x10 <sup>5</sup>	94.2	50.6	4.35x10 <sup>5</sup>	<100	59.0

<sup>g</sup> El procedimiento de extracción secuencial se describe en la Fig. 13. La extracción con agua meteórica no se tuvo en cuenta porque no es importante especialmente para las concentraciones de Fe y Mn, que son casi insolubles en agua.

<sup>h</sup>Los valores del contenido de Mn en la fracción residual son x10<sup>4</sup>, excepto en P3 y P4

<L.D. Por debajo del límite de detección

#### 4.2.4.1 Fracción 1, soluble en agua

La determinación de la fracción soluble en agua es importante porque la redistribución de Tl a partir de todas las fracciones ocurre a través de la fase acuosa (Karbowska et al., 2014). Es significativo que en todas las muestras haya una fracción medible, aunque baja, de Tl(I) móvil (filtrada por membranas de tamaño de poro de 50 nm) cuando se equilibra en agua meteórica.

En las muestras de RT esta fracción alcanza hasta 114 µg/kg, en TX hasta 74.0 µg/kg y en SLP 47.0 µg/kg, aunque la muestra SLP09, que es un residuo metalúrgico, muestra un valor alto de 483 µg/kg (Tabla 17), y también es rica en metales tóxicos solubles (Ni, Fe, Cu, Zn, Cr) y sólidos en suspensión. En las muestras de LD alcalinas, el Tl(I) soluble no excede 20.4 µg/kg, mientras que en la LD4 altamente ácida alcanza más de 4.00 mg/kg y en LD1 casi 7.00 mg/kg. Sin embargo, en LD3 con un pH bajo de 3.42, el Tl(I) soluble en agua es solo 3.04 µg/kg.

Excluyendo la muestra LD3, existe una correlación inversa significativa entre el pH y los contenidos de Tl soluble ( $r = 0.94$ ,  $\alpha = 0.01$ ), es decir, a medida que el pH disminuye, el contenido de Tl(I) soluble aumenta. El motivo por el que la muestra LD3 produce un Tl(I) soluble tan bajo a un valor de pH tan bajo, a pesar del hecho de que Tl total es del orden de magnitud en LD1 y LD4, con valores de pH similares, se aclarará más adelante.

En resumen, la fracción de Tl soluble en agua varió de 6.81 a 483 µg/kg en las muestras de SLP, de 0.111 a 0.432 µg/kg en las muestras de la COL (el más bajo de todos), de 0.811 a 1.91 µg/kg en las muestras de TJ, de 1.54 a 74.0 µg/kg en las muestras de TX, de 2.04 a 114 µg/kg en Riotinto (RT) y de 1.01 µg/kg a 6.77 mg/kg en Lodares (LD). Estos valores de Tl soluble muestran que pueden variar ampliamente y constituyen un problema potencialmente de alto riesgo ya que esta fracción es completamente biodisponible y puede dispersarse fácilmente por lixiviación a cuerpos de agua cercanos (incluidas las aguas subterráneas).

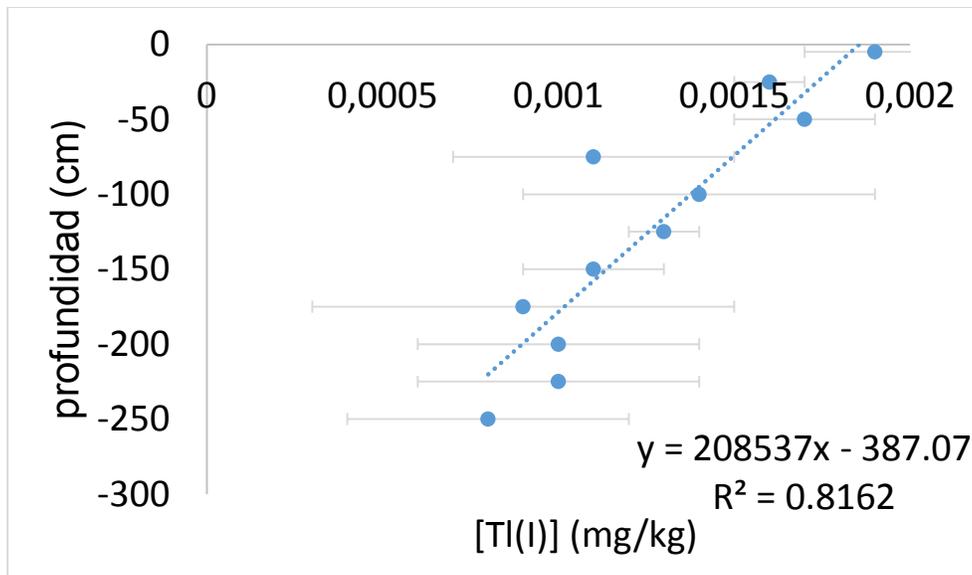
Las muestras ácidas LD1 y LD4 muestran 6.77 mg/kg y 4.21 mg/kg de Tl(I) soluble, respectivamente. Estas muestras tienen un contenido de yeso muy alto [44.5% en LD1 y 62.4% en LD4 (Tabla 16)], lo que puede ser indicativo de un alto grado de oxidación de azufre a sulfato. El contenido de Tl(I) soluble puede deberse a la presencia del mineral lanmuchangita [TlAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O] (Chen et al., 2003), que es un sulfato de Tl hidratado soluble, o a la sustitución parcial de Ca<sup>2+</sup> en la estructura del yeso. El yeso es un mineral secundario producido por oxidación de sulfuros y neutralización por carbonatos de calcio, y su solubilidad parcial en la extracción con agua se conoce como parte del mecanismo de extracción secuencial (Dold y Fontboté, 2002 y Dold, 2003). Como se sabe que el enrejado de yeso incorpora fácilmente iones similares al Ca<sup>2+</sup> en proporciones de carga/tamaño, como K<sup>+</sup> (Lu et al., 2002), el Tl<sup>+</sup> puede ser otro candidato para la sustitución, por su similitud con el radio iónico y la carga de K<sup>+</sup> (Peter y Viraraghavan, 2005, Xiao et al., 2012). En resumen, se puede esperar Tl<sup>+</sup> en posiciones de sustitución dentro de la red cristalina de yeso, y/o como una fase de sulfato de Tl por separado.

En la muestra ácida LD3 el contenido de yeso es similar a las dos muestras anteriores (Tabla 16), sin embargo, LD3 tiene un contenido considerablemente mayor de jarositas, que se sabe secuestran eficientemente Tl(I) en su posición de K<sup>+</sup> (Voegelin et al., 2015), que puede explicar un valor tan bajo de Tl(I) soluble en agua en esta muestra ácida en comparación con LD1 y LD4.

El contenido de Tl(I) soluble en agua en las muestras de perfil del TJ tiende a disminuir linealmente con la profundidad (desde TJ11 a TJ01) desde un máximo de 1.91 µg/L en TJ11 (Fig. 25). Esto podría estar relacionado con los mecanismos de sorción de Tl(I) o con el efecto de reducir las tasas de intemperismo con la profundidad del perfil que conduce a una menor exposición a la acción del agua y el oxígeno.

La línea de tendencia del contenido de Tl en función de la profundidad se describe mediante la ecuación lineal:

$$Tl (\mu\text{g/L}) = 1.92 \mu\text{g/L} + 0.00469 \mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{cm}) \times (\text{profundidad}) (\text{cm})$$



**Fig. 25** Contenido de Tl(I) soluble en agua para las muestras del perfil de TJ en función de la profundidad.

Sólido: agua = 1:20. Las barras de error indican un error estándar.

Por lo tanto, suponiendo que este comportamiento continúe de manera similar por debajo del área muestreada, los valores de talio serían detectables hasta una profundidad de 4.09 metros donde, de acuerdo con la ecuación anterior, el contenido se vuelve cero. Para evaluar dónde se pueden alcanzar los límites en el agua potable, es posible calcular que a una profundidad de 388 cm se alcanzaría el valor de 0.10 µg/L, que es el límite establecido

para beber en China (GAQSIQ., 2002). Con esto, se puede concluir que si hubiera un cuerpo de agua subterránea a una profundidad de menos de 388 cm, estaría contaminado con Tl, lo que la haría tóxica y, por tanto, no potable. Aunque este no es el caso para el sitio TJ actual, sugiere posibles aplicaciones de relaciones similares con la profundidad en otras áreas de estudio, donde los contenidos solubles superficiales más altos (en muchos casos órdenes de magnitud mayores) pueden presentar mayores amenazas.

Por otro lado, cabe destacar que el riesgo más latente de estos polvos debido al clima árido donde ocurren es su transporte por el viento, lo que los haría directamente respirables, y la fracción soluble de Tl que ingresa a los pulmones puede tener un efecto directo accediendo al torrente sanguíneo (Ponce, 2016).

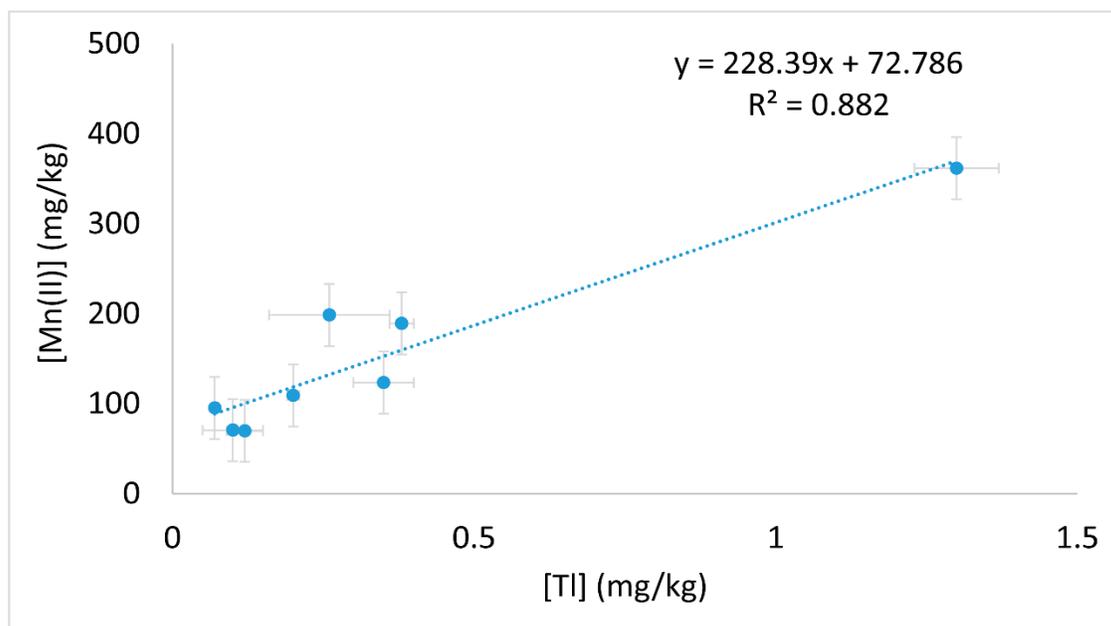
#### ***4.2.4.2 Fracción 2, soluble en ácido débil/intercambiable***

En promedio, el Tl contenido en las siguientes cuatro extracciones acuosas básicas corresponde al 30% del contenido total en COL, 10% en TJ, 30% en SLP, 46% en TX, 20% en RT y 33% en LD.

Los contenidos de Tl débilmente intercambiable/soluble en ácido también fueron pequeños, aunque superiores a los solubles en agua, y nunca excedieron el 25% del total de Tl, excepto en las muestras LD1, LD4, donde fueron inferiores a la fracción soluble en agua meteórica, hasta aproximadamente una cuarta parte. Esto puede ser debido a los valores de pH originales más bajos (2.62 y 2.46, respectivamente), que al pH establecido (2.8) para este segundo paso de extracción.

La fracción intercambiable/soluble en ácido varió de 70.0 µg/kg a 2.80 mg/kg en SLP, de 3.14 a 20.4 µg/kg en TJ, de 6.01 a 12.1 µg/kg en COL, de 8.00 a 286 µg/kg en TX, de 38.5 a 276 µg/kg en RT y de 18.2 µg/kg a 2.08 mg/kg en LD. Teniendo en cuenta que esta etapa de extracción se dirige a una fracción de Tl disponible y móvil mediante la disolución de fases relacionadas con carbonato (por ejemplo, calcita) y/o mediante intercambio con protones (a pH 2.8), estos porcentajes indican una disponibilidad de Tl baja a moderada en estos suelos. Los minerales potenciales para la adsorción de Tl débil susceptibles de intercambiarse con protones pueden ser aluminosilicatos de no fijación del K y tal vez oxihidróxidos de hierro, aunque se ha investigado muy poco sobre estas interacciones débiles específicas.

Se obtuvo una correlación estadísticamente significativa entre los contenidos de Tl y Mn extraídos en esta fracción en las muestras de SLP ( $r^2 = 0.88$ ,  $p < 0.01$ ) (Fig. 26). Es posible que, debido a la labilidad de los óxidos de Mn en condiciones de reducción débil, como las que puede proporcionar el ácido acético, especialmente al bajo pH impuesto (= 2.8), algunos óxidos de Mn poco cristalinos puedan comenzar a disolverse y liberar Tl sorbido (Vaněk et al., 2010).



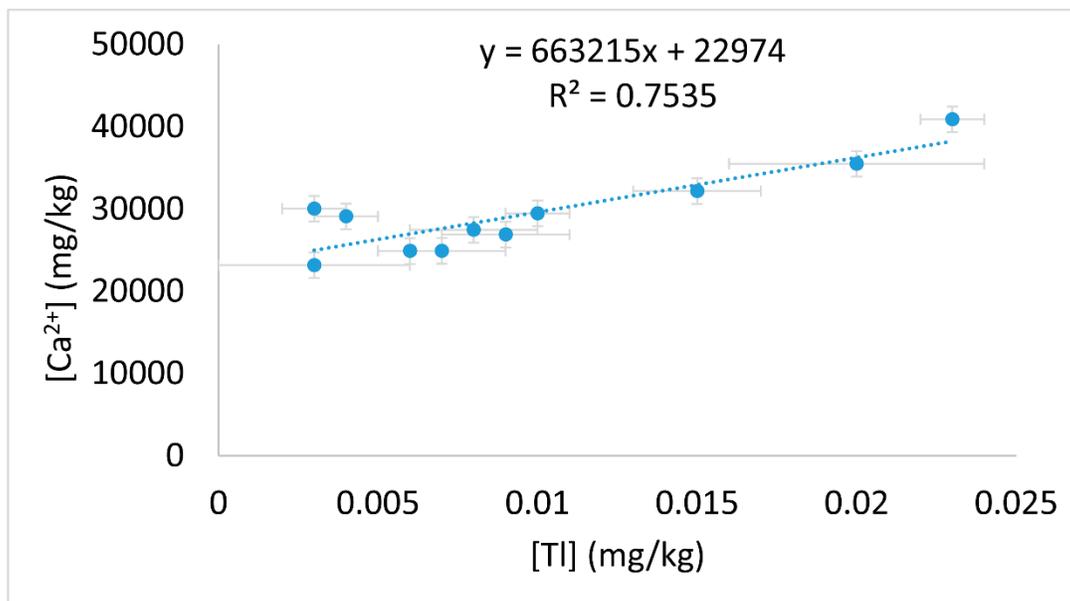
**Fig. 26** Correlación de [Tl] extraído y manganeso [Mn(II)] de la fracción 2 en las muestras de SLP. Las barras de error indican el error estándar.

Para verificar esta conclusión, se realizó una extracción con ácido nítrico a  $\text{pH} = 2.8$  en sustitución de ácido acético para las muestras de SLP, SLP03 y SLP06. Lamentablemente, se obtuvieron resultados contrastantes que no permiten hacer generalizaciones. En el caso de SLP03, se obtuvieron extracciones idénticas a las del caso de ácido acético, mientras que para SLP06 se extrajo un contenido de Tl menor [0.02 vs 1.30 mg/kg (Tl) - Tabla 17 y 0.08 vs 362 mg/kg (Mn) - Tabla 18], que en ácido acético. Dado que el contenido total de Mn determinado en la muestra SLP06 es mucho mayor que en SLP03 ( $5.20 \times 10^3$  frente a 460 mg/kg - Tabla 18), se especula que este Mn debe surgir de la reducción parcial de óxidos de Mn poco cristalinos presentes (por ejemplo, birnesitas), mientras que el Mn extraído en SLP03 probablemente proviene de sitios de intercambio de cationes regulares que estabilizan de algún modo el Mn(II) sorbido.

En el resto de las áreas estudiadas no se encontró correlación entre los contenidos de Tl y Mn liberados en esta extracción.

El  $\text{Ca}^{2+}$  liberado en esta fracción en las muestras de SLP y TX (Tabla 18) no se correlaciona significativamente con el Tl liberado, pero esto puede deberse al hecho de que el  $\text{Ca}^{2+}$  en estos residuos metalúrgicos no está en forma de carbonatos, dado el pH ligeramente ácido en estas muestras. Este es también el caso de las muestras RT y LD, con valores muy ácidos (Tabla 15). En las muestras TJ, con los contenidos más altos de  $\text{Ca}^{2+}$  de todos los sitios,

existe una ligera correlación positiva entre estos elementos extraídos ( $r^2 = 0.75$   $p < 0.01$ ) (Fig. 27). Esto puede indicar que el Tl en TJ se encuentra en forma de carbonatos.



**Fig. 27** Correlación de [Tl] extraído y calcio [Ca<sup>2+</sup>] de la fracción 2 en muestras de TJ. Las barras de error indican el error estándar.

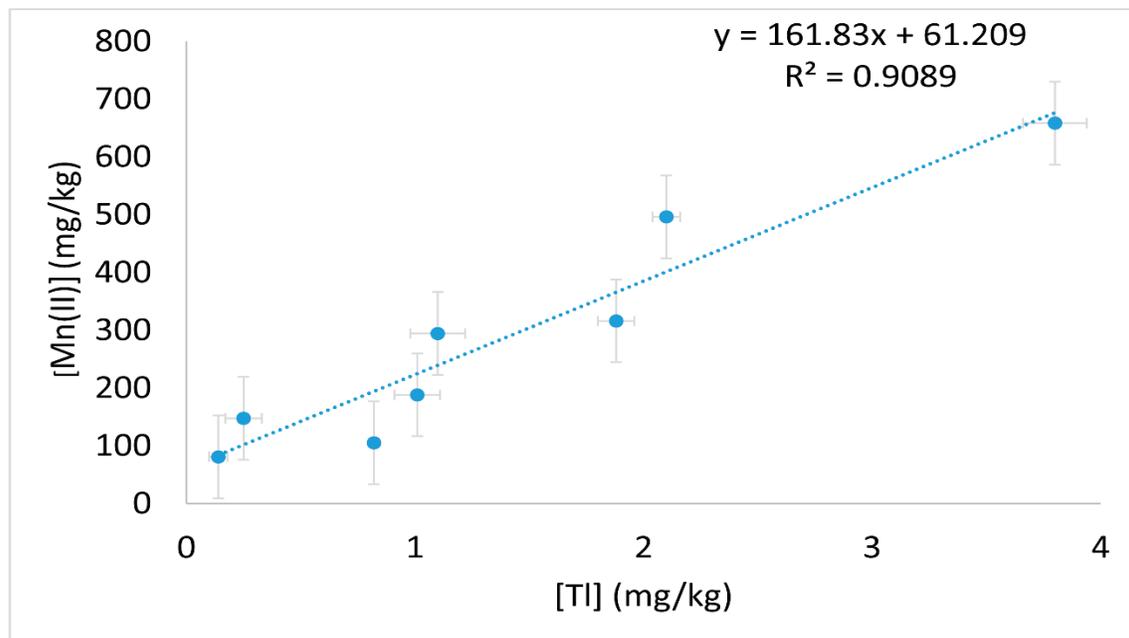
#### 4.2.4.3 Fracciones 3 y 4, reducible

El contenido de Tl asociado con las fracciones de óxidos de hierro y manganeso reducibles, amorfos o poco cristalinos varió de 140  $\mu\text{g/kg}$  a 19.6  $\text{mg/kg}$  en SLP, de 6.04 a 40.4  $\mu\text{g/kg}$  en TJ, de 12.1 a 42.2  $\mu\text{g/kg}$  en COL, de 20.0  $\mu\text{g/kg}$  a 880  $\mu\text{g/kg}$  en TX, de 260  $\mu\text{g/kg}$  a 5.64  $\text{mg/kg}$  en RT y de 560  $\mu\text{g/kg}$  a 2.26  $\text{mg/kg}$  en LD.

En esta fracción se obtuvo una correlación lineal significativa ( $r^2 = 0.91$   $p < 0.01$ ) (Fig. 28) entre el Tl y Mn extraídos en las muestras de SLP, lo que sugiere que los óxidos de manganeso poco cristalinos son los minerales que controlan la movilidad de Tl en esta fracción. Este resultado no se ha informado previamente en este tipo de muestras. El Tl extraído en esta fracción puede alcanzar hasta el 61.1% del Tl total (Tabla 17). La fuerte asociación de Tl con  $\text{MnO}_2$  puede explicarse por la posible oxidación superficial de Tl(I) a Tl(III). Este mecanismo está respaldado por las conclusiones de Peacock y Moon (2012) y Bidoglio et al. (1993), quienes describieron la oxidación de Tl(I) y la posterior complejación del Tl(III) producido o su precipitación superficial como  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (s) en  $\delta\text{-MnO}_2$  (s), respectivamente. El Tl extraído podría ser Tl(III) reducido a Tl(I) ( $E^0 = 0.02$  V) junto con la

reducción de Mn(III/IV), y/o Tl(III) disuelto a pH bajo (1.5) del medio extractante, una vez que el óxido de Mn al que estaba unido se disuelve reductivamente.

En las muestras de COL, TJ, TX, RT y LD, una proporción de Tl de aproximadamente 0.74 a 44.5% se distribuye en esta tercera fracción. Sin embargo, no se encontró correlación entre Tl y Mn extraídos en estos otros sitios.



**Fig. 28** Correlación de [Tl] extraído y manganeso [Mn(II)] de la fracción 3 en las muestras de SLP. Las barras de error indican el error estándar.

En la cuarta fracción que extrae Tl asociado a óxidos de Fe y Mn cristalinos (mediante una disolución reductiva más fuerte - una mezcla de oxalato de sodio, ácido oxálico y ácido ascórbico a 97 °C), el contenido de talio varió de 2.95 a 38.8% en SLP, de 0.65 a 45.8% en TJ, de 21.0 a 31.9% en COL, de 8.70 a 65.7% en TX, de 2.44 a 31.3% en RT y de 1.39 a 59.7% en LD. Sin embargo, debido a que las cantidades de Mn extraído son mucho más pequeñas en comparación con la fracción anterior y especialmente en comparación con el Fe extraído (Tabla 18), estos porcentajes pueden explicarse por la asociación de Tl (adsorción) a las superficies de hematita y goetita (Tabla 16) en la mayoría de las muestras. Sin embargo, no se encontraron correlaciones de Tl extraído con Fe extraído probablemente debido a que los contenidos de Fe total son considerablemente más altos en comparación con Tl y Mn. Se requiere más investigación sobre el comportamiento de adsorción de Tl(I) en óxidos de Fe.

#### **4.2.4.4 Fracción 5, oxidable**

El talio lixiviado en la fracción oxidable mostró grandes variaciones entre muestras, de 2.97% a 44.0% en SLP, prácticamente insignificante en TJ (0.50%), 2.05 a 8.07% en COL, 0.20 a 8.07% en TX, 0.46 a 11.0% en RT y de 5.30 a 24.5% en LD (Tabla 17). Las extracciones de Tl que se producen en esta fracción pueden surgir de su asociación a materia orgánica y/o sulfuros que se disuelven (López-Arce et al., 2017). Dado el alto contenido de minerales de sulfuro en algunas muestras y la no presencia de materia orgánica se espera la asociación de Tl a sulfuros, debido al carácter calcofilico (afinidad por los sulfuros) del talio (Sune et al., 2014). También se sabe que la capacidad de retención de la materia orgánica del suelo para Tl es limitada (Vaněk et al., 2016). En las muestras de LD y la muestra RT-16P, el talio debe asociarse en gran proporción a sulfuros minerales, que son muy abundantes, con valores extraídos en esta fracción entre 11.0 y 24.5% del total de Tl.

#### **4.2.4.5 Fracción 6, residual**

De la Tabla 17 se puede concluir que el mayor contenido de Tl en la mayoría de las muestras es en la fracción residual, entre 3.94 y 72.1% del total en SLP, entre 42.6 y 92.5% en TJ, entre 54.9 y 69.1% en COL, entre 4.00 y 56.7% en TX, entre 66.8 y 88.0% en RT y entre 23.8 y 74.8% en LD. Esto sugiere que el talio en estas muestras está asociado con minerales refractarios primarios y/o secundarios, provenientes del mineral procesado y los jales, y por lo tanto, son prácticamente inmóviles. Por lo tanto, esta fracción está ligada a los aluminosilicatos, que se consideran uno de los principales depósitos naturales de talio (Gómez-González et al., 2015; Vaněk et al., 2015). Los minerales detectados por DRX (Tabla 16) como mica e illita son responsables de la retención de talio en la fracción residual (Voegelin et al., 2015). El balance de masa de la fracción residual sumada con todas las demás fracciones coincide bien con el contenido total de Tl determinado a partir de digestiones separadas de las muestras (Tabla 17), lo que respalda la fiabilidad de los resultados de la extracción secuencial.

### 4.3 BIOACCESIBILIDAD GÁSTRICA DE TALIO

La Tabla 19 muestra el contenido gástrico-bioaccesible de Tl por los dos métodos estudiados.

**Tabla 19** Contenido gástrico-bioaccesible (mg/kg) por el método SBRC (con glicina) y por extracciones simples con HCl a pH = 1.5 ± 0.1. Los porcentajes de Tl bioaccesible se muestran entre paréntesis.

Muestras	Tl		Muestras	Tl		Muestras	Tl	
	SBRC-G	HCl-G		SBRC-G	HCl-G		SBRC-G	HCl-G
<b>SLP01</b>	0.250(6.07)	0.150(3.64)	<b>14COL</b>	0.010(1.45)	0.001(1.42)	<b>TXP6a</b>	0.140(11.7)	0.134(11.2)
<b>SLP02</b>	1.00(23.7)	0.700(16.6)	<b>15COL</b>	0.020(1.30)	0.015(1.24)	<b>TXP6b</b>	0.340(32.1)	0.324(23.3)
<b>SLP03</b>	0.120(7.69)	0.100(6.41)	<b>17cCOL</b>	0.008(1.40)	0.008(1.35)	<b>TXP6c</b>	0.360(27.7)	0.335(22.4)
<b>SLP04</b>	1.19(38.6)	1.16(37.7)	<b>18COL</b>	0.010(1.40)	0.009(1.35)	<b>TXSC1</b>	0.170(23.0)	0.164(22.2)
<b>SLP05</b>	0.620(21.9)	0.490(17.3)	<b>19COL</b>	0.010(1.68)	0.010(1.66)	<b>TXSC2</b>	0.165(20.4)	0.166(20.5)
<b>SLP06</b>	6.40(53.8)	7.20(60.5)	<b>TXP1a</b>	0.140(8.33)	0.129(8.84)	<b>TXSF1</b>	0.020(4.00)	0.014(2.80)
<b>SLP07</b>	2.65(81.5)	2.70(83.1)	<b>TXP1b</b>	0.150(8.02)	0.147(8.75)	<b>TXSF2</b>	0.050(10.4)	0.038(7.92)
<b>SLP08</b>	5.20(73.1)	4.60(64.7)	<b>TXP1c</b>	0.250(21.0)	0.274(14.7)	<b>LD1</b>	13.8(10.9)	13.5(10.7)
<b>SLP09</b>	40.5(86.7)	40.0(85.6)	<b>TXP2a</b>	0.100(7.25)	0.106(8.91)	<b>LD2</b>	0.720(3.46)	0.700(3.37)
<b>TJ11</b>	0.053(7.56)	0.056(8.00)	<b>TXP2b</b>	0.170(12.1)	0.179(13.0)	<b>LD3</b>	0.480(0.87)	0.470(0.85)
<b>TJ10</b>	0.057(9.68)	0.056(9.68)	<b>TXP2c</b>	0.220(15.6)	0.165(11.7)	<b>LD4</b>	5.90(7.67)	5.87(7.63)
<b>TJ09</b>	0.054(8.74)	0.053(8.74)	<b>TXP3a</b>	0.080(20.0)	0.090(22.5)	<b>LD6</b>	1.20(5.08)	1.20(5.08)
<b>TJ08</b>	0.021(3.31)	0.019(3.31)	<b>TXP3b</b>	0.030(2.23)	0.028(2.09)	<b>LD7</b>	0.580(0.52)	0.430(6.31)
<b>TJ07</b>	0.026(4.17)	0.024(4.17)	<b>TXP3c</b>	0.090(12.0)	0.079(10.5)	<b>LD9</b>	0.370(10.9)	0.35(10.3)
<b>TJ06</b>	0.053(9.93)	0.056(9.93)	<b>TXP4a</b>	0.070(14.3)	0.061(12.5)	<b>RT-2M</b>	0.610(0.45)	0.550(0.40)
<b>TJ05</b>	0.050(8.22)	0.050(8.22)	<b>TXP4b</b>	0.180(21.4)	0.189(22.5)	<b>RT-3R</b>	0.820(2.86)	0.800(2.79)
<b>TJ04</b>	0.043(7.86)	0.044(7.86)	<b>TXP4c</b>	0.320(46.4)	0.351(50.9)	<b>RT-4B</b>	0.290(0.45)	0.250(0.39)
<b>TJ03</b>	0.064(15.5)	0.063(15.5)	<b>TXP5a</b>	0.200(18.2)	0.204(18.6)	<b>RT-5S</b>	0.044(0.32)	0.050(0.37)
<b>TJ02</b>	0.042(9.00)	0.041(9.00)	<b>TXP5b</b>	0.200(20.0)	0.216(21.6)	<b>RT-16P</b>	0.071(0.29)	0.070(0.28)
<b>TJ01</b>	0.037(10.3)	0.036(10.3)	<b>TXP5c</b>	0.220(17.1)	0.225(17.4)			

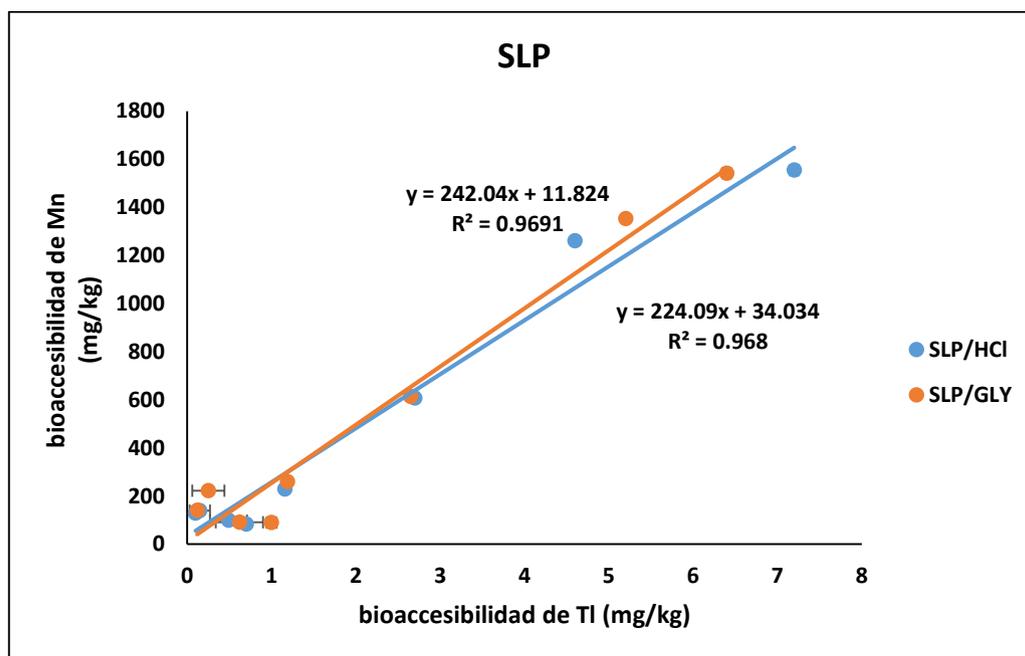
Las muestras de SLP mostraron los contenidos más altos de Tl extraíbles. Esto se debe a que el tratamiento metalúrgico generalmente consiste en procesos de oxidación agresivos, lo que hace que el Tl sea más móvil y soluble.

Los porcentajes de BA de Tl varían entre 0.28 y 86.7%, siendo la zona de SLP la que tiene los contenidos de BA más altos de Tl, aparentemente correlacionados con el contenido de Mn. Estudios previos en esta zona metalúrgica (Cruz-Hernández et al., 2018) mostraron evidencias de unión de Tl con óxidos de manganeso poco cristalinos. El contenido de Mn BA considerablemente alto es llamativo, considerando que la escasa solubilidad de los óxidos de Mn (III/IV), excepto a través de un mecanismo de disolución reductiva. Esto sugiere que el HCl puede estar actuando como un agente reductor débil (Tabla 20).

**Tabla 20** Bioaccesibilidad del Mn en el área de San Luis Potosí.

Muestras	Contenido de Mn bioaccesible			
	SBRC-G (mg/kg)	%	HCl-G (mg/kg)	%
SLP01	222	41.1	139	25.8
SLP02	89.6	17.2	83.6	16.1
SLP03	140	33.4	129	30.6
SLP04	260	19.4	230	17.1
SLP05	91.7	15.3	99.0	16.5
SLP06	1.54x10 <sup>3</sup>	29.7	1.56x10 <sup>3</sup>	29.9
SLP07	615	34.1	608	33.8
SLP08	1.35x10 <sup>3</sup>	96.6	1.27x10 <sup>3</sup>	90.1
SLP09	141	53.8	132	50.8

También se observó una correlación directa muy alta entre Mn y Tl BA (Fig. 29).



**Fig. 29** Comparación de la BA de talio y manganeso en ambas pruebas aplicadas a las muestras de SLP. Las barras de error indican el error estándar.

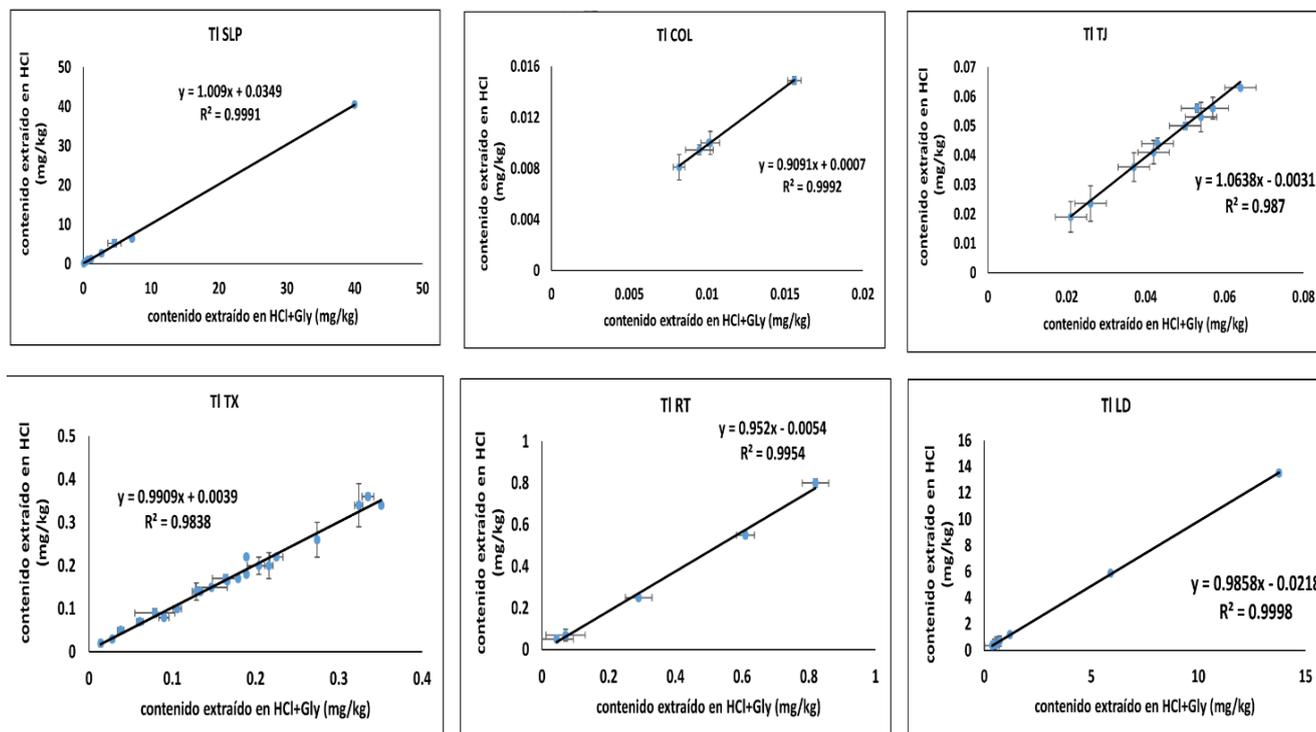
En el caso de las muestras de COL, TJ y TX, los porcentajes de BA de Tl se pueden atribuir a la unión con carbonatos (Tabla 16), donde Tl(I) puede coprecipitar en la calcita mineral (Cruz-Hernández et al., 2018). Además, las especies de Tl débilmente absorbidas pueden estar presentes. En las muestras de España los porcentajes de BA son los más bajos de todos, probablemente porque la mayoría de las muestras presentan pHs ácidos y minerales que retienen Tl que no se pueden disolver fácilmente con el reactivo extractante utilizado.

Es difícil comparar estos datos de BA de Tl con otros estudios, debido a los diferentes protocolos de extracción utilizados, los diferentes tipos de suelos y los diferentes tamaños de partículas utilizados, además de la inexistencia en la literatura de datos de BA de talio en suelos contaminados por residuos mineros.

Finalmente, en general, los contenidos extraídos con HCl puro (pH 1.5) son muy similares a los obtenidos con el método de glicina (SBRC). Aunque para algunas muestras, los contenidos obtenidos con el método de glicina son ligeramente más altos.

### 4.3.1 Correlación entre los métodos de extracción

Para evaluar si el método de extracción simple con HCl es un método adecuado para predecir la posible BA gástrica de TI en una muestra y evaluar la necesidad de glicina de la prueba SBRC, el grado de correlación lineal entre los resultados obtenidos con los dos métodos de extracción fue determinado. Los resultados se presentan en la Fig. 30.



**Fig. 30** Correlaciones obtenidas entre los dos métodos de BA evaluados en todas las muestras, a pH 1.5, con HCl puro y con HCl + Gly (prueba SBRC). Las barras de error indican un error estándar.

Resulta evidente que en todos los sitios estudiados, el TI muestra correlaciones excelentes, con valores de  $r^2$  superiores a 0.98 y con pendientes de 0.91 a 1.06, lo que indica que la prueba SBRC que utiliza glicina puede reemplazarse con total confianza por el método de extracción simple de HCl.

En general, las correlaciones obtenidas en esta investigación son considerablemente mejores que las aportadas en la literatura en general.

#### 4.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS BIRNESITAS SINTETIZADAS

##### 4.4.1. Estado de oxidación promedio del Mn (EOP) y análisis de tamaño de partículas de las birnesitas

Los valores de EOP del Mn obtenidos para ambas birnesitas fueron muy cercanos a 4, como se muestra en la Tabla 21 y son muy similares a los reportados previamente para preparaciones similares (Villalobos et al., 2003, Wang et al., 2012, Villalobos et al., 2014). Según Wang et al. (2012) una disminución en el EOP del Mn de las birnesitas disminuye considerablemente su capacidad de sorción de metales por la presencia de Mn(II) y Mn(III), por lo que podemos esperar la mayor reactividad de las birnesitas obtenidas.

**Tabla 21** Caracterización de las birnesitas investigadas

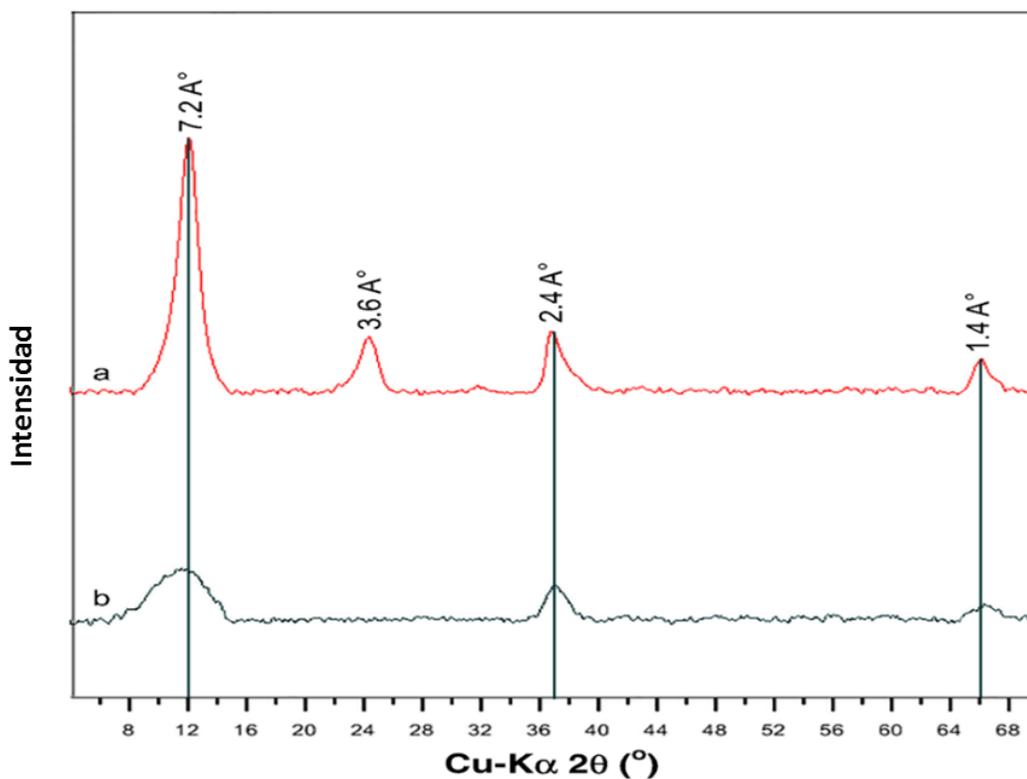
<b>Birnesita</b>	<b>Mn EOP</b>	<b>ASE (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>g Mn/g birnesita</b>	<b>mmol Mn/g birnesita</b>
<b>birn. ácida</b>	4.00 ± 0.02	250	0.48±0.02	8.7±0.4
<b>δ-MnO<sub>2</sub></b>	4.03 ± 0.02	40	0.52±0.01	9.5±0.2

Las áreas superficiales específicas de las birnesitas (ASE) (Tabla 21) tienen valores de 40 m<sup>2</sup>/g para la birnesita ácida y 250 m<sup>2</sup>/g para el δ-MnO<sub>2</sub>, lo que también asegura un tamaño de partícula muy contrastante entre las muestras a investigar. La estructura [capas hexagonales apiladas al azar (Villalobos et al., 2003, 2006)] de las birnesitas y su morfología dendrítica y fibrosa cristalina (Villalobos et al., 2003) son muy similares, pero la birnesita ácida está compuesta de cristales más grandes en promedio que el δ-MnO<sub>2</sub>.

##### 4.4.2. Análisis por Difracción de rayos X

Como puede observarse, ambos sólidos tienen bandas de intensidad amplia y baja, indicativos de baja cristalinidad (Fig. 31). Los picos que se distinguen corresponden a los planos característicamente poco cristalinos de la birnesita hexagonal (JCPDS No. 86-0666). La birnesita ácida muestra 4 picos anchos a ~ 7.2, ~ 3.6, ~ 2.4, ~ 1.4 Å correspondientes a las reflexiones basales [001] y [002], y a las reflexiones [100] y [110], respectivamente, mientras que el δ-MnO<sub>2</sub> contiene los mismos picos, aunque más anchos, excepto el que tiene a 3.6 Å debido a su tamaño de partícula mucho más pequeño (véase el patrón de referencia para la birnesita turboestrática, Drits et al., 1997).

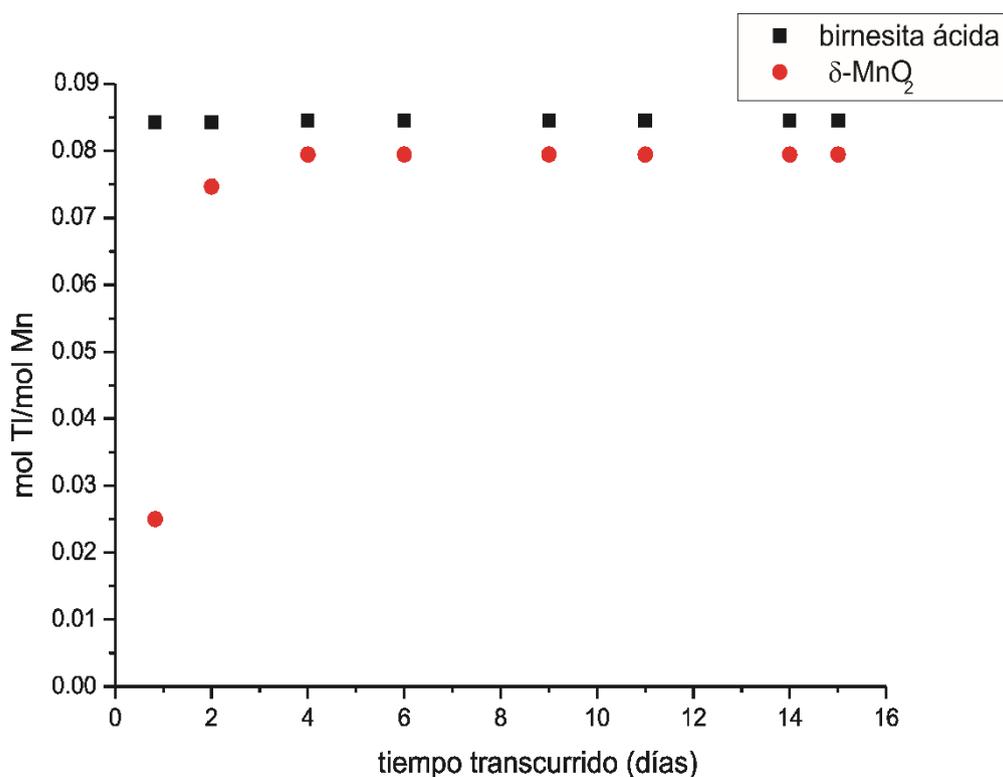
Estos patrones de DRX confirman las fases esperadas y no muestran la presencia de impurezas. La principal diferencia entre ambas birnesitas proviene de la amplitud y el ancho de las bandas obtenidas. Villalobos et al. (2006) concluyeron que la birnesita ácida, que consistentemente proporciona la misma superficie específica, muestra un número de láminas por cristal de aproximadamente 6, por lo que se deduce de la banda de menor intensidad para el  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, que debe tener un número menor de capas por partícula. Para una muestra de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, de 121 m<sup>2</sup>/g, se había modelado previamente un número de capas de aproximadamente 3 (Villalobos et al., 2006). Por lo tanto, se espera algo similar para la muestra de este trabajo (ASE de 250 m<sup>2</sup>/g, ver Tabla 21). El mayor ancho de la primera banda a 12.3 (7.2 Å<sup>0</sup>) indica un tamaño de partícula más pequeño, que ya fue revelado por la alta ASE de 250 m<sup>2</sup>/g.



**Fig. 31** DRX en polvo de los óxidos de manganeso sintetizados. (a) Birnesita ácida (b)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>

#### 4.5 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO

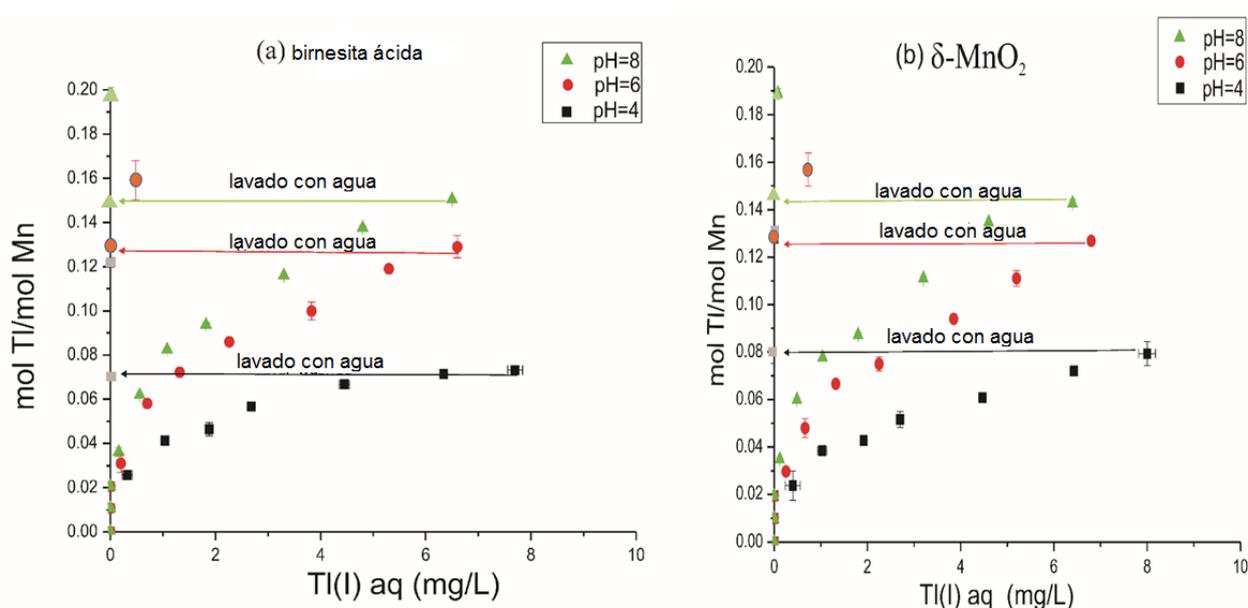
A partir de experimentos cinéticos (Fig. 32), se observa que la mayor parte de la retención en ambas birnesitas se produce en las primeras 24 horas, sin embargo, en el  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (fig. 32) se alcanzó el valor máximo hasta después de los 4 días. Para garantizar el equilibrio, especialmente a concentraciones más altas, se decidió dejar todas las muestras de la isoterma de sorción agitando durante cinco días antes de tomar la muestra. Es evidente en estos gráficos que no se sorbe todo el Tl agregado, dejando aproximadamente del 35 al 40% de dicho Tl(I) en solución.



**Fig. 32** Tl sorbido normalizado con Mn en la estructura de la birnesita inicial en función del tiempo transcurrido para (cuadrados) birnesita ácida, y (círculos)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Los experimentos de sorción se llevaron a cabo a 25 °C, pH = 8. Concentración inicial de Tl 3 mg/L. Concentración de sólidos 12 mg/L (es decir, 0.14 y 0.12 mol<sub>tot</sub>Tl/ molMn, respectivamente). Fuerza iónica 0.01 M.

#### 4.5.1 Isotermas de sorción de Tl(I)

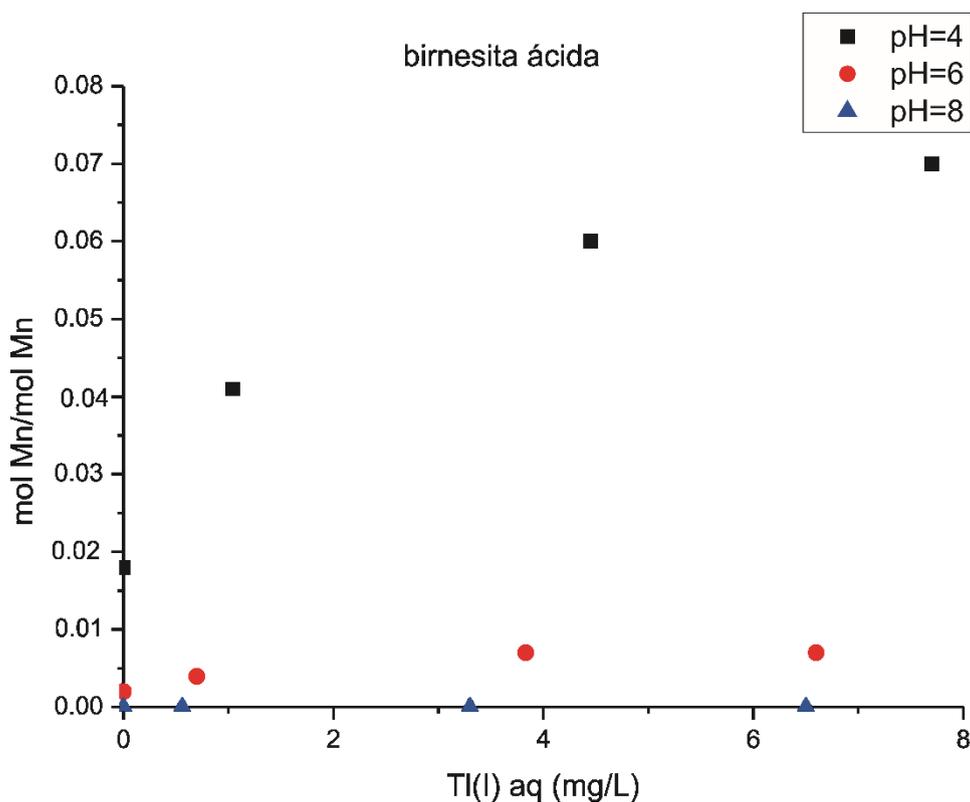
Los experimentos de adsorción en equilibrio (isotermas) se realizaron a valores de pH de 4, 6 y 8 y las concentraciones de Tl usadas fueron lo suficientemente altas como para buscar la capacidad máxima de sorción (Fig. 33). Los resultados muestran que los máximos claramente no se alcanzaron, y las isotermas empinadas todavía estaban presentes en valores sorbidos tan altos como 0.15 Tl/Mn. Esto indica que la capacidad inicial basada en el contenido de sitios vacantes fue claramente superada. Esto es esperado, ya que por cada Tl(I) oxidado, se espera que un Mn(IV) se reduzca a Mn(II) y abandone la capa, creando nuevas vacancias.



**Fig. 33** Isotermas de sorción de Tl(I) en birnesitas con tres valores de pH y fuerza iónica de 0.01 M de NaNO<sub>3</sub>. Los experimentos de sorción se realizaron a 25 °C, pH 4, 6 y 8. Concentración de sólidos 12 mg/L.

El Mn(II) liberado en solución solo coincide con el Tl(I) sorbido a pH 4 (Fig. 34(birnesita ácida)), en los otros valores de pH es considerablemente más bajo que el Tl(I) sorbido (Fig. 34). Esto ocurre porque a pH 4 los protones compiten favorablemente por los sitios de sorción y evitan la sorción del Mn(II) generado (Villalobos et al., 2014). Estas observaciones proponen un mecanismo continuo de oxidación de Tl(I) a Tl(III).

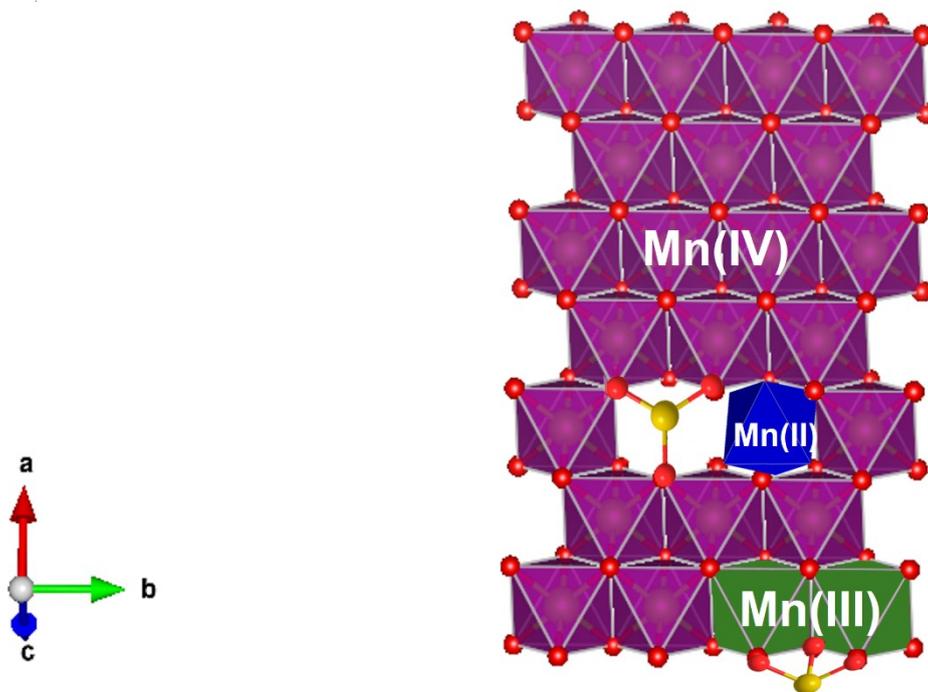
Teniendo en cuenta la reacción estequiométrica para oxidar Tl(I) y convertir el Mn(IV) en Mn(II) (ecuación 8), se requieren protones; sin embargo, las concentraciones sorbidas aumentaron con el pH (Fig. 33), lo que sugiere que el efecto predominante en el proceso de sorción es la carga neta de la birnesita, que se vuelve más negativa a medida que aumenta el pH, es decir, los protones compiten con el Tl(I) por los sitios de sorción. El  $pH_{pznpc}$  reportado para las birnesitas es 2-3 (Olivos-Suarez, 2008; Sposito, 2016). Por lo tanto, el paso determinante de la reacción de oxidación total podría ser la sorción inicial de Tl(I) sobre un sitio vacante.



**Fig. 34** Manganese disuelto en función de Tl(I) en equilibrio en diferentes condiciones de pH.

A valores de pH superiores a 4, el Mn(II) se retiene principalmente en la estructura de la birnesita, especialmente a pH 8, donde no se detectó Mn(II) en la solución (Fig. 34). Esta retención debe ocurrir fuera del plano de la capa (en la capa intermedia, octaedro azul, Fig. 35) porque el Mn(II) es demasiado grande para caber en el sitio de Mn(IV). El mecanismo exacto para la sorción/oxidación progresiva de Tl(I) es menos claro

cuando el Mn(II) permanece en la estructura de la birnesita porque el desequilibrio de carga que deja en la vacante sobre la que se asienta es solo de -2, es decir, no puede acomodar un Tl(III) (Fig. 35). Es posible que el Mn(II) se comprometa con un Mn(IV) adyacente (Hinkle et al., 2016) para crear dos átomos de Mn(III). El que se origina de Mn(IV) podría permanecer en la capa, mientras que el de Mn(II) podría permanecer en la región de la capa intermedia. Esto crearía un desequilibrio de carga en la vacante de -1, que podría acomodar un nuevo Tl(I). Dónde ocurre la oxidación posterior de este Tl(I) para crear un Tl(III) no está claro, pero de alguna manera los átomos de Tl(III) deben terminar uno junto al otro para formar finalmente el sólido de  $Tl_2O_3$ , avicenita, claramente detectada por DRX en cargas elevadas de Tl(I).



**Fig. 35** Modelo gráfico que muestra configuraciones de complejos de Tl en óxidos de manganeso de capa pobremente cristalina, basado en distancias interatómicas de EXAFS (Peacock y Moon, 2012). Complejo de triple esquina compartida (TCS) arriba/abajo de sitios vacantes; y complejo de doble esquina compartida (DCS) en los bordes de las partículas.

Por otro lado, si se superponen las isotermas de ambas birnesitas, se encuentra prácticamente el mismo comportamiento en cada valor de pH y concentración de Tl(I), independientemente de las birnesitas. Esto significa que el proceso de sorción/oxidación es independiente tanto del tamaño de partícula como del contenido inicial de los sitios vacíos, probablemente porque por cada Tl(I) oxidado se forma un Mn(II), dejando la estructura de capas, y por lo tanto, creando nuevos sitios vacantes con la posibilidad de sorber Tl(I) adicional. En el balance total, cada Tl(I) oxidado a Tl(III) y cada Mn(IV) adyacente reducido a Mn(II) solo

neutraliza 5 cargas negativas de la unidad de la red -8 generadas por dos sitios vacantes (es decir, el original y el recientemente formado), dejando 3 cargas negativas capaces de continuar sorbiendo Tl(I) en cada paso.

Aparentemente, el pH solo cambia la afinidad y el grado en que ocurre esta sorción/oxidación. Para valores de pH más altos, es menos evidente cómo se produciría este mecanismo como se indicó anteriormente, pero es un hecho que se producen concentraciones progresivamente mayores de Tl(III), a medida que aumenta el pH.

Todas las isothermas en ambas birnesitas son del tipo Freundlich. Los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 22 coinciden entre ambas birnesitas.  $K_f$  disminuye a medida que el pH disminuye, pero los valores de  $n$  son bastante constantes, lo que indica que el mecanismo de sorción es probablemente el mismo, y el cambio de pH solo cambia la afinidad y el grado de sorción/oxidación, como se concluye de la Fig. 33.

**Tabla 22** Parámetros de la ecuación de Freundlich para la sorción de Tl(I) en birnesitas\*.

Birnesita	pH	$K_f$	$n$	$R^2$
<b>birn. ácida</b>	8	0.0759	0.38	0.9954
<b><math>\delta</math>-MnO<sub>2</sub></b>	8	0.075	0.35	0.995
<b>birn. ácida</b>	6	0.063	0.39	0.991
<b><math>\delta</math>-MnO<sub>2</sub></b>	6	0.058	0.42	0.9932
<b>birn. ácida</b>	4	0.039	0.33	0.9873
<b><math>\delta</math>-MnO<sub>2</sub></b>	4	0.035	0.39	0.9889

\*  $K_f$  es la constante de afinidad de Freundlich;  $n$  es la constante de Freundlich relacionada con la intensidad de sorción y  $R^2$  es el coeficiente de correlación en el procedimiento de linealización, que consiste en representar  $\text{Log Tl(I) sorbido vs. Log Tl(I) aq}$ , ambos en equilibrio.

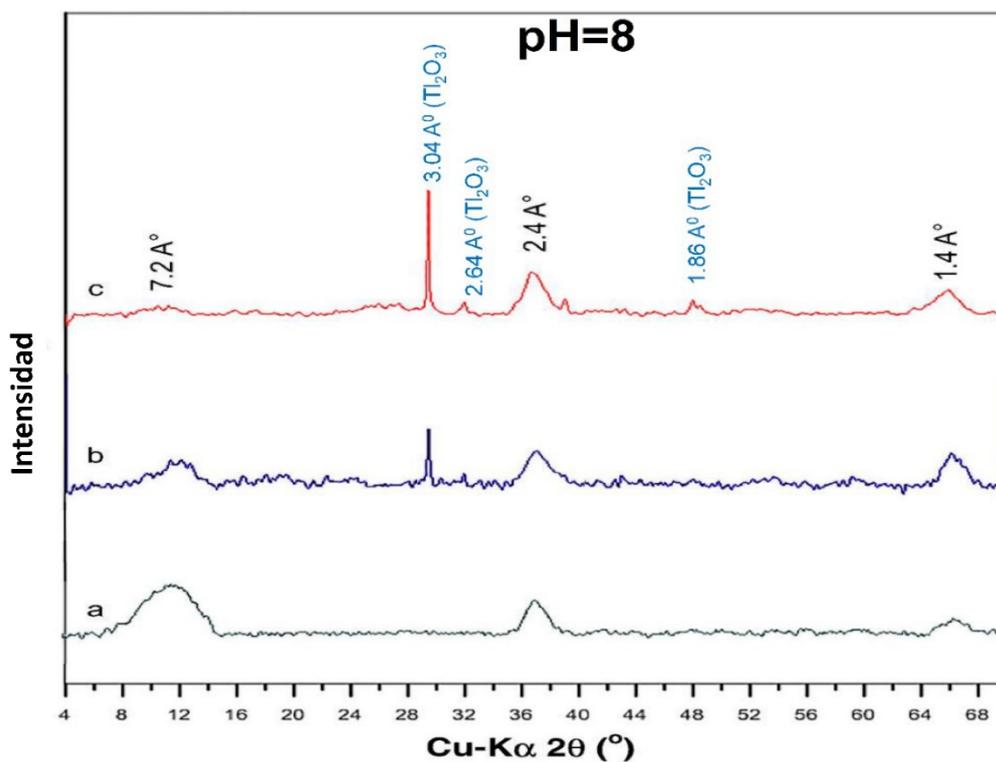
Después de eliminar el Tl(I) acuoso en equilibrio en los últimos puntos de las isothermas en cada valor de pH, no se observó desorción de Tl(I) en la solución (todo el Tl sorbidos/oxidados se encuentra unido formando complejos de esfera interna); y el reequilibrio con 0.049 molTl/molMn adicionales produjo sorción completa de esta nueva concentración, con muy poco Tl(I) restante en solución (<1 mg/L) solo a pH 6 (Fig. 33). Nuevamente, las concentraciones de Mn(II) liberados a la fase acuosa que acompañaba a estos nuevos resultados de sorción de Tl eran exactamente los mismos que los de Tl sorbidos a pH 4, pero insignificantes a pH 6 y 8 (no mostrados), como con las isothermas iniciales.

A pesar de la alta capacidad de sorción/oxidación de Tl(I) que muestra la birnesita (Fig. 33) una fracción destacable del Tl(I) añadido a la solución queda sin retener al alcanzar el equilibrio en cada uno de los puntos de la isoterma (Fig 33). Para confirmar que pequeñas adiciones escalonadas con concentraciones muy pequeñas de Tl(I) acuoso pueden ser continuamente sorbidas/oxidadas por la birnesita en condiciones de equilibrio, las suspensiones correspondientes a los últimos puntos de las isotermas fueron lavadas y se reequilibraron con agua ultrapura y añadiéndose después Tl(I) (0.049 molTl/molMn), (Fig. 33). Como resultado se observó que después de lavar con agua, no se regeneró Tl(I), lo que apunta a la naturaleza irreversible de la reacción redox. Se añadió Tl(I) y completamente se sorbió/oxidó sin dejar Tl(I) sobrante en solución, por lo tanto, los puntos de isoterma para estos pasos (símbolos de color claro en Fig.33) aparecen en el valor cero para el eje de las x, excepto aquellos a pH 6, en cuyo caso se pueden determinar pequeñas concentraciones (<1 mg/L) de Tl(I) sobrantes en la fase acuosa. Estos experimentos confirman que si la adición de Tl(I) se hubiera realizado en cantidades más pequeñas, se hubiera podido alcanzar niveles de retención de Tl(I) próximos al 100% para cada concentración inicial establecida y las birnesitas podrían haber experimentado capacidades similares de sorción/oxidación. Es decir, no es necesario tener concentraciones altas de Tl(I) en la solución como pueden ser las mostradas por las isotermas iniciales (Fig. 33) para oxidar altas concentraciones de Tl(I), sino que concentraciones muy pequeñas de Tl(I) pueden escalonarse y oxidarse gradualmente hasta valores altamente significativos. En entornos reales de contaminación del sistema suelo-agua, este es el mecanismo más probable, y subraya la importancia y la alta capacidad de las birnesitas para inmovilizar la Tl(I) acuoso.

#### **4.6 INFLUENCIA DE LA SORCION DE Tl(I) EN LA ESTRUCTURA DE LAS BIRNESITAS**

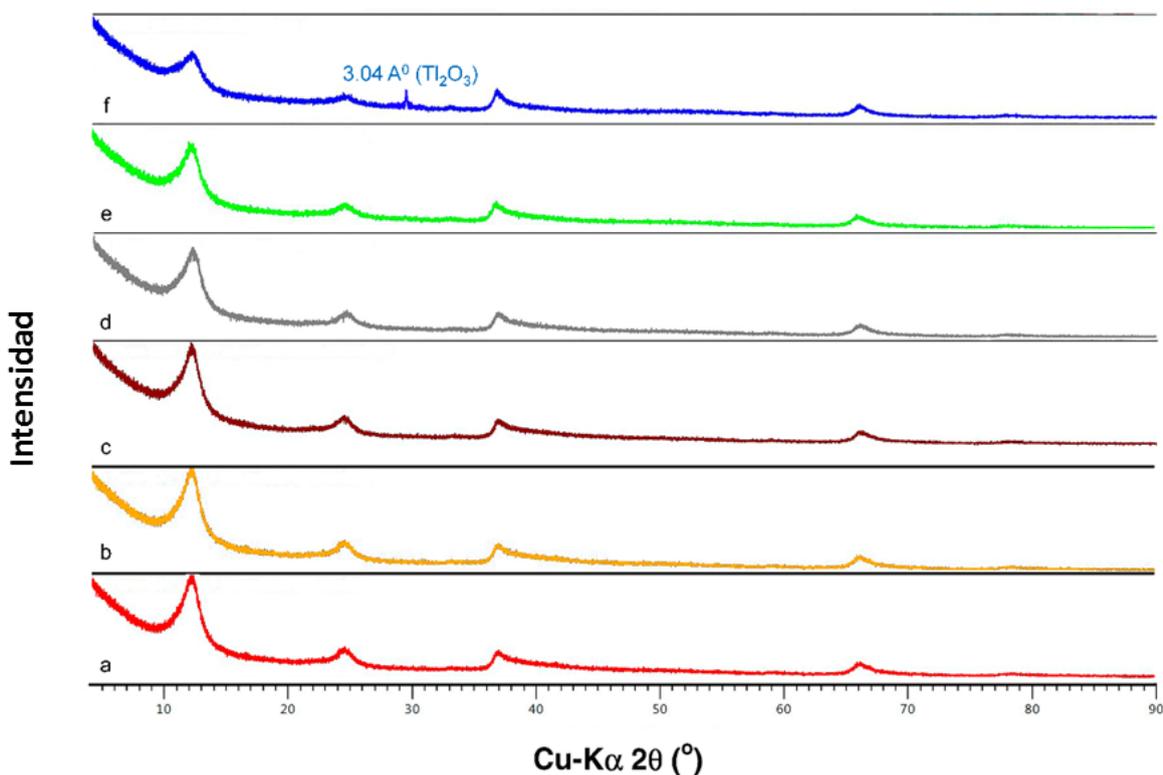
##### **4.6.1 Difracción de rayos X**

Los patrones de DRX en polvo de las muestras de sorción procesadas a pH 8 [tres puntos para el  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (0, 0.11 y 0.14 molTl/molMn)] y seis puntos para la birnesita ácida [0, 0.02, 0.036, 0.082, 0.11, y 0.15 molTl/molMn)] se muestran en las Figs. 36 y 37, respectivamente, y ayudan a evaluar cómo la sorción de Tl afecta la estructura de las birnesitas.



**Fig. 36** Patrón de difracción de rayos X en polvo de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> con Tl(I) sorbido a pH 8, (a) sin Tl, (b) 0.11 molTl/molMn, (c) 0.14 molTl/molMn.

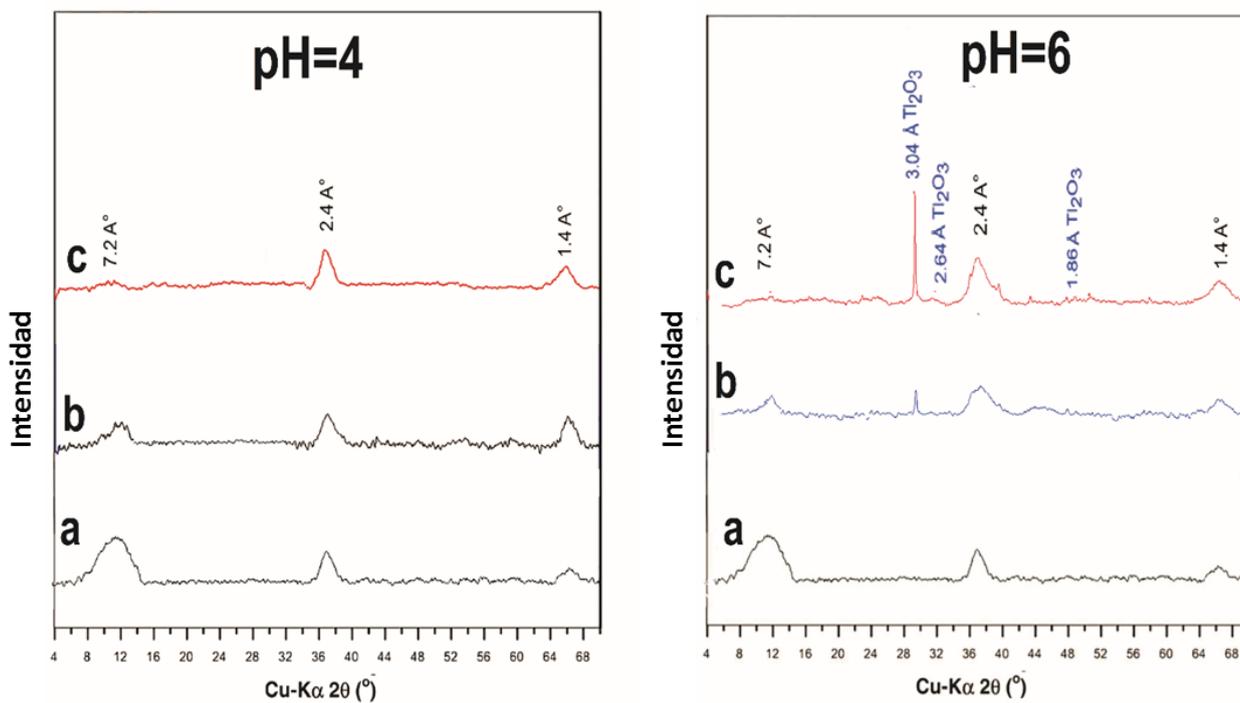
Con el aumento en el contenido de Tl(I) sorbido, los patrones de difracción en las regiones de ángulo bajo (5-30 ° 2 $\theta$  Cu K $\alpha$ ) cambian sistemáticamente. En primer lugar, la intensidad de la reflexión (001) disminuye en gran medida en el  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> hasta su desaparición casi completa, mostrando una deslaminación (casi) total en la estructura del óxido. Paralelamente, comienzan a aparecer los picos correspondientes a la precipitación de avicenita (Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [3.04 Å, 2.64 Å y 1.86 Å, JCPDS No. 01-074-1102] producto de la oxidación a Tl(III). Los patrones de DRX de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> con Tl sorbido muestran que a medida que las concentraciones sorbidas de Tl(I) aumentan, se produce una disminución rápida en la cristalinidad de la birnesita. También parece haber un ligero ensanchamiento de las bandas de birnesita en los ángulos superiores que corresponden a las reflexiones [100] y [110], probablemente debido a la disolución de la birnesita y al descenso adicional en el tamaño de partículas (dispersión coherente).



**Fig. 37** Patrón de difracción de rayos X en polvo de birnesita ácida con Tl(I) sorbido a pH 8, (a) sin Tl sorbido, en (b) 0.02, (c) 0.036, (d) 0.082, (e) 0.11 y (f) 0.15 moles de Tl/mol de Mn.

En el caso de la birnesita ácida (Fig. 37), la sorción de la concentración más alta de Tl en su estructura, que ocurre a pH 8, causa una disminución (media) importante en la amplitud de los dos primeros picos de DRX (correspondientes a las reflexiones 001 y 002). A cargas más bajas de Tl, todas las señales permanecen iguales y con una amplitud constante hasta una concentración de 0.082 molTl/mol Mn. La disminución de los dos primeros picos parece coincidir con la aparición de avicenita ( $Tl_2O_3$ ), aunque esta fase de Tl(III) se forma en una cantidad mucho menor que para  $\delta$ - $MnO_2$ , es evidente a partir de la intensidad mucho más baja del pico a 3.04 Å y la ausencia de otros picos de diagnóstico para avicenita. Esto es bastante contrastante incluso en comparación con el  $\delta$ - $MnO_2$  a pH 6 (Fig. 38). La formación de avicenita en birnesita ácida sugiere una probable delaminación de aproximadamente la mitad de las capas de la birnesita original, mientras que  $\delta$ - $MnO_2$  parece deslaminarse completamente por la misma capacidad de sorción de Tl, pero esto es probablemente porque comienza con menos capas por partícula.

A valores de pH más bajos (pH 4 y pH 6, Fig. 38) se observa un comportamiento similar en  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (0, 0.06 y 0.08 molTl/mol Mn a pH 4, y 0, 0.09 y 0.12 molTl/molMn a pH 6). A medida que aumenta el contenido de Tl(I) sorbido, se produce una delaminación casi total del óxido. Sin embargo, a pH 4 no aparecen reflejos de avicenita, y a pH 6 muestran intensidades algo menores. Independientemente del pH, la sorción de Tl(I) afecta la cristalinidad de la birnesita de manera similar. La diferencia fundamental es que al valor de pH más bajo investigado (pH 4) no se observa precipitación de avicenita, aunque no se puede descartar una pequeña cantidad por debajo del límite de detección de DRX.



**Fig. 38** Difracción de rayos X en polvo de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> con Tl(I) sorbido a pH 4, (a) sin Tl, (b) 0.06 moles de Tl/mol de Mn, (c) 0.08 moles de Tl/mol de Mn; a pH 6, (a) sin Tl, (b) 0.09 moles de Tl/mol de Mn, (c) 0.12 moles de Tl/mol de Mn.

#### 4.6.2 Área superficial específica y micromorfología

Al medir el área de superficie específica (ASE) de las mismas muestras que se analizaron mediante DRX (Fig. 36 y 37), también se puede investigar la influencia de la sorción de Tl en la morfología y la agregación de las birnesitas. Los primeros cuatro puntos de los cinco analizados en la birnesita ácida no muestran cambios apreciables en la ASE (Tabla 23). Sin embargo, a una carga Tl/Mn de 0.15, se observó un aumento considerable en ASE, 2.4 veces mayor que en las muestras anteriores, coincidiendo con la aparición de avicenita (Fig. 37). Las observaciones de ASE similares en la birnesita ácida sugieren que se conserva la estructura laminar de la birnesita original. Además, podemos especular que solo una pequeña proporción de Tl se une a las capas externas de la birnesita (de lo contrario, la determinación de BET mostraría una disminución de la adsorción de nitrógeno), y el resto se ubicará en la zona de la capa intermedia, por encima o por debajo de la vacante de sitios octaédricos de Mn. De acuerdo con los resultados de DRX, la muestra más concentrada de Tl sorbido mostró un aumento considerable de ASE (Tabla 23, es decir, correspondiente a una disminución en el tamaño de partícula.

Los valores de ASE se ven afectados por el tamaño de los cristales de birnesita o por los tamaños de los agregados de estos cristales, cuando se seca para la determinación de BET. Según lo revelado por DRX, el tamaño del cristal de la muestra más concentrada de Tl sorbida en birnesita ácida debe disminuir como resultado de su delaminación parcial y esto puede explicar, al menos parcialmente, el aumento observado en ASE (de 40 a 104.2 m<sup>2</sup>/g). La disolución lateral de las partículas también puede contribuir a la disminución global del tamaño de partícula tras la sorción de Tl.

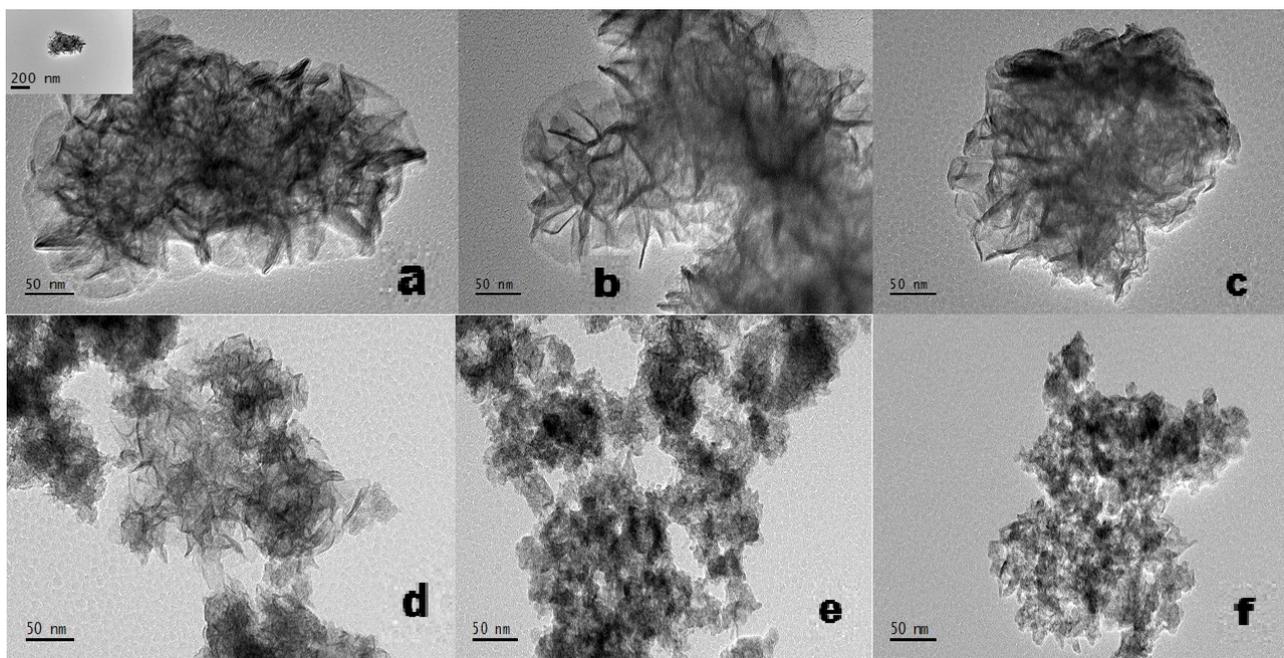
**Tabla 23** Áreas superficiales específicas (ASEs) de las muestras de birnesita con Tl sorbido.

<b>Birnesita ácida</b>		<b>δ-MnO<sub>2</sub></b>	
<b>molTl/mol Mn</b>	<b>ASE (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>molTl/mol Mn</b>	<b>ASE (m<sup>2</sup>/g)</b>
0	40	0	250
0.02	40	0.11	154.6
0.036	40	0.14	113.3
0.082	43		
0.11	43		
0.15	104.2		

Por el contrario, en el caso del  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> se observó el efecto opuesto en el ASE. El proceso de deslaminación aparente cuando el óxido de Tl(III) precipitó causó una disminución considerable en ASE (Tabla 23).

La disminución en el ASE de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> es opuesta al efecto observado en la birnesita ácida, pero podría explicarse por el hecho de que cuando las capas de nanopartículas individuales se dejan en suspensión y se secan, se agregan más intensamente que en el caso de las partículas más grandes con un mayor número de capas por partícula. Sin embargo, es notable que el ASE de ambas birnesitas tiende a un valor absoluto similar a la concentración más alta de Tl sorbido, entre 104 y 113 m<sup>2</sup>/g. Esto podría deberse al hecho de que en la disolución de las birnesitas durante su reducción por Tl(I), el estado final de ambas es similar independientemente de su tamaño inicial.

Las imágenes TEM de las birnesitas correspondientes se muestran en la Fig. 39. Todas las imágenes muestran pequeñas partículas agregadas, con una regularidad geométrica pobre y baja cristalinidad. A medida que aumentaba la carga de Tl, se produce una disminución en las láminas estructurales visibles.



**Fig. 39** Imágenes TEM de birnesitas con Tl(I) sorbido con magnificación de la imagen iguales para birnesita ácida en: (a) 0, (b) 0.11 y (c) 0.15 molTl/molMn; y para  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> en: (d) 0 (e) 0.11, y (f) 0.14 molTl/mol de Mn.

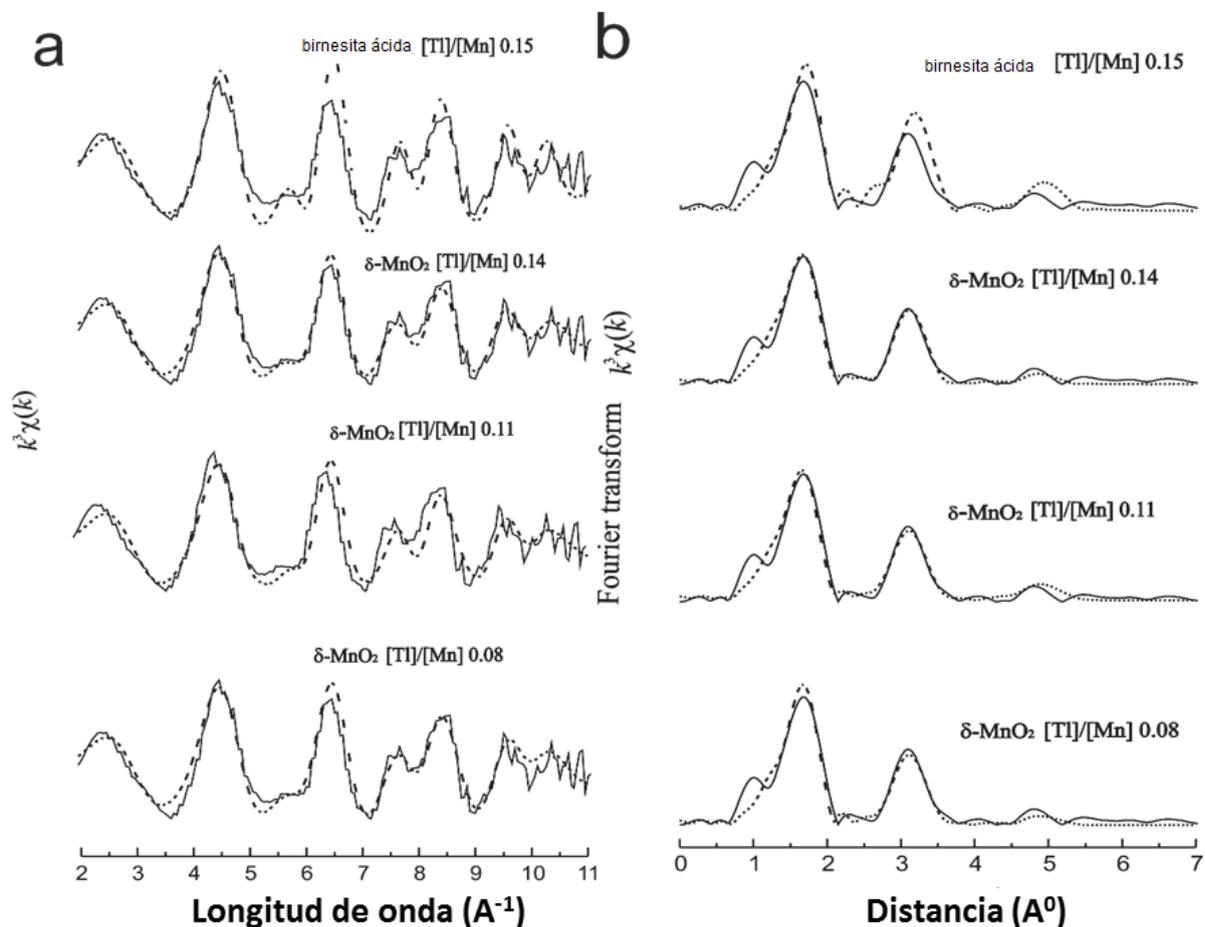
Comparando la morfología de las birnesitas puras (Fig. 39a y d) podemos observar el tamaño de partícula evidente más pequeño de la  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, en comparación con la de la birnesita ácida, lo que explica la gran diferencia de las ASE (Tablas 21 y 23).

En el caso de birnesita ácida, la sorción de Tl(I) a una relación molar de 0.11 con respecto al Mn inicial no muestra una disminución clara en la estructura laminar, confirmando lo que se observó en los difractogramas de rayos X (Fig. 39a y e), ni en el tamaño de partícula, como se muestra por los valores de ASE (Tabla 23). Sin embargo, cuando esta relación aumenta a 0.15 y se forma avicennita (Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), se produce una disminución en el número de láminas en las partículas, así como el tamaño de partícula (Fig. 39c), de acuerdo con los resultados de DRX y ASE.

En el caso del  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, los tamaños de los agregados parecen aumentar a medida que aumenta la cantidad de Tl(I) sorbido (Fig. 39d, e y f), lo que concuerda con una disminución en ASE (Tabla 23), pero la desaparición de las láminas de la muestra con una relación molar de 0.11 Tl/Mn también es evidente (Fig. 39f), también coherente con los difractogramas de rayos X (Fig. 36). Esto coincide con la aparición de avicennita en fase sólida (Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### **4.6.3 Resultados EXAFS de birnesitas con Tl(I) sorbido**

Los espectros XANES de las cuatro muestras procesadas (una birnesita ácida y tres muestras de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) indicaron un borde de absorción claro correspondiente a Tl(III), mostrando un pico débil, seguido de un hombro y culminando en un fuerte pico de absorción de alrededor de 12680 keV (en comparación con el estándar monovalente, que muestra un único pico de absorción a aproximadamente 12658 keV) (no mostrado), que coincide con los aportados anteriormente por Peacock y Moon (2012) (véase su Fig. 2). Los espectros EXAFS de estas muestras fueron bastante similares (Fig. 40a). Todos muestran picos de transformada de Fourier a distancias interatómicas (no desplazadas) indicadas de 1.7, 3.1 y 4.8 Å, que corresponden a las distancias Tl-O, Tl-Mn<sub>3,4</sub> y Tl-Mn<sub>5,6</sub> (Fig. 40b). El  $k^3\chi(k)$  para la birnesita ácida muestra una mayor amplitud y características no sinusoidales definidas más claramente a 5.7 Å<sup>-1</sup> y 8 Å<sup>-1</sup> que las muestras  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Esta tendencia se puede ver en las magnitudes de Fourier.



**Fig. 40** (a) Tl  $L_3$ -edge EXAFS, y (b) Transformadas de Fourier de EXAFS para las muestras de birnesitas con Tl(I) sorbido. La línea sólida son datos, las líneas punteadas son ajustes.

Los resultados del ajuste del modelo simplificado Peacock y Moon (2012) se resumen en la Tabla 24 (incluidos números fijos de vecinos ( $N$ ) para Tl-O y Tl-Mn capas de seis), con resultados completos que muestran todos los parámetros y errores estándar en la Tabla 25. Las definiciones de parámetros y los números de coordinación asumidos se dan en la Tabla 26. No se observa una tendencia clara con la concentración de Tl en las muestras de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Las distancias en las cuatro muestras concuerdan relativamente bien con los valores de Peacock y Moon (2012), excepto que la distancia Tl-Mn<sub>5,6</sub> es más corta en 0.12 Å que en el trabajo anterior. Esta distancia resulta incluso más corta en el ajuste a la muestra de 0.08 molTl/mol Mn, pero puede no producir ningún efecto porque la fase del pico en la transformada de Fourier para este espectro coincide con las de las otras muestras. La birnesita ácida difiere de las muestras  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> en que la MSRD para las capas O y Mn son más bajas en aproximadamente 0.004 Å<sup>2</sup> para la birnesita ácida.

**Tabla 24** Resultados de los análisis de los espectros EXAFS de birnesita con Tl sorbido.

Parámetro	Birnesita	ácida	$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	Unit	Error
	[Tl]/[Mn]=0.15	[Tl]/[Mn]=0.14	[Tl]/[Mn]=0.11	[Tl]/[Mn]=0.08			
R(O1)	2.25	2.23	2.23	2.23	2.23	Å	0.015
R(O2)*	2.16	2.15	2.15	2.15	2.15	Å	0.015
$\Delta\sigma^2(O)$	0.006	0.010	0.010	0.010	0.007	Å <sup>2</sup>	0.002
R(Mn3,4)	3.62	3.61	3.60	3.60	3.60	Å	0.015
R(Mn5,6)	5.48	5.46	5.48	5.48	5.32	Å	0.05
"DES" fract.	0.18	0.18	0.20	0.18	0.18	-	0.03
R(MnDES)	3.45	3.31	3.29	3.29	3.28	Å	0.03

\* R(O1) limitado a 0.08 Å mayor que R(O2).

**Tabla 25** Ajuste de los parámetros para los cuatro espectros EXAFS, con errores estandar según lo informado por Artemis. El factor R se define como el residuo medio cuadrático normalizado.

Parámetro	Birnesita	ácida	$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	$\delta$ -MnO <sub>2</sub>
	[Tl]/[Mn]=0.15	[Tl]/[Mn]=0.14	[Tl]/[Mn]=0.11	[Tl]/[Mn]=0.08	
amp	0.738549+/-0.1503	0.731268 +/- 0.1541	0.765634+/-0.1659	0.677767+/- 0.1107	
enot	-6.205386+/-1.6827	-7.223759 +/-1.4507	-7.780707+/- 1.7485	-7.298658+/- 1.4183	
delrO1	-0.017452+/-0.0103	-0.032562 +/-0.0118	-0.029128+/- 0.0132	-0.028815+/- 0.0091	
ssO1	0.005843+/-0.0015	0.009729 +/- 0.0020	0.009561+/- 0.0022	0.007379+/- 0.0013	
delrMn4	0.001787+/-0.0183	-0.002961 +/-0.0140	-0.010838+/- 0.0177	-0.014794+/- 0.0149	
delrMn5	-0.116852+/-0.0535	-0.134926 +/-0.0100	-0.116594+/- 0.0877	-0.281848+/- 0.0103	
ssMn4	0.008273+/-0.0017	0.012189 +/- 0.0016	0.013460+/- 0.0016	0.012722+/- 0.0013	
ssMS	0.013062 +/-0.0094	0.015114 +/- 0.0027	0.018610+/- 0.0147	0.011947+/- 0.0013	
ampOx	-not used -	0.076640 +/- 0.0464	0.038584+/- 0.0465	-0.039428+/- 0.0395	
xdes	0.179626 +/-0.0808	0.180876 +/- 0.0493	0.195024+/- 0.0564	0.176811+/- 0.0462	

delrdes	-0.167049 +/-0.052	-0.304548 +/-0.0225	-0.318198+/- 0.0255	-0.321356+/- 0.0230
R-factor	0.049	0.047	0.062	0.038

**Tabla 26** Rutas y parámetros libres utilizados en el ajuste de EXAFS. Para cada ruta, se enumera la distancia efectiva nominal R0 (Å), el (los) átomo (s) de dispersión, el número de coordinación asumido, la amplitud (S02) y el desplazamiento relativo medio-cuadrado (ss, en Å<sup>2</sup>).

R <sub>0</sub>	what	dr	N	amp	ss
Peacock cluster y DES					
2.1800	O2	delrO1	3	amp	ssO1
2.2601	O1	delrO1	1	amp	ssO1
3.6149	Mn4	delrMn4	6	amp*(1-xdes)	ssMn4
3.6149	Mn(DES)	delrdes	6	amp*xdes	ssMn
5.6000	Mn5	delrMn5	6	amp*(1-xdes)	4
5.6020	Mn5-O2	delrMn5	6	amp*(1-xdes)	s
5.6041	O2-Mn5-O2	delrMn5	3	amp*(1-xdes)	sMn4
Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sitio 1					
2.2703	O1	-0.0334	6	0.25*ampOx	0.00402
3.4953	Tl2	-0.0086	6	0.25*ampOx	0.00402
3.9688	Tl2	-0.0086	6	0.25*ampOx	0.0057
4.1601	O2	-0.0086	6	0.25*ampOx	0.0057
4.2667	O3	-0.0086	6	0.25*ampOx	0.0057
Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sitio 2					
2.1968	O1	-0.0334	2	0.74*ampOx	0.00402

2.2922	O2	-0.0334	2	0.74*ampOx	0.00402
2.3212	O3	-0.0334	2	0.74*ampOx	0.00402
3.4956	Tl1	-0.0086	2	0.74*ampOx	0.0057
3.5116	Tl2	-0.0086	4	0.74*ampOx	0.00572
3.9684	Tl1	-0.0086	2	0.74*ampOx	0.01316
3.9825	Tl1	-0.0086	4	0.74*ampOx	0.01316
3.9987	O4	-0.0086	2	0.74*ampOx	0.0057

---

Hacer ajustes por separado de los espectros desconocidos a un modelo teórico como el que usa Artemis no es la forma más sensible de detectar pequeñas diferencias entre los espectros. Una forma de hacer una comparación directa entre los espectros es filtrar por Fourier una capa dada en cada uno, luego usar una de estas capas filtradas como referencia en una capa adecuada para los demás. Hacer esto con la primera capa de 0.08 molTl/molMn (ambas distancias Tl-O) ya que la referencia muestra que las distancias promedio de Tl-O son todas iguales dentro de 0.01 Å, de acuerdo con el ajuste Artemis, y que el relativo MSRD para las capas de O, con respecto a la muestra del 8%, son 0.0015 Å<sup>2</sup>, 0.0005 Å<sup>2</sup>, 0 (por definición) y -0.0021 Å<sup>2</sup> para los 0.14 molTl/mol de Mn, 0.11 molTl/molMn, 0.08 molTl/mol Mn (para δ-MnO<sub>2</sub>) y para 0.15 molTl/mol Mn (para muestras de birnesita ácida), respectivamente. Por lo tanto, parece que una carga de Tl grande contribuye al desorden que afecta incluso la distribución de la distancia Tl-O del primer vecino.

En todas las muestras, alrededor del 15-20% de la coordinación Tl-Mn fue de aproximadamente 3.3 Å, que tomamos, a falta de una mejor explicación, para representar Tl(III) en un sitio DES. En la muestra más concentrada de δ-MnO<sub>2</sub>, encontramos aproximadamente el 10% del Tl en forma de óxido, aunque esta cifra es muy aproximada. DRX es una técnica mucho más sensible para detectar la presencia de fases cristalinas menores que EXAFS, porque la señal de DRX de tales fases se concentra en una pequeña parte del rango de datos, sobre un fondo relativamente pequeño, mientras que la contribución de una fase menor en EXAFS está distribuido en todo el rango de datos.

## *Capítulo 5*

### **CONCLUSIONES**

#### **5.1 MÉTODO VOLTAMPERÓMETRICO PARA DETERMINAR Tl(I) EN PRESENCIA DE Pb(II) Y Cu(II)**

La voltamperometría de redisolución anódica diferencial de pulso es una técnica robusta para cuantificar Tl(I) a concentraciones bajas similares a las encontradas comúnmente en suelos y sedimentos. También se puede usar para muestras con alto contenido de Tl(I), siempre que las relaciones molares máximas de Pb(II)/Tl(I) de 2000 y Cu (II)/Tl(I) de 400 encontradas en el presente trabajo para el método optimizado, no sean superadas. Este método mejoró a partir del método estándar sugerido (Dhaneswar y Zarparkar 1980, Metrohm 1993, Lukaszewski et al., 2003), en el que los máximos son Pb(II)/Tl(I) de 1000 y Cu(II)/Tl(I) de 100. El estudio de los parámetros de validación concluye que el método optimizado está validado.

#### **5.2 FRACCIONAMIENTO Y MOVILIDAD DE TALIO**

Se encontró una fracción considerable de Tl(I) soluble en agua en todas las muestras, lo que representa un riesgo potencial para la salud no identificado previamente en las áreas minero metalúrgicas. Esta fase altamente móvil puede transportarse fácilmente a acuíferos poco profundos, pero incluso a acuíferos más profundos si la sorción de Tl(I) baja en toda la columna del suelo y el contenido inicial en la superficie es relativamente alto, como se encontró en algunos sitios. También presenta un importante riesgo para la salud asociado con la respiración de pequeñas partículas de polvo de sales eflorescentes, que se elevan a la superficie del suelo en climas (semi) áridos durante las estaciones secas.

La comparación del comportamiento geoquímico de Tl de todas las áreas analizadas, arroja las siguientes conclusiones: en suelos del área metalúrgica "San Luis Potosí" se encontró una correlación estadística significativa entre el talio total y el manganeso total, lo que apoya la hipótesis de que Tl(III) está ligado a óxidos de manganeso poco cristalinos. Por lo tanto, una parte importante de Tl se moviliza en condiciones reductoras mediante la disolución de estos óxidos, y también se correlaciona altamente con el Mn reducido extraído. Algunas muestras tienen altos porcentajes de Tl en fracciones más disponibles (42.0-61.1%), lo que lleva a la conclusión de que los procesos metalúrgicos liberan talio de los minerales más refractarios a los que se asocia originalmente en los residuos de la mina y causa una mayor contaminación por Tl en los alrededores.

Por el contrario, en las muestras de las minas "La Colorada" COL, "El Tecolote" TJ, "Taxco TX", "Riotinto" RT y "Lodares" LD, la mayor parte del talio se encontró en la fase residual, lo que indica que este elemento se conserva en los minerales primarios refractarios. Sin embargo, dos muestras de pH muy bajo en Lodares también muestran una solubilidad en agua muy alta y, por lo tanto, un Tl móvil, lo que representa un problema ambiental potencial. Las muestras de Riotinto de bajos valores de pH no muestran los mismos niveles de Tl solubles en agua que las muestras de "Lodares", lo que sugiere una asociación de Tl a diferentes minerales, muy probablemente a posiciones "K-fixing" en minerales secundarios neoformados, como jarositas e illitas en "Lodares", y en feldespatos primarios y micas en Riotinto. Sin embargo, incluso valores bajos de fracciones de Tl relativamente disponibles en estos residuos mineros pueden representar riesgos potenciales para la salud. El ácido acético a pH 2.8 mostró cierto potencial para comenzar a reducir los óxidos de Mn pobremente cristalinos y así liberar fracciones apreciables de Tl y Mn a la fase acuosa, aunque en algunos casos, los protones pueden competir favorablemente por posiciones de Tl fácilmente intercambiables en las matrices de residuos y suelo.

En resumen, el talio es un ion metálico tóxico que durante las actividades mineras se muestra poco disponible cuando se expone a las condiciones ambientales, a partir de su especiación geoquímica original (por ejemplo, en aluminosilicatos y sulfuros). Requiere condiciones más duras, como la fundición y otros procesos metalúrgicos para convertirse en móvil, y se produce una fuerte afinidad hacia los óxidos de Mn (cuando están presentes). Sin embargo, las fracciones de Tl extraíbles más pequeñas en los residuos mineros pueden representar riesgos para la salud ambiental que deben evaluarse más, especialmente la fracción soluble en agua de Tl(I) que aparece en todas las áreas investigadas y que supera los estándares de agua potable de varios países.

### ***5.3 EVALUACIÓN DE UN MÉTODO DE EXTRACCIÓN SIMPLE PARA DETERMINAR LA BIOACCESIBILIDAD GÁSTRICA DE TALIO***

Los ambientes metalúrgicos y mineros afectados fueron seleccionados para comparar el método de BA SBCR que usa glicina y HCl a pH 1.5, con un método basado en una extracción simple con HCl también a pH 1.5. Ambos métodos aportan una información semejante.

Los tres factores experimentales para obtener tales altas correlaciones fueron: un pH riguroso de  $1.5 \pm 0.1$  y tiempo de agitación de  $1 \text{ h} \pm 1 \text{ min}$ , y el uso de membranas filtrantes de tamaño de poro de  $0.05 \mu\text{m}$ . Tales condiciones son las recomendables en trabajos de BA y deben mantenerse lo más rigurosamente posible. Por lo tanto, un uso simple de HCl a pH 1.5 es perfectamente adecuado para determinar la bioaccesibilidad gástrica

de Tl y puede usarse para evaluar situaciones de riesgo en áreas contaminadas por la industria minera y metalúrgica.

#### **5.4 COMPORTAMIENTO DE LA SORCIÓN DE TALIO EN BIRNESITAS**

La sorción de Tl(I) en birnesitas hexagonales de Mn(IV) de muy baja cristalinidad (análoga a fases biogénicas) se lleva a cabo a través de un mecanismo de sorción-oxidación, cuya capacidad parece ilimitada (tal vez hasta la disolución completa de la masa de birnesita total), y no dependerá del tamaño inicial del cristal ni del contenido de sitios vacantes.

El incremento del pH favorece considerablemente el mecanismo de sorción/oxidación de Tl(I) a Tl(III) y la consecuente transformación reductiva y estructural de la birnesita hexagonal, lo que sugiere que el mecanismo limitante es la sorción inicial de Tl(I) sobre las birnesitas. Los hallazgos son relevantes para ambientes geoquímicos acuosos con birnesita hexagonal en contacto con soluciones que contienen Tl(I) disuelto, donde un escenario común serían los suelos y acuíferos afectados por el drenaje ácido de mina. Los resultados del estudio indican que tales variaciones de pH pueden afectar significativamente la extensión y los mecanismos por los cuales el Mn(II) se disuelve, lo que influye en la estructura y la mineralogía de los óxidos de Mn en fase sólida.

El Tl(I) causa la disolución reductiva de la birnesita y la eventual deslaminación que parece ser completa para el  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> y parcial para la birnesita ácida en las condiciones de los experimentos realizados y coincide con la precipitación de Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (avicenita) a cargas de Tl muy elevadas. Sin embargo, es posible que a cargas mayores de Tl, se produzca la deslaminación y disolución completas de ambas birnesitas. La sorción/oxidación por Tl(I) gradual también puede lograr esta disolución reductora gradual de las birnesitas, y es el mecanismo más probable en entornos reales, donde las concentraciones acuosas de Tl(I) son generalmente bajas. Antes de la disolución completa, el Tl(III) formado se sorbe fuertemente principalmente en sitios vacíos de las capas a través de un complejo TCS, pero a altas cargas de Tl los complejos DES en los bordes de partícula también pueden jugar un papel de sorción/oxidación.

Los resultados de este estudio tienen implicaciones para la estructura y la reactividad de los minerales de birnesita en entornos donde están presentes tanto Tl(I) como birnesitas.

El conocimiento adquirido de este trabajo es valioso para la predicción geoquímica del destino ambiental del talio liberado de sus minerales primarios, así como para la elección de birnesitas óptimas en el diseño de esquemas de remediación de ambientes contaminados con talio.

## **REFERENCIAS**

- Antić-Mladenović S., Frohne T., Kresović M., Stärk H., Savić D., Ličina V. and Rinklebe J. (2017). Redox-controlled release dynamics of thallium in periodically flooded arable soil. *Chemosphere*. 178, 268-276.
- Aragón-Piña A., Torres V.G. and Monroy F.M.G. (2000). Scanning Electron Microscope and Statistical Analysis of Suspended Heavy Metal Particles in Air Samples from a Metalurgically Active Mexican City. *Atmos. Environ.* 34, 4103-4112.
- Armienta M.A., Talavera O., Morton O., Barrera M. (2003). Geochemistry of metals from mine tailings in Taxco, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 71, 387–393.
- Arunachalam J., Emons H., Krasnodebska B. and Mohl C. (1996). Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *Sci. Total Environ.* 181(2), 147-159.
- Asami T., Mizui C., Shimada T. and Kubota M. (1996). Determination of thallium in soils by flame atomic absorption spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 356, 348-351.
- Atkins AL, Shaw S and Peacock CL. (2016). Release of Ni from birnessite during transformation of birnessite to todorokite: Implications for Ni cycling in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 189, 158-183.
- Ávila-Pérez P., Balcazaram., Zarazua-Ortega G., Barcelo-Quintal I. and Diaz Delgado C. (1999). Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir. *Sci. Total Environ.* 234, 185-196.
- Basta N., Foster J.N., Dayton E.A., Rodriguez R.R. and Casteel S.W. (2007). The effect of dosing vehicle on arsenic bioaccessibility in smelter-contaminated soils. *J. Environ. Sci. Health Part. 42*, 1275–1281.
- Batley G. E. and Florence T. M. (1974). An evaluation and comparison of some techniques of anodic stripping voltammetry. *J. Electroanal. Chem*, 55, 23-32.
- Batley G.E. and Florence T.M. (1975). Determination of thallium in natural waters by anodic stripping voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* 61 (2), 205-211.
- Belzile N. and Chen Y. (2017). Thallium in the environment: A critical review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles. *Applied Geochemistry*. 84, 218-243.
- Belzile N., Chen Y.W. and Wang Z. (2001). Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology* 174, 379-387.
- Belzile N., Lecomte P. and Tessier A. (1989). Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environmental Science and Technology* 23, 1015-1020.
- Berti W.R. and Cunningham S.D. (1997). In-place inactivation of Pb in Pb-contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1359-1364.

- Bhargava A. and Garg N.D. (2009). In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite. *Fuel*. 88, 988–993.
- Bidoglio G., Ferrari D., Selli. E., Sena F. and Tamborini G. (1997). Humic acid binding of trivalent Tl and Cr studied by synchronous and time-resolved fluorescence. *Environ. Sci. Tech.* 31, 3536-3543.
- Bidoglio G., Gibson P.N., O'Gorman M. and Roberts K. (1993). X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of Surface Redox Transformations of Thallium and Chromium on Colloidal Mineral Oxides. *Geochimim. et Cosmochim. Acta.* 57, 2389-2394.
- Blades M. W., Dalziel J. A. and Elson C. M. (1976). Cathodic stripping voltammetry of nanogram amounts of selenium in biological material. *J. A. O. A. C.* 59, 1234-1242.
- Bombach G., Pierra A. and Klemm, W. (1994). Arsenic in contaminated soil and river sediment. *Fresenius'J. Anal. Chem.* 350(1-2), 49-53.
- Bond A.M. (1980). *Modern polarographic methods in analytical chemistry.* Ed. Dekker, Mishawaka, IN, USA, 341 pp.
- Bragadin M., Toninello A., Bindoli A., Rigobello M.P. and Canton M. (2003). Thallium induces apoptosis in Jurkat cells. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1010, 283-291.
- Britten J. S. and Blank M. (1968). The thallium activation of the (Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>)-activated ATPase of rabbit kidney. *Biochim. biophys. Acta* 159, 160-166.
- Cabral A.R. and Lefebvre G. (1998). Use of Sequential Extraction in the Study of Heavy Metal Retention by Silty Soils. *Water, Air Soil Pollut.* 102, 329-344.
- Campos Fernández-Figarses E. (1997). Estudio de la contaminación y fraccionamiento químico de metales pesados en suelos de la Vega de Granada. Tesis doctoral. Universidad de Granada. - Certified reference material for the quality control of EDTA and DTPA extractable trace metal contents in calcareous soils (CRM 6000). *Presenius Journal of Analytical Chemistry* 360, 505- 511.
- Cao, X., Ma, L., Li, B. and Yang, Y. (2009). Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *J. Hazard. Mater.* 164 (2-3), 555–564.
- Carrasco Martiáñez I. (2000). Historia en la Faja Pirítica. *Bocamina* 5, 8-49.
- Carvalho L., Nascimento P., Koschinsky A., Bau M., Stefanello R., Spengler C., Bohrer D. and Jost C. (2007). Simultaneous determination of cadmium, lead, cooper, and thallium in highly saline samples by anodic stripping voltammetry (ASV) using mercury-film and bismuth-film electrodes. *Electroanalysis* 19 (16), 1719-1726.
- Casiot C., Egal M., Bruneel O, Verma N., Parmentier N. and Elbaz-Poulichet F. (2011) Predominance of Aqueous Tl(I) Species in the River System Downstream from the Abandoned Carnoul\_es Mine (Southern France). *Environ. Sci. Technol.* 45, 2056–2064.
- Chao T.T. (1972). Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified

- hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 764-768.
- Cheam V., Lechner J., Desrosiers R., Sekerka I., Lawson G., and Mudroch A. (1995). Dissolved and total thallium in Great Lakes waters. *Journal of Great Lakes Research.* 21, 384– 394.
  - Chen D., Wang G., Zou Z. and Chen Y. (2003). Lanmuchangite, a new thallium (hydrrous) sulphate from Lanmuchang, Guizhou province, China. *Chinese J. of Geochem.* 22, 185-192.
  - Chulsung K. (1996). Extraction of lead using EDTA: factors affecting extraction, effects of amorphous iron and recycling of used EDTA. Doctoral Dissertation. Iowa State University. Ames City, USA, 167 pp.
  - Cidu R., Biddau R. and Dore E. (2015). Determination of traces of Sb(III) using ASV in Sb-rich water samples affected by mining. *Anal Chim Acta* 854, 34-39.
  - Ciszewski A., Wasiaak W. and Ciszewska W. (1997). Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of thallium in human hair samples of person in permanent contact with lead in their workplace. *Anal. Chim. Acta* 335 (3), 225-229. DOI: 10.1016/S0003-2670(96)00323-6
  - Coetzee P.P. (1993). Determination and speciation of heavy metals in sediments of Hartbeespoort Dam by sequential chemical extractions. *Water SA.* 19(4), 291-300.
  - Colovas G., Wilson G. S. and Moyers J. L. (1974). Simultaneous determination of bromide and chloride by cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.* 46, 1051-1063.
  - Copeland T.R. and Skogerboe R.K. (1974). Anodic Stripping Voltammetry *Anal. Chem.* 1974, 46 (14), 1257A–1268A.
  - Cruz-Hernández Y., Ruiz-García M., Villalobos M., Martin Romero F., Meza-Figueroa D., Garrido F., Hernández-Alvarez E. and Pi-Puig T. (2018). Fractionation and mobility of thallium in areas impacted by mining-metallurgical activities. Identification of water-soluble Tl(I) fraction. *Environ. Pollut.* 237, 154-165.
  - Cruz-Hernández Y., Villalobos M., González-Chávez, J. and Martínez-Villegas N. (2019). Optimizing the differential pulse anodic stripping voltammetry method with a hanging mercury electrode for thallium (I) determination in the presence of lead (II) and copper (II) for application in contaminated soils. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 35 (2).
  - Csejka D. A., Nakos S. T. and Dubord E. W. (1975). Determination of the sodium salt of 2-mercaptopyridine-N-oxide by differential pulse cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.* 47, 322-331.
  - Dahal M.P. and Lawrance G.A. (1996). Adsorption of Thallium(I), Lead(II), Silver(II), Bismuth(III) and Chromium(III) by Electrolytic Manganese Dioxide. *Adsorption Science and Technology* 13(4), 231-240.

- Dahal M.P., Lawrence G.A. and Maeder M. (1998). Kinetics of Heavy Metal ion Adsorption onto, and Proton Release from Electrolytic Manganese Dioxide. *Adsorption Science and Technology* 16(1), 39-50.
- Davidson C.M., Duncan A.L., Littlejohn D., Ure A.M. and Garden L.M. (1998). A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially- contaminated land. *Anal. Chim. Acta* 363, 45-55.
- Davidson I. E. and Smyth W. F. (1979). Cathodic stripping voltammetric determination of organic halides in drug dissolution studies. *Anal. Chem.* 51, 2127-2139.
- Decreto 18/2015, 2015. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía. 38, 28-64.
- Delvalls A., Saenz V., Blasco J. and Arias A.M. (1999). Thallium in the marine environment: First ecotoxicological assessments in the Guadalquivir estuary and its potential adverse effect on the Donana European Natural Reserve after the Aznalcollar mining spill (SW Spain). *Ciencias Marinas* 25(2), 161-175.
- Denys S., Caboche J., Tack K., Rychen G., Wragg J., Cave M., Jondreville C. and Feidt C. (2012). In Vivo Validation of the Unified BARGE Method to Assess the Bioaccessibility of Arsenic, Antimony, Cadmium, and Lead in Soils. *Environ.l Sci. Tech.* 46 (11), 6252-6260.
- Department Estate of Quality. (2013). Fact Sheet: Background Levels of Metals in Soils for Cleanups. March
- Dhaneswar R.G. and Zarparkar L.R. (1980). Simultaneous determination of thallium and lead at trace levels by anodic stripping voltammetry. *Analyst* 108 (1249), 386-390.
- Dodd, M., Rasmussen, P.E. and Chénier, M. (2013). Comparison of two *in vitro* extraction protocols for assessing metals bioaccessibility using dust and soil reference materials. *Human Ecol. Risk Assess.* 19 (4), 1014–1027.
- Dold B. (2003). Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *J. Geochem. Explor.* 80, 55-68.
- Dold B. and Fontboté L. (2002). A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chem. Geol.* 189, 135-163.
- Dong W. and Zhang L. (2017). Constructed ILs coated porous magnetic nickel cobaltate hexagonal nanoplates sensing materials for the simultaneous detection of cumulative toxic metals. *J. Hazard. Mater.* 333, 23-31.
- Drexler J.W. and Brattin W.J. (2007). An *in vitro* procedure for estimation of lead relative bioavailability: With validation. *Human Ecol. Risk Assess.* 13, 383-401.

- Drits V. A., Silvester E., Gorshkov A. I. and Manceau A. (1997). Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction. *Am. Mineral.* 82, 946–961.
- Duchesne J.C., Rouhart A., Schoumacher A. and Dillen H. (1983). Thallium, Nickel, Cobalt and other trace elements in iron sulfides from Belgian, lead-zinc vein deposits. *Minerl. Deposita.* 18, 303-313.
- Echavarría-Pérez A. (1978). Metallogenetic map of Sonora, México: Arizona Geological Society Digest, XI, 145-154.
- EPA (1980). Ambient water quality criteria for thallium. Washington, DC: U.S. - Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards. EPA-440/5 80-074. NTIS No. PB81-117848.
- EPA (1983). Treatability manual. Vol. 1. Treatability data. - Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. EPA600/2-82-001a.
- EPA (1988). Health and environmental effects document for thallium and compounds. Cincinnati, OH: U.S. - Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. ECAO-CIN-G031.
- Espinosa Castellón E.R and Alvarado Gámez A.L. (2012). Desarrollo y validación de un método voltamperométrico para determinar estaño en agua. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 28 (1), 61-72.
- European Committee for Standardization. Safety of toys-part 3: Migration of certain elements. European Standard EN 71–3 1995, Brussels, Belgium.
- Farrah H. and Pickering W.F. (1993). Factors influencing the potential mobility and bioavailability of metals in dried lake sediments *Chem. Speciation Bioavailability* 5(3), 81-96.
- Fergusson J.E. (1990). *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects.* Oxford: Pergamon Press; 614 pp.
- Ferrero Blanco M.D. (1999). *Capitalismo Minero y Resistencia Rural en el Suroeste Andaluz. Río Tinto, 1873–1900;* Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva: Huelva, Spain.
- Fiszman M., Pfeiffer W.C. and Drude de Lacerda L. (1984). Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. *Environ. Technol. Lett.* 5(12), 567-575.
- Flegal A., Sanudo-Wilhelmy S. and Fitzwater S. (1989). Particulate Thallium Fluxes in the Northwest Pacific. *Mar. Chem.* 28(1-3), 61-75.
- Florence T. M. (1970). Anodic stripping voltammetry with a glassy carbon electrode mercury-plated in situ. *J. Electroanal. Chem.* 27, 273-281.
- Förstner U. (1985). Chemical forms and reactivities of metals in sediments. En *Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils.* Eds R. Leschberg, R.D. Davis y P. L’Hermite, Elsevier. 1-30.

- Friedl G., Wehrli B. and Manceau A. (1997). The role of solids in the cycling of manganese in eutrophic lakes – new insights from EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 275– 290.
- García Palomero F. (1992). Mineralizaciones de Riotino (Huelva): geología, génesis y modelos geológicos para su explotación y evaluación de reservas mineras. In J. García-Guinea & J. Martínez Frías (Eds.), *Recursos minerales de España* (pp. 1325–1351). Madrid: CSIC.
- GAQSIQ (General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China) (2002). *Selection, Use and Maintenance of Respiratory Protective Equipment*. Beijing.
- Gibbs R. J. (1973). Mechanisms of trace metals transport in rivers. *Science* 180, 71-73.
- Gleyzes C., Tellier S. and Aartrucm M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry* 21, 451-467.
- Gómez-González M.A., García-Guinea J., Laborda F. and Garrido F. (2015). Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province (Spain). *Sci. Total Environ.* 536, 268-278.
- Grossl P.R., Sparks D.L. and Ainsworth C.C. (1994). Rapid Kinetics of Cu(II) Adsorption/Desorption on Goethite. *Environ. Sci. and Tech.* 28, 1422-29.
- Grösslová Z., Vaněk A., Oborná V., Mihaljevič M., Ettler V., Trubač J., Drahotka P., Penížek V., Pavlů L., Sracek O., Kříbek B., Voegelin A., Göttlicher J., Drábek O., Tejnecký V., Houška J., Mapani B., Zádorová T. (2018). Thallium contamination of desert soil in Namibia: Chemical, mineralogical and isotopic insights. *Environ. Pollut.* 239, 272-280.
- Gupta S.K. and Aten C. (1993). Comparison and Evaluation of Extraction Media and Their Suitability in a Simple Model to Predict the Biological Relevance of Heavy Metal Concentrations in Contaminated Soils. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 51(1-4), 25-46.
- Gupta S.K. and Chen K.Y. (1975). Partitioning of trace elements in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environ. Lett.* 10, 129-158.
- Hall G.E.M., Gauthier G., Pelchat J.C., Pelchat O. and Vaive J.E. (1996). Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements. *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 787-796.
- Hanzel C.E. and Verstraeten S.V. (2006). Thallium induces hydrogen peroxide generation by impairing mitochondrial function. *Toxicology and Applied Pharmacology* 216, 485–492.
- Hanzel C.E., Villaverde MS. and Verstraeten SV. (2005). Glutathione metabolism is impaired in vitro by thallium (III) hydroxide. *Toxicology* 207, 501-510.

- Harrington J.M., La Force M.J. Rember W.C., Fendorf S.E. and Rosenzweig R.F. (1998). Phase associations and mobilization of iron and trace elements in Coeur d'Alene: Idaho. *Environ. Sci. Tech.* 32, 650-656.
- Harris P., Scullion T., Sebesta S. and Claras G. (2003). Measuring sulfate in subgrade soil: Difficulties and triumphs. *Transp. Res. Rec.* 1837 (1), 3-11.
- Hinkle M., Flynn E. D. and Catalano J. G. (2016) Structural response of phyllomanganates to wet aging and aqueous Mn(II). *Geochim. Cosmochim. Acta* 192, 220-234.
- Holak W. (1980). Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode. *Anal. Chem.* 52, 2189-2194.
- Huangfu X., Jiang J., Lu X., Wang Y., Liu Y., Pang S.-Y., Cheng H., Zhang X. H. and Ma J. (2015). Adsorption and oxidation of thallium(I) by a nanosized manganese dioxide. *Water, Air, Soil Pollut.* 226 (2272), 1–9.
- Huangfu X., Jiang J., Ma J., Liu Y. and Yang J. (2013). Aggregation kinetics of manganese dioxide colloids in aqueous solution: influence of humic substances and biomacromolecules. *Environmental Science & Technology* 47, 10285–10292.
- Ianni C., Ruggieri N., Rivaro P. and Frache R. (2001). Evaluation and Comparison of Two Selective Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Sediments. *Analytical Science* 17, 1273- 1278.
- Inam R., Somer G. and Kucukoglu B. (1999). Determination of cadmium, lead and selenium in *Medicago sativa* herb by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Anal. Sci.* 15, 493-496.
- ISO (International Standard Organization). (2005). Method 10390:2005. Soil quality-determination of pH.
- ISO 11466 (International Organization for Standardization) (1995). "Soil Quality, Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia,"
- IUPAC (1995). Recommendations. *Pure Appl. Chem.* 67 (10), 1699-1723. DOI: 10.1351/pac199567101699
- Jacobson A.R., McBride M.B., Baveye P. and Steenhuis T.S. (2005). Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Sci. Total Environ.* 345, 191–205.
- Jibiki K. (1995). Thallium Removal from Wastewater by Sorption on Manganese Dioxide Sludge, US Patent No. 5,419,882.
- Jones K.E., Lepp N.W. and Obbard J.P. (1990). Thallium. In: Alloway J.B. (ed.): *Heavy Metals in Soils*. John Wiley & Sons, Inc. New York: 304–309.
- Jovic V. (1993). Thallium in rocks, soils and plants—past progress and future needs. *Neues Jahrb Mineral Abh.* 166(1), 43-52.

- Juhasz A., Weber J., Naidu R., Gancarz D., Rofe A., Todor D. and Smith E. (2010). Determination of cadmium relative bioavailability in contaminated soils and its prediction using in vitro methodologies. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5240-5247.
- Kabata-Pendias A. (2011). *Trace elements in soils and plants*, 4th ed. London, New York: Taylor & Francis.
- Kaplan D.I. and Mattigod S.V. (1998). Aqueous geochemistry of thallium. In: Nriagu, J.O. (Ed.), *Thallium in the environment* 2, 15-29.
- Karbowska B. and Zembruski W. (2016). Fractionation and mobility of thallium in Volcanic Ashes after Eruption of Eyjafjallajökull (2010) in Iceland. *Environ. Contam. Toxicol.* 97, 37-43.
- Karbowska B., Zembruski W., Jabukowska M., Wojtkowiak T., Pasieczna A. and Lukaszewski Z. (2014). Translocation and mobility of thallium from zinc-lead ores. *J. Geochem. Explor* 143, 127-135.
- Kazantzis G. (2000). Thallium in the environment and health effects. *Environ. Geochem. Health* 22, 275-280.
- Keith L.H. and Telliard W.A. (1979). Priority pollutants. I. A perspective view. *Environ. Sci. Technol.* 13, 416-423.
- Khishnamurti G.S.R., Huang P.M., Van Rees K.C.J., Kozak L.M. and Rostad. H.P.W. (1995). Speciation of particulate-bound Cadmium of soils and its bioavailability. *Analyst* 120(3), 659-682.
- Kiekens L. and Cottenie A. (1983). Characterization of chemical and biological activity of heavy metals in the soils. *Proceeding of Int. Conf. On heavy metals in the Environment. Heidelberg.* 1, 657-661.
- Kim, J.Y., Kim, K.W., Lee, J.U., Lee, J.S. and Cook, J. (2002). Assessment of As and heavy metal contamination in the vicinity of Duckum AueAg mine, Korea. *Environ. Geochem. Health* 24, 215-227.
- Konarbaeva GA. (2000). Thallium in the soils of southwestern Siberia. *Eurasian Soil Sci.* 33, 613–616.
- Korolczuk M. (1999). Voltammetric determination of Cr(VI) in natural water in the presence of bipyridine following its deposition to the metallic state. *Electroanalysis* 11 (16), 1218- 1221.
- Korotkov S.M. and Lapin A.V. (2003). Thallium induces opening of the mitochondrial permeability transition pore in the inner membrane of rat liver mitochondria. *Dokl. Biochem. Biophys.* 392, 247-252.
- Korotkov SM. and Brailovskaya LV. (2001).  $Tl^+$  increases the permeability of the inner membranes of rat liver mitochondria for monovalent cations. *Doklady Biochemistry and Biophysics*, 378, 145–9.
- Koschinsky A. and Hein J. (2003). Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: Solid-phase associations and seawater speciation. *Marine Geology* 198(3), 331-351.
- Krasnođębska-Ostręga B. and Stryjewska E. (2004). Voltammetric determination of thallium in water

- and plant material. *Anal. Chem.* 49 (4), 519-526.
- Kuo S., Heilman P.E. and Baker A. S. (1983). Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron and manganese in soils near a copper smelter. *Soil Sci.* 135 101-109.
  - Kwon K. D., Refson K. and Sposito G. (2010). Surface complexation of Pb(II) by hexagonal 626 birnessite nanoparticles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 6731-6740.
  - La Force M.J., Hansel C.M. and Fendorf S. (2000). Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with iron in a mine waste-influenced palustrine emergent wetland, *Environ. Sci. Technol.* 34, 3937-3943.
  - Laborda E., González J. and Molina A. (2014). Recent advances on the theory of pulse techniques: A mini review. *Electrochem. Commun.* 43, 25-30.
  - Laforte L., Tessier A., Gobeil C. and Carignan R. (2005). Thallium diagenesis in lacustrine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 69(22), 5295-5306.
  - Laird B., Peak D. and Siciliano S. (2011). Bioaccessibility of Metal Cations in Soil Is Linearly Related to Its Water Exchange Rate Constant. *Environmental Science & Technology* 45, 4139-4144.
  - Le Goff P., Baffier N., Bach S. and Pereira-Ramos J.-P. (1996). Synthesis, ion exchange and electrochemical properties of lamellar phyllomanganates of the birnessite group. *Materials Research Bulletin* 31, 63-75.
  - Lee A.G. (1971). *The chemistry of thallium*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Publishing Company.
  - Li S., Lin L., Zheng F. and Wang Q. (2011). Metal bioavailability and risk assessment from edible brown alga *Laminaria japonica*, using biomimetic digestion and absorption system and determination by ICP-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 822-828.
  - Li, H.H., Che, L.J., Yu, L., Guo, Z.B., Shan, C.Q., Lin, J.Q., Gu, Y.J., Yang, Z.B., Yang, Y.X., Shao, J.R., Zhu, X.M. and Cheng, Z. (2017). Pollution characteristics and risk assessment of human exposure to oral bioaccessibility of heavy metals via urban street dusts from different functional areas in Chengdu, China. *Sci. Total Environ.* 586, 1076-1084.
  - Lin T.S. and Nriagu J. (1998b). Thallium speciation in the Great Lakes. *Environ. Sci. Tech.* 34(11), 3394-3397.
  - Lin Z. (1997). Thallium speciation and ditributation in the Great Lakes. *Sci. Total Environ.* 198, 13.
  - Lis J., Pasieczna A., Karbowska B., Zembrzuski W. and Lukaszewski Z. (2003). Thallium in Soils and Stream Sediments of a Zn-Pb Mining and Smelting Area. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4569-4572.
  - Liu J., Wang J., Chen Y., Xie X., Qi J., Lippold H., Luo D., Wang Ch., Su L., He L. and Wu Q. (2016). Thallium transformation and partitioning during Pb-Zn smelting and environmental implications. *Environ. Pollut.* 212, 77-89.
  - Lopez Sanchez J.F., Rubio R., Samitier C. and Rauret G. (1996). Trace metal partitioning in marine

- sediments and sludge deposited off the coast of Barcelona (Spain). *Water Res.* 30, 153-159.
- López-Arce P., García-Guinea J. and Garrido F. (2017). Chemistry and phase evolution roasting of toxic thallium-bearing pyrite. *Chemosphere* 181, 447-460.
  - Lukaszewski Z., Karbowska B. and Zembrzuski W. (1992). Determination of thallium in soils by flow-injection-differential pulse anodic stripping voltammetry. *Talanta* 39 (3), 221-227.
  - Lukaszewski Z., Karbowska B. and Zembrzuski W. (2003). Determination of mobile thallium in soil by flow-injection-differential pulse anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis* 15 (5-6), 480-483.
  - Lukaszewski Z., Pawlak K. and Ciszewski A. (1980). Determination of thallium and lead in cadmium salts by anodic stripping voltammetry with addition of surfactants to suppress the cadmium peaks. *Talanta* 27 (2), 181-185.
  - Luo J. and Suib. (1997). Preparative parameters, magnesium effects, and anion effects in the crystallization of birnessites. *J. Phys. Chem.* 101, 10403-10413.
  - Lu Y.R., Zhang F.E. and Yan B.R. (2002) Mechanism of karst development in sulphate rock and its main geo-environmental impacts. *Acta Geoscientia Sinica.* 23(1), 1–6.
  - Ma Y.B. and Uren N.C. (1995). Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26(19-20), 3291-3303.
  - Madrid, F., Biasioli, M. and Ajmone-Marsan, F. (2008). Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 55 (1), 21–32.
  - Mahan K.I., Foderaro T.A., Garza T.L., Martinez R.M., Maroney G.A. and Trivisonno M.R. (1987). Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese lead and zinc in sediments. *Anal. Chem.* 59, 938–945.
  - Mahesar S.A., Sherazi S.T., Niaz A., Bhangar M.I., Uddin S. and Rauf A. (2010). Simultaneous assessment of zinc, cadmium, lead and copper in poultry feeds by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Food Chem. Toxicol.* 48 (8-9), 2357-60.
  - Manceau A., Tommaseo C., Rihs S., Geoffroy N., Chateigner D., Schlegel M. Tisserand D., Marcus M.A., Tamura N. and Chen Z.S. (2005). Natural speciation of Mn, Ni and Zn at the micrometer scale in a clayey paddy soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4007–4034.
  - Marcus M. A., MacDowell A. A., Celestre R., Manceau A., Miller T., Padmore H. A. and Sublett, R.E. (2004) Beamline 10.3.2 at ALS: a hard X-ray microprobe for environmental and materials sciences. *J. Synchrotron Radiat.* 11, 239–247.
  - Marques A., Lourenco H., Nunes M., Roseiro C., Santos C., Barranco A., Rainieri S., Langerholc T. and Cencic A. (2011). New tools to assess toxicity, bioaccessibility and uptake of chemical contaminants in meat and seafood. *Food Research International* 44, 510-522.

- Martin L.A., Wissocq A., Benedetti M.F., Latrille C. (2018). Thallium (Tl) sorption onto illite and smectite: Implications for Tl mobility in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 230, 1-16.
- Mc Grath S.P. and Cegarra J. (1992). Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *J. Soil Sci.* 43(2), 313-321.
- McLaren A.G. and Crawford D.V. (1973). Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24, 172-181.
- Means J.L., Crerar D.A., Borcsik M.P. and Duguid J.O. (1978). Radionuclide adsorption by manganese oxides and implications for radioactive waste disposal. *Nature* 274, 44-77.
- Medve J., Kalis M., Hagarova I., Matus P., Bujdos M. and Kubova J. (2007). Thallium fractionation in polluted environmental samples using a modified BCR three-step sequential extraction procedure and its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Chemical Papers* 62 (2) 168–175.
- Megan M., Wilson D. and Howard D. (2001). Stripping potentiometry of indium in aqueous chloride solutions, *Microchemical Journal* 69(1), 235-245.
- Megallatti N, Robbe O, Marchandise P. and Astruk M. (1983). A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments. In: Förstner U (ed) *Metals in the environment*. CEP Consult Ltd, Edinburgh, pp 1090–1093.
- Megargle R.G., Forsberg G., O’Laughlin J.W. and Koirtiyhann S.R. (1975). Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry and differential pulse anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.* 47(9), 1586-1592.
- Mehra O.P. and Jackson M.L. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays & Clay Miner.* 7, 317-327.
- Mermut A.R., Jain J.C., Song L., Kerrich R., Kozak L. and Jana S. (1996). Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada. *Journal of Environmental Quality* 25, 845-853.
- Metrohm (1993). Application bulletin AB074. Voltammetric analysis methods for thallium, antimony, bismuth, iron, copper and vanadium. Metrohm International Headquarters, Editorial Department Metrohm Information. Manual. Herisau, Switzerland, 18 pp.
- Mingot J., De Miguel E. and Chacón E. (2011). Assessment of oral bioaccessibility of arsenic in playground soil in Madrid (Spain): A three-method comparison and implications for risk assessment. *Chemosphere* 84, 1386–1391.
- Mulkey JP. and Oehme FW. (1993). A review of thallium toxicity. *Vet. Hum. Toxicol.* 35, 445–53.
- Murray J. W. Balistrieri L. S. and Paul B. (1984). The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1237–1247.
- Navas A. and Lindhorfer. (2002). Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of the

- central Ebro Valley (Spain). *Environment International* 29(1), 61-68.
- Ngila C., Silavwe N., Jackson K. and Kiptoo E.R. (2005). Voltammetric investigation of the distribution of the hydroxo-, chloro-, EDTA and carbohydrate complexes of lead, chromium, zinc, cadmium and cooper: Potential application to metal speciation studies in brewery wastewaters. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 19 (1), 125-138.
  - Nielsen S. G.; Wasylenki L. E.; Rehkämper M.; Peacock C. L.; Xue Z. and Moon E. M. (2013). Towards an understanding of thallium isotope fractionation during adsorption to manganese oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 252–265.
  - Newville M. (2001) IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *J. Synchrotron Rad.* 8, 322-324.
  - Nriagu J.O. (1998). History, production and uses of thallium. In: Nriagu, J.O. (Ed.), *Thallium in the Environment*. Wiley-Interscience Publication, New York, pp. 1-14.
  - Nurnberg H. W., Valenta P., Mart L., Raspor B. and Sipos L. (1970). Applications of polarography and voltammetry to marine and aquatic chemistry. *Anal. Chem.* 282, 357-370.
  - Ochoa-Landín L., Pérez-Segura E., Del Río-Salas R. and Valencia-Moreno M. (2011). Depósitos minerales de Sonora, México, in Calmus, Thierry, ed., *Panorama de la geología de Sonora, México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología. Boletín de la sociedad geológica mexicana* 118, 299–331.
  - Olías M. and Nieto J.M. (2015). Background Conditions and Mining Pollution throughout History in the Río Tinto (SW Spain), *Environments* 2(3), 295-316.
  - Oomen A., Rompelberg C., Bruil M., Dobbe C., Pereboom D. and Sips A. (2003). Development of an In Vitro Digestion Model for Estimating the Bioaccessibility of Soil Contaminants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 44, 281–287.
  - Otto H.H., Baltrusch R. and Brandt H.J. (1993). Further evidence for  $Tl^{3+}$  in Tl-based superconductors from improved bond strength parameters involving new structural data of cubic  $Tl_2O_3$ . *Physica C: Superconductivity.* 215(1-2), 205-208.
  - Olivos-Suarez A. I. (2008). Comportamiento de sorción del As(V) en óxidos laminares de manganeso(IV) análogos a birnesitas biogénicas de relevancia ambiental. Master's thesis, UNAM, Mexico City.
  - Peacock C. and Moon E. (2012). Oxidative scavenging of thallium by birnessite: Explanation for thallium enrichment and stable isotope fractionation in marine ferromanganese precipitates. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 84, 297-313.
  - Peralta S.H., Finney S.C. and Basilici G. (2003). Portezuelo del Tontal Formation (Lower Caradoc), Western Precordillera, San Juan Province: its biostratigraphic and paleogeographic significance. In:

- Albanesi, G.L., Beresi, M.S., Peralta, S.H. (eds.). Ordovician from the Andes. Tucumán, INSUGEO, Serie Correlación Geológica 17, 119-124.
- Pérez Cid B., Fernandez Alborés A., Fernández Gómez E.Y. and Falqué López E. (2001). Metal fractionation in olive oil and urban sewage sludges using the threestage BCR sequential extraction method and microwave single extractions. *Analyst* 126 (8), 1304-1311.
  - Peter A. and Viraraghavan T. (2005). Thallium: a review of public health and environmental concerns and environmental concerns. *Environ. Int.* 31 (4), 493-501.
  - Peterson, W. M. (1979). The static mercury drop electrode. *Am. Lab.* 11.
  - Pickering W.F. and Slavek J. (1986). Extraction of Metal Ions Sorbed on Hydrous Oxides of Iron (III). *Water, Air and Soil Pollution* 28(1), 151-162.
  - Piper D. Z. Basler J. R. and Bischoff J. L. (1984). Oxidation state of marine manganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2347– 2355.
  - Poggio L., Vrscaj B., Schulin R., Hepperle E. and Marsan F. (2009). Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy). *Environ. Pollut.* 157, 680– 689.
  - Ponce D. (2016). Caracterización y comportamiento de sales eflorescentes provenientes de jales mineros: Mexico City, Mexico. Institute of Geology of UNAM, Undergraduate Thesis, 91 p.
  - Post J.E. (1999). Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96, 3447–3454.
  - Pueyo, M., Lopez-Sanchez, J.F. and Rauret, G. (2004). Assessment of CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Anal. Chim. Acta.* 504 (2), 217–226.
  - Qi W, Chen Y. and Cao J. (1992). Indium and thallium background contents in soils in China. *Int. J. Environ. Stud.* 40, 311-51.
  - Queirolo F., Stegen S., Contreras-Ortega C., Ostapczuk P., Queirolo A. and Paredes B. (2009). Thallium levels and bioaccumulation in environmental samples of Northern Chile: Human health risks. *J. Chil. Chem. Soc.*, 54, N° 4.
  - Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., López-Sánchez J.F., Fiedler H.D. and Griepink B. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 349(12), 808-814.
  - Quevauviller Ph., Lachica M., Barahona E., Gómez A., Rauret G., Ure A. and Muntau H. (1998). Certified reference material for the quality control of EDTA- and DTPA- extractable trace metal contents in calcareous soil (CRM 600). *Fresenius J. Anal. Chem.* 360, 505-511.
  - Ramsden D. (2002). Thallium. *Mol Death*, pp. 304–311

- Rasmussen, P.E., Beauchemin, S., Nugent, M., Dugandzic, R., Lanouette, M. and Chénier, M. (2008). Influence of matrix composition on the bioaccessibility of copper, zinc, and nickel in urban residential dust and soil. *Human Ecol. Risk Assess.* 14 (2) 351–371.
- Rauret G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment 1998, *Talanta*. 46, 449-455.
- Ravel B. and Newville M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.* 12, 537-541.
- Reeder R., Schoonen M. and Lanzirotti A. (2006). Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 64, 59-113.
- Rendell P.S. and Batley G.E. (1980). Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ. Sci. Technol.* 23, 314-318.
- Ribeiro AB, Mexia JT. (1997). A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from a polluted soil. *J Hazard Mater.* 56, 257–271.
- Rigol A., Roig M., Vidal M. and Rauret, G. (1999). Sequential Extractions for the Study of Radiocesium and Radiostrontium Dynamics in Mineral and Organic Soils from Western Europe and Chernobyl Areas. *Environ. Sci. Technol.* 33, 887-895.
- Ritchie R. (2004). *Chemistry*. 2nd ed. Letts and Lonsdale. London, UK, 71 pp.
- Rives V., Del Arco M. and Prieto O. (2004). Birnesitas obtenidas mediante cambio iónico. Evolución estructural con la calcinación. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 43(2), 142-147.
- Rodrigues S.M., Cruz N., Coelho C., Henriques B., Carvalho L., Duarte A.C., Pereira E., Römken P.F.A. and Risk M. (2013). Assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: Chemical availability as the central concept. *Environ. Pollut.* 183, 234-242.
- Rock and McLaughlin M.J. (2004). In vivo synchrotron study of thallium speciation and compartmentation in Iberis intermedia. *Environ. Sci. Technol.* 38 (19), 5095–5100.
- Rodriguez R.R., Basta N.T., Casteel S.W. and Pace L.W. (1999). An *in vitro* gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. *Environ. Sci. Technol.* 33, 642–649.
- Romero F.M. and Gutiérrez R.M. (2010). Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 62, 43-53.
- Romero F.M., Armienta M.A. and González-Hernández G. (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry* 22, 109–127.

- Romero I., González J.M., Martín M.A., Vazquez P. and Ortiz A. (2015). Risk assessment of particle dispersion and trace element contamination from mine-waste dumps. *Environ Geochem Health* 37, 273–286.
- Rollinson, H. (1993). *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman Scientific & Technical: New York.
- Ruby M.V., Davis A., Schoof R., Eberle S. and Sellston C.M. (1996). Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ. Sci. Technol.* 30, 422–430.
- Ruiz-García M. (2017). *Movilidad de Talio (Tl) en fase acuosa en muestras de jales mineros, residuos metalúrgicos, y suelos contaminados, e inferencias sobre sus asociaciones mineralógicas*. Master Dissertation. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. Mexico City, Mexico, 91 pp.
- Sahuquillo A., Rigol A. and Rauret G. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22, 152-159.
- Santana-Silva A. (2016). *Diseño y evaluación de un método de extracción simple para determinar la bioaccesibilidad de As, Pb, Cu, Zn y Cd potencialmente tóxicos en suelos contaminados por residuos minero-metalúrgicos*. Master Dissertation. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. Mexico City, Mexico, 98 pp.
- Schecher W.D. and McAvoy D.C. (1992). MINEQL+: A software environment for chemical equilibrium modelling. *Comput. Environ. Urban Syst.* 16 (1), 65-76.
- Schoer J. (1984). In: Hutzinger O. ed.: *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3 (C9). – SpringerVerlag, Berlin, pp. 143-214.
- Scholl W. (1980). Bestimmung von thallium in verschiedenen anorganischen und organischen matrices. Ein einfaches photometrisches routineverfahren mit brillantgrün. *Landwirtsch. Forsch.* 37, 275-286.
- SEMARNAT (2007). Norma Oficial Mexicana NOM-147/SSA1-2004. Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. 2 de marzo de 2007.
- Shaw DM. (1952). The geochemistry of thallium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2(2), 118 – 54.
- Shuman L.M. (1982). Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelements analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 1099-1102.
- Shuman L.M. (1983). Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 656-660.

- Singh J.P., Karwasra S. P. S. and Mahendra Sing. (1988). Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soils of India. *Soil Sci.* 146, 359-366.
- Sondag F. (1981). Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in an area contaminated by old mine workings. *J. Geochem. Exploration* 15, 645-652.
- Sposito G. (2016). *The Chemistry of Soils*. Oxford University press, New York.
- Stanjek H. and Weidler P.G. (1992). The effect of dry heating on the chemistry, surface area, and oxalate solubility of synthetic 2-line and 6-line ferrihydrites. *Clay Miner.* 27, 397-412.
- Stover R.C., Sommer L.E. and Silveira D.J. (1976). Evaluation of metals in waste water sludge. *J. Water Pollut. Contr. Fed.* 48, 2165-2174.
- Sun L., Liu G., Yang M. and Zhuang Y. (2012). Bioaccessibility of cadmium in fresh and cooked *Agaricus blazei* Murill assessed by in vitro biomimetic digestion system. *Food and Chemical Toxicology* 50, 1729-1733.
- Sune G.N., Shimizu N., Cin T.L. Mark D. and Behn. (2014). Chalcophile behavior of thallium during MORB melting and implications for the sulfur content of the mantle. *An Agu Journal.* 41, 1189-1198.
- Surmann P. and Channaa H. (2015). Anodic stripping voltammetry with galinstan as working electrode. *Electroanalysis* 27 (7), 1726-1732. DOI: 10.1002/elan.201400752
- Tagliaferri S. and Enzweiler J. (2008). Ensaios para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisao. *Quim. Nova* 31(2), 394-400.
- Talavera M.O., Yta M., Moreno T.R., Dótor A.A., Flores N. and Duarte C. (2005). Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in Taxco, Mexico area to evaluate their potential environmental impact. *Geophysical International* 44, 49-64.
- Takeda, A., Tsukada, H., Takaku, Y., Hisamatsu, S., Inaba, J. and Nanzyo, M. (2006). Extractability of major and trace elements from agricultural soils using chemical extraction methods: Application for phytoavailability assessment. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 52 (4), 406–417.
- Tashkhourian J., Javadi S. and Nami F. (2011). Anodic stripping voltammetric determination of silver ion at a carbon paste electrode modified with carbon nanotubes. *Microchimica Acta* 173(1) 79-84.
- Taylor J.K. (1987). *Quality assurance of chemical measurements*. 2a Ed. Lewis, Boca Raton, USA, 79-82 pp.
- Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.
- Tornos F. and Heinrich C.A. (2008). Shale basins, sulfur deficient ore brines and the formation of exhalative base metal deposits. *Chemical Geology* 247, 195–207.
- Tremel A., Masson P., Sterckeman T., Baize D. and Mench M. (1997). Thallium in French agrosystems. Thallium contents in arable soil. *Environ. Pollut.* 95 (3), 293-302.

- Turner A. (2011). Oral bioaccessibility of trace metals in household dust: a review. *Environmental Geochemistry and Health* 33, 331-341.
- Twining B.S., Twiss M.R. and Fisher N.S. (2003). Oxidation of thallium by freshwater plankton communities. *Environmental Science & Technology* 37, 2720-2726.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 1996. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. EPA 3050b-CD-ROM-3. Washington, DC.
- US EPA, 2008. Standard Operating Procedure for an In Vitro Bioaccessibility Assay for Lead in Soil. EPA 9200.1-86.
- Van De Wiele T., Oomen A., Wragg J., Cave M., Minekus M., Hack A., Cornelis C., Rempelberg C., De Zwart L., Klinck B., Van Wijnen J., Verstraete W. and Sips A. (2007). Comparison of five in vitro digestion models to in vivo experimental results: Lead bioaccessibility in the human gastrointestinal tract. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 42, 1203–1211.
- Vaněk A., Chrastný V., Mihaljevič M., Drahotka P., Grygar T. and Komárek M. (2009). Lithogenic thallium behavior in soils with different land use. *J. Geochem. Explor.* 102, 7–12.
- Vaněk A., Grösslová Z., Mihaljevič M., Ettler V., Chrastný V., Komárek M., Tejnecký V., Drábek O., Penížek V., Galušková I., Vaněčková B., Pavlů L. and Ash C. (2015). Thallium contamination of soils/vegetation as affected by sphalerite weathering: a model rhizospheric experiment. *J. Hazard. Mater.* 283, 148-156.
- Vaněk A., Grösslová Z., Mihaljevič M., Ettler V., Trubač J., Chrastný V., Penížek V., Teper L., Cabala J., Voegelin A., Zádorová T., Oborná V., Drábek O., Holubík O., Houška J., Pavlů L. and Ash C. (2017). Thallium isotopes in metallurgical wastes/contaminated soils: A novel tool to trace metal source and behavior. *Environ. Sci. Technol.* 343, 78-85.
- Vaněk A., Grygar T., Chrastný V., Tejnecký V., Drahotka P. and Komárek M. (2010). Assessment of the BCR sequential extraction procedure for thallium fractionation using synthetic mineral mixtures. *J. Hazard. Mater.* 176, 913-918.
- Vaněk A., Chrastný V., Komárek M., Penížek V., Teper L., Cabala J. and Drábek O. (2013). Geochemical position of thallium in soils from a smelter-impacted area. *Journal of Geochemical Exploration* 124, 176–182.
- Vaněk A., Grösslová Z., Mihaljevič M., Trubač J., Ettler V., Teper L., Cabala J., Rohovec J., Zádorová, T., Penížek V., Pavlů L., Holubík O., Němeček K., Houška J., Drábek O. and Ash C. (2016). Isotopic tracing of thallium contamination in soils affected by emissions from coal-fired power plants. *J. Hazard. Mater.* 50, 9864-9871.
- Van Herreweghe S., Swennen R., Cappuyns V. and Van Decasteele C. (2002). Chemical associations of heavy metals and metalloids in contaminated soils near former ore treatment plants: a differentiated approach with emphasis on pHstat-leaching. *Journal of Chemical Exploration.* 76, 113-138.

- Villalobos M. (2015) The role of surface edge sites in metal(loid) sorption to birnessites. En preparación para publicarse en: ACS Symposium Series: “Advances in the Environmental Biogeochemistry of Manganese Oxides”
- Villalobos M. Bargar J. and Sposito G. (2005) .Mechanisms of Pb(II) sorption on a biogenic manganese oxide. *Environ. Sci. Technol.* 39, 569-576.
- Villalobos M. Lanson B. Manceau A. Toner B. and Sposito G. (2006). Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. *Am. Mineral.* 91, 489–502.
- Villalobos M. Toner,B. Bargar,J. and Sposito G. (2003). Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2649–2662.
- Villalobos M., Escobar-Quiroz I.N. and Salazar-Camacho C. (2014). The influence of particle size and structure on the sorption and oxidation behavior of birnessite: I. Adsorption of As(V) and oxidation of As(III). *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 564–581.
- Villalobos M., Garcia-Payne D.G., López-Zepeda J.L., Cenicerós-Gómez A.E. and Gutiérrez-Ruiz M.E. (2010). Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: I. Wet chemical and thermodynamic evidences. *Aquat. Geochem.* 16, 225-250.
- Villar M., Alava F., Lavilla I. and Bendicho C. (2001). Operational speciation of thallium in environmental solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry according to the BCR sequential extraction scheme. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 16, 1424-1428.
- Villaverde M.S. and Verstraeten S. (2003). Effects of thallium(I) and thallium(III) on liposome membrane physical properties. *Biochemistry and biophysics.* 417(2), 235-243.
- Vink B.W. (1993). The behavior of thallium in the (sub)surface in terms of Eh and pH. *Chem. Geol.* 19, 119–23.
- Vink B.W. (1998). Thallium in the (sub)surface environment-Its mobility in terms of Eh and pH, in Nriagu, J.O., ed., *Thallium in the environment*: New York, John Wiley, p. 45-58.
- Voegelin A., Pfenninger N., Petrikis J., Majzlan J., Plötze M., Senn A.C., Mangold S., Steininger R. and Göttlicher J. (2015). Thallium speciation and extractability in a thallium- and arsenic-Rich soil developed from mineralized carbonate rock. *Environ. Sci. Technol.* 49, 5390-5398.
- Wan S., Ma M. Lv L., Qian L., Xiu S., Xue Y. and Ma Z. (2014). Selective capture of thallium(I) ion from aqueous solutions by amorphous hydrous manganese dioxide. *Chem. Eng. J.* 239, 200–206.
- Wang R. and Chakrabarti C.L. (2008). Copper speciation by competing ligand exchange method using differential pulse anodic stripping voltammetry with EDTA as competing ligand. *Anal. Chim. Acta* 614 (2), 153-160.
- Wang Y., Zhang X., Zhonghua LV. and Zhu Y. (2013). Determination of thallium in zinc sulfate solution by differential pulse voltammetry. *Chin. J. Anal. Chem.* 2013-01.

- Wang Y., Feng X., Villalobos M., Tan W. and Liu F. (2012). Sorption behavior of heavy metal on birnessite: relationship with its Mn average oxidation state and implications for types of sorption sites. *Chem. Geol.* 292-293, 25-34.
- Wanninen E.V. and Ingman F. (1987). Metal buffers in chemical analysis: Part I Theoretical Considerations. *Pure Appl. Chem.* 59 (12), 1681 -1692.
- Waterlot, Ch., Douay, F. and Pelfrêne, A. (2017). Chemical Availability of Cd, Pb and Zn in anthropogenically Polluted Soil: Assessing the Geochemical Reactivity and oral bioaccessibility. *Pedosphere* 27 (3), 616-629.
- Wedepohl K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59(7), 1217-1232.
- Wegial K., Jedlinska K. and Bas B. (2016). Application of bismuth bulk annular band electrode for determination of ultratrace concentrations of thallium (I) using stripping voltammetry. *J. Hazard. Mater.* 310, 199-206.
- Wilcke W., Kretzschmar S., Bundt M., Saborio G. and Zech W. (1998). Aluminum and heavy metal partitioning in A horizons of soils in Costa Rican coffee plantations. *Soil Sci.* 163, 463-471.
- Woch M.W., Stefanowicz A. M. and Kapusta P. (2013). High thallium concentrations in soils from sites of historical Ag, Pb, and Zn mining in western Małopolska (S Poland). *E3S Web of Conferences* I, 14004.
- Wong H.K.T., Gauthier A. and Nriagu J.O. (1999). Dispersion and toxicity of metals from abandoned gold mine tailings at Goldenville, Nova Scotia, Canada. *The Science of the Total Environment.* 228, 35-47.
- World Health Organization and International Programme for Chemical Safety. (1996). Thallium Geneva: World Health Organization. <http://www.who.int/iris/handle/10665/37751>.
- Xiao T., Guhab J., Boyle D., Liua C.-Q., Zhenga B., Wilson G.C., Rouleau A. and Chen J. (2004). Naturally occurring thallium: a hidden geoenvironmental health hazard? *Environment International* 30, 501– 507.
- Xiao T., Yang F., Li S., Zheng B. and Ning Z. (2012). Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective. *Science of the Total Environment* 421-422, 51–58.
- Xiao TF., Boyle D., Guha J., Rouleau A., Hong YT. and Zheng BS. (2003). Groundwater-related thallium transfer processes and their impact on the ecosystem: southwest Guizhou Province, China. *Appl. Geochem.* 18, 675–91.
- Xiao TF., Guha J. and Boyle D. (2004b). High thallium content in rocks associated with Au–As–Hg–Tl and coal mineralization and its adverse environmental potential in southwest Guizhou, China. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 4, 243–52.

- Yang C.X., Chen Y.H., Peng P.A., Li C., Chang X. and Xie C.S. (2005). Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Sci. Total Environ.* 341, 159-172.
- Yilmaz S., Yagmur S., Saglikoglu G. and Sadikoglu M. (2009). Direct Determination of Zn Heavy Metal in Tap Water of Canakkale (TURKEY) by Anodic Stripping Voltammetry Technique. *Int. J. Electrochem. Sci.* 4, 288-294.
- Yin H., Li H., Wang Y., Ginder-Vogel M., Qiu G., Feng X., Zheng L. and Liu F. (2014). Effects of Co and Ni co-doping on the structure and reactivity of hexagonal birnessite. *Chemical Geology* 381, 10-20.
- Zhang YL. and Evangelou V.P. (1996). Influence of iron oxide forming conditions on pyrite oxidation. *Soil Sci* 161:852–864.
- Zhang Z., Chen GL., Zhang BG., Chen YC. and Zhang XM. (1998). Lanmuchang Tl deposit and its environmental geochemistry. *Sci. China Ser.* 29, 433–440.

---

*ANEXOS*

*ARTÍCULOS PUBLICADOS Y ACEPTADOS*

---



# Fractionation and mobility of thallium in areas impacted by mining-metallurgical activities: Identification of a water-soluble Tl(I) fraction

Yusniel Cruz-Hernández<sup>a</sup>, Mismel Ruiz-García<sup>a</sup>, Mario Villalobos<sup>a, \*</sup>,  
Francisco Martin Romero<sup>a</sup>, Diana Meza-Figueroa<sup>b</sup>, Fernando Garrido<sup>c</sup>,  
Elizabeth Hernández-Alvarez<sup>d</sup>, Teresa Pi-Puig<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Geoquímica Ambiental, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Geología, División de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Sonora, 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

<sup>c</sup> Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC), C/ José Gutiérrez Abascal, 2, 28026, Madrid, Spain

<sup>d</sup> Laboratorio de ICP-MS, Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, Mexico

<sup>e</sup> Laboratorio de DRX, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 17 November 2017

Received in revised form

22 January 2018

Accepted 9 February 2018

Available online 23 February 2018

### Keywords:

Sequential extraction

Mining residues

Thallium speciation

Mn oxides

Water-soluble

## ABSTRACT

Mining and metallurgy generate residues that may contain thallium (Tl), a highly toxic metal, for which it is currently not feasible to determine its geochemical speciation through X-ray absorption spectroscopy due to a combination of very low contents and the interference of accompanying high arsenic contents. Therefore, fractionation studies in residues and soils are required to analyze the mobility and bioavailability of this metal, which in turn provide information to infer its speciation. For this purpose, in this work a modification of the BCR procedure was applied to residues and contaminated soils from three mining zones of Mexico and two mining zones of Spain, spanning samples with acidic to alkaline pH values.

The Tl extraction procedure consisted of the following fractions: (1) water-extractable, (2) easily exchangeable and associated to carbonates, associated to (3) poorly-crystalline and (4) crystalline Fe and Mn oxyhydroxides, and (5) associated to organic matter and sulfides; and finally a residual fraction as associated to refractory primary and other secondary minerals. The extracted contents were analyzed by Inductively-Coupled Plasma with Mass Spectrometry.

Surprisingly, water-soluble, in Tl(I) oxidation state, was detected in most areas, regardless of the pH, a fact that has not been reported before in these environments, and alerts to potential health risks not previously identified. Most of the samples from a metallurgy area showed high levels of Tl in non-residual fractions and a strong correlation was obtained between extracted Mn and Tl in the third fraction, suggesting its association to poorly crystalline manganese oxides. In the majority of samples from purely mining environments, most of the Tl was found in the residual fraction, most probably bound to alumino-silicate minerals. The remaining Tl fractions were extracted mainly associated to the reducible mineral fractions, and in one case also in the oxidizable fraction (presumably associated to sulfides).

**Capsule:** Soluble Tl(I) was found in all soil samples contaminated with either mining or metallurgical wastes. Additionally, in those affected by metallurgical wastes a very strong Tl-Mn correlation was found.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The extraction and refining of natural resources from the subsoil

through mining and metallurgical activities has produced much of the wealth of current day society. However, concurrently immense volumes of waste material have been and are continuously generated, deposited and exposed to environmental conditions from these activities worldwide, which are globally estimated to be larger than the movement of sediments by all the world rivers

\* Corresponding author.

E-mail address: [mar.villa@stanfordalumni.org](mailto:mar.villa@stanfordalumni.org) (M. Villalobos).

combined (Monastersky, 2015). Evidently, these large amounts of waste frequently cause large negative environmental and ecological impacts, making mining and metallurgy amongst the largest polluting activities of natural environments (inland and marine water bodies, soils, the atmosphere and their ecosystems). Their effects are present to a greater or lesser extent in all areas of the planet where deposits of solid minerals (metallic and non-metallic), liquid and gaseous materials are exploited.

Potentially toxic trace elements are usually concentrated through mining and metallurgy. Among them, thallium (Tl), although found in much lower contents than most other trace metals, is the most toxic regulated inorganic pollutant, more toxic than mercury, cadmium, lead and copper (Peter and Viraraghavan, 2005; Rodríguez-Mercado and Altamirano-Lozano, 2013). In addition, Tl may also be used in some pesticides or rodenticides, and thus it is one of the most dangerous elements in terrestrial environments (Nriagu, 1998).

Ionic thallium (I) shows chemical similarities to lead (II) (similar atomic weight) (Peter and Viraraghavan, 2005), and to  $K^+$  (similar charge/size ratio). Tl(I) shows high toxicity because it can replace  $K^+$  in biological systems (Karbowska and Zembrzuski, 2016); however, the mechanism of thallium toxicity is not fully elucidated (Cvjetko et al., 2010). Tl(I) salts (acetate, carbonate and sulfate) are extremely poisonous and are rapidly absorbed into the skin or mucous membranes of the intestinal tract. Once ingested thallium is easily distributed and shows toxicity to various organ systems. It also results in abdominal pain, diarrhea and tingling of the extremities (Gómez-González et al., 2015).

The geochemical behavior of metals in general depends mainly on the chemical forms (species) in which they occur, and in turn this influences their mobility, toxicity and bioavailability, and in particular their binding mode to the soil matrix. Metals in uncontaminated soils are mainly present in primary minerals, such as silicates, resulting in relatively immobile forms (Karbowska and Zembrzuski, 2016), while those in contaminated soils tend to be more mobile due to their weaker binding to other soil components (Lukaszewski et al., 2003).

The two main geochemical sources of Tl in the environment are from weathering of rocks rich in potassium (Vaněk et al., 2009), and from sulfide minerals (Voegelin et al., 2015). The main anthropogenic source of thallium in the environment is through mining activities. Significant quantities of thallium have been found associated to sulfide minerals (ferrous and non-ferrous), mainly in gold, copper, lead, zinc and uranium mines (Peter and Viraraghavan, 2005; Lis et al., 2003; Campanella et al., 2017). Duchesne et al. (1983) reported total thallium values in a range of 30–6800 mg/kg in zinc and lead ores in Belgium, in this case the minerals analyzed were galena (PbS) and marcasite (FeS<sub>2</sub>). In mining areas of Poland, thallium values ranging between 1.85 mg/kg and 2.05 mg/kg were reported, in this case the samples investigated were galena (PbS) and Zn blende or sphalerite (ZnS) minerals (Karbowska et al., 2014). Another source of Tl from mining activities has been reported associated to aluminosilicates in two areas near Madrid (0.67–2.43 mg/kg), in Spain, and the residues remaining on the site affect the soils and sediments of the natural water courses near the city (Gómez-González et al., 2015).

The proper estimation of the real threat caused by thallium to living organisms should be based on the assessment of the environmental availability of thallium, not only on measurements of total content (Yang et al., 2005), by analyzing the possible leaching of this toxic element from soils and sediments to water. A series of physicochemical parameters usually influence the availability of potentially toxic species in general. The techniques based on sequential chemical extractions are widely used to evaluate the mineral fractions to which they are associated, and in turn to better

understand the processes that influence their mobility and availability (Gómez-González et al., 2015; Antić-Mladenović et al., 2017). Unfortunately, in the case of thallium, spectroscopic techniques, such as X-ray Absorption (XAS) are highly hindered for investigating its geochemical speciation in complex contaminated matrices, mainly because of the swamping interference on the Tl L $\alpha$  signal caused by the K fluorescence from arsenic, a species which normally accompanies Tl but at much larger contents. Isotopic methods have been used in the past to trace Tl behavior and source (Vaněk et al., 2017).

The number of reports dedicated to Tl environmental geochemistry in mining scenarios is limited, and the scale of health risks associated with this element in these systems has not been widely studied. The objective of this work was to determine the content of Tl in different fractions of mining and metallurgical wastes and soil samples contaminated by them from different origins, in order to infer and further the understanding of its geochemical behavior. The samples chosen encompassed mining and metallurgical environments, with differences in climate regimes and pH values.

## 2. Materials and methods

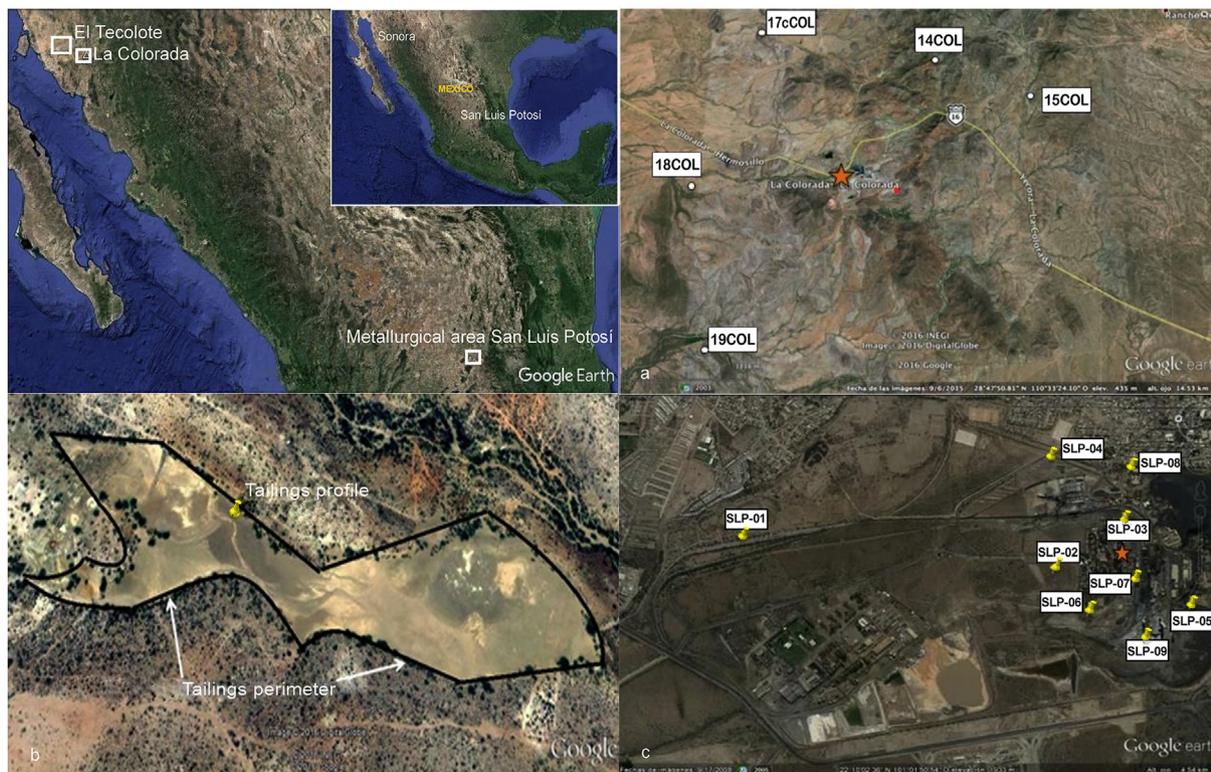
### 2.1. Geological context and sampling

The areas studied in Mexico correspond to the Northwest and North-Center of the country “La Colorada” and “El Tecolote” mine tailings impoundments, both in Sonora; and the “San Luis Potosí” metallurgical District (Fig. 1 a, b and c respectively). Nine samples were analyzed from the old San Luis Potosí copper and arsenic plants, (SLP prefixes), five samples from the “La Colorada” mine (COL prefixes) and eleven samples from one tailings profile in “El Tecolote” (TJ prefixes). Table S1 summarizes the location and description coordinates of the selected samples.

The metallurgical District “San Luis Potosí” consisted of two production plants: one of copper and one of arsenic. Copper extraction was carried out through a pyrometallurgical process that used copper and iron concentrates, metallurgical byproducts of the plant, as well as copper, siliceous and limestone minerals from other foundries. In relation to the arsenic plant, its activity consisted in obtaining arsenic (arsenic trioxide) with 99% purity, starting mainly from the powders recovered in the Cu process (30% arsenious oxide), although concentrates of iron and byproducts generated in the same process were also used, such as powders and calcined materials from roasting. The main residues that were generated in both plants were vitreous slag and atmospheric emissions. Probably in each concentrate analyzed Tl was found as impurity, and due to the treatment at high temperatures it was released and therefore associated with the minerals that are its main destination in the environment: aluminosilicates and manganese oxides. Here, due to high temperatures, its presence in organic compounds and sulfides is unlikely.

“La Colorada” is an epithermal deposit, with veins containing Au and Ag. Thallium is an element associated with this type of deposit (Ochoa-Landín et al., 2011). The processing of materials in “La Colorada” occurred by leaching with cyanide. In this process the minerals were ground and disposed in piles. In these piles a continuous leaching process was carried out with a solution of sodium cyanide.

“El Tecolote” is a deposit of skarn type, with mineralization of Zn and Cu. This type of deposit is formed by a metasomatic process, related to contact metamorphism involving carbonate rocks. The skarn is generally characterized as containing minerals such as garnet and pyroxene. In this area mining was carried out underground and subsequently the material extracted by flotation was



**Fig. 1.** Google Earth images of El Tecolote, La Colorada, and San Luis Potosí maps of the studied area, showing the samples locations of mining wastes, soils and metallurgical residues collected from the Northwest and North-Central areas of Mexico, from a) La Colorada mine tailings; b) El Tecolote mine tailings; c) San Luis Potosí metallurgical plant.

processed. The waste generated after the flotation process (tailings) was deposited directly on calcareous rocks which can facilitate the infiltration process of the leachate coming from these tailings.

The areas studied in Spain correspond to the North and South zones of the district of the “Riotinto” mine (Huelva, SW Spain), near Nerva and Zaranda, respectively (Fig. 2 a, b and c); and to the “Lodares” mine (Soria, NE Spain) (Fig. 2d). In the “Riotinto” mine five samples were selected [RT prefixes (Fig. 2b)] and in Lodares (LD prefixes) seven samples (Fig. 2d). Table S1 summarizes the location and description coordinates of the selected samples.

In the “Riotinto” mine, slow roasting of low-grade Cu pyritic minerals was used in conical piles (“teleras”) to remove S. Then, the roasted ore was deposited in tanks with acidic water to dissolve the Cu and perform the additional cementation in contact with remains of Fe in the channel systems. These characteristic residues, enriched in TI and other metal(oid)s after the roasting process, have become a source of the contaminants as they are exposed to the environmental conditions.

The “Lodares” quarry was open within a carbonated dolostone sequence of horizontal strata and exploited over 15 years to extract limestone for road pavements. The rocks removal outcropped epithermal veins including pyrite, arsenopyrite, sphalerite, galena and barite as well as secondary phases such as gypsum, jarosite, scorodite, anglesite, goethite, epsomite and elemental sulphur produced by both, hydroxylation and bacterial processes. This relatively fresh iron-sulfides mineralization includes accessory elements, such as Tl, Hg and Sb together with kerogen pyrobitumen and hydrated secondary minerals. The TI-bearing Fe-Mn ores formation follows a conceptual model of hydrothermal reservoir in which meteoric water percolates through fissures into the whole formation making contact with heated rocks.

Approximately two kilograms of samples were collected from

each sampling point, by simple random sampling (USEPA, 1993). In the laboratory, all samples were dried at 40 °C for 72 h after weakly dispersing the soils horizontally in trays, then homogenized, sieved (2 mm mesh) and transferred to plastic bags prior to analysis.

## 2.2. Chemical and mineralogical analysis

All samples were analyzed to determine the total contents of TI and other major elements (Fe, Mn, Ca) through digestions of the finely ground and 60 mesh-sieved samples (particle size less than 250  $\mu\text{m}$ ) with a mixture of  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HCl}$ :  $\text{HF}$  (3: 1: 1), using an Ultrawave ECR microwave oven operating at 260 °C for 40 min (EPA 3050b). After digestion the total content of the metals studied were analyzed by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) using a Perkin Elmer Optima 8300 unit. When element contents were below the detection limit of this technique analyses were carried out by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) using an iCAP Thermo Scientific instrument. The precision and accuracy of the digestion procedure and the analytical methods were checked using standard reference materials (CRM 2709a and Sandy Soil C), obtaining recovery percentages of up to 105%.

The mineralogy of all samples was determined via X-ray diffraction (XRD) using an EMPYREAN diffractometer equipped with a fine focus Cu tube, nickel filter, and PIXCell 3D detector operating at 40 mA and 45 kV at the *Instituto de Geología*, UNAM. For this, samples were ground with an agate pestle and mortar to <75  $\mu\text{m}$  and mounted in back-side aluminum holders. The analyses were carried out on randomly oriented samples by the step scan method using the measurement range ( $2\theta$ ) of 5–70° with an integration time of 40 s and step size of 0.003°. Phase identification was made with PDF-2 and ICSD databases and semiquantification



**Fig. 2.** Google Earth images of (a) the Riotinto mine district (SW Spain), showing the samples of mining wastes, stream sediments and soils, together with pyrite ores collected from the Northern and Southern areas; b) details of the Nerva area within Riotinto and the samples locations; c) details of the Zarandas area within Riotinto and the samples locations; d) samples collected in the Lodares mine area. The inset shows the locations of both areas within Spain.

was made using version 4.5 of HighScore Plus software and RIR (Reference Intensity Ratio) method.

The following laboratory equipment was used during the experiments: a pH meter [DENVER INSTRUMENT UltraBASIC UB-10 potentiometer, standard solutions of pH 4, 7 and 10 (HANNA INSTRUMENT)] were used for calibration, an electrical conductivity meter [OAKTON CON 700, a solution of  $1.413 \mu\text{S cm}^{-1}$  (HANNA INSTRUMENT HI 7031) for calibration of the equipment], a magnetic stirrer (Heidolph Unimax 2010), an analytical balance (OHAUS PIONNER) and a centrifuge (Pro Research By Centurion Scientific Ltd).

### 2.3. Sequential extraction procedure

Two replicates of each sample were processed through the sequential extraction method proposed by the European Community Bureau of Reference (BCR, in French), modified and described by Vaněk et al. (2010a,b), with water soluble fraction F1 added. This method (Fig. 3) divides, by means of operationally defined stages, the metal contents that are: the most mobile (in water - fraction 1); associated with carbonates or easily exchangeable (fraction 2); associated to “amorphous” (poorly-crystalline) (fraction 3) and crystalline (fraction 4) Fe and/or Mn (hydr)oxides (Shuman, 1982) (fraction 4); associated to organic matter and/or sulfides (fraction 5); and finally a residual fraction associated to primary minerals and other refractory secondary minerals (fraction 6). These modifications of the original BCR method were performed both because a fraction of Tl directly soluble in meteoric water was found in many samples, and since we were interested in separating the fraction of total Tl bound to crystalline (e.g., goethite, jarosite, pyrolusite) and poorly crystalline (e.g., ferrihydrite, schwertmannite, birnessite) Fe and Mn (hydr)oxides, which the original BCR method does not make.

The residual fraction was analyzed by the same procedure used in the complete acid digestion for determination of total Tl. The objective of the sequential extraction applied was, on the one hand, to evaluate Tl mobility under changing environmental conditions, but also to interpret certain potential mineral associations of Tl, in view of the difficulties of spectroscopic analyses (e.g., XAS), which show interferences by other trace elements in higher contents, such as As.

#### 2.3.1. Reagents

All chemicals used for sample preservation, analysis and preparation of reagents were reagent grade or higher. Ultrapure water ( $18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ ), Milli Q+, Millipore Corp. was used for all solutions and dilutions. The following solutions were prepared from the corresponding powdered reagents: 0.11 M acetic acid (J.T.Baker, ULTREX, Ultrapure Reagent). 0.5 M hydroxylamine hydrochloride [Sigma Aldrich (Poznan, PL), 98% purity], 0.2 M oxalic acid, 0.2 M ammonium oxalate and 0.1 M ascorbic acid all from Sigma Aldrich (Poznan, PL) of 99% of purity. A solution of 1 M ammonium acetate (J.T.Baker, 98% purity) was used to prevent thallium readsorption after release from the oxidizable fraction treated with 30% hydrogen peroxide (Sigma Aldrich (Poznan, PL)). We used a mixture of hydrofluoric acid (73%) with 65% nitric acid and 37% hydrochloric acid [all from Sigma Aldrich (Poznan, PL)] to dissolve the sample during the digestion process. Certified reference materials 2709a and Sandy Soil C [San Joaquin Soil from the National Institute of Standards and Technology (NIST) and Delta Scientific Laboratory Products Ltd, Canada] were used to calibrate for total Tl content (0.58 mg/kg in the former and 50.8 mg/g in the latter).

#### 2.3.2. Analytical detection

The mobile extracts of Tl and the rest of the elements of the different fractions described in Fig. 3 were analyzed by ICP-AES or

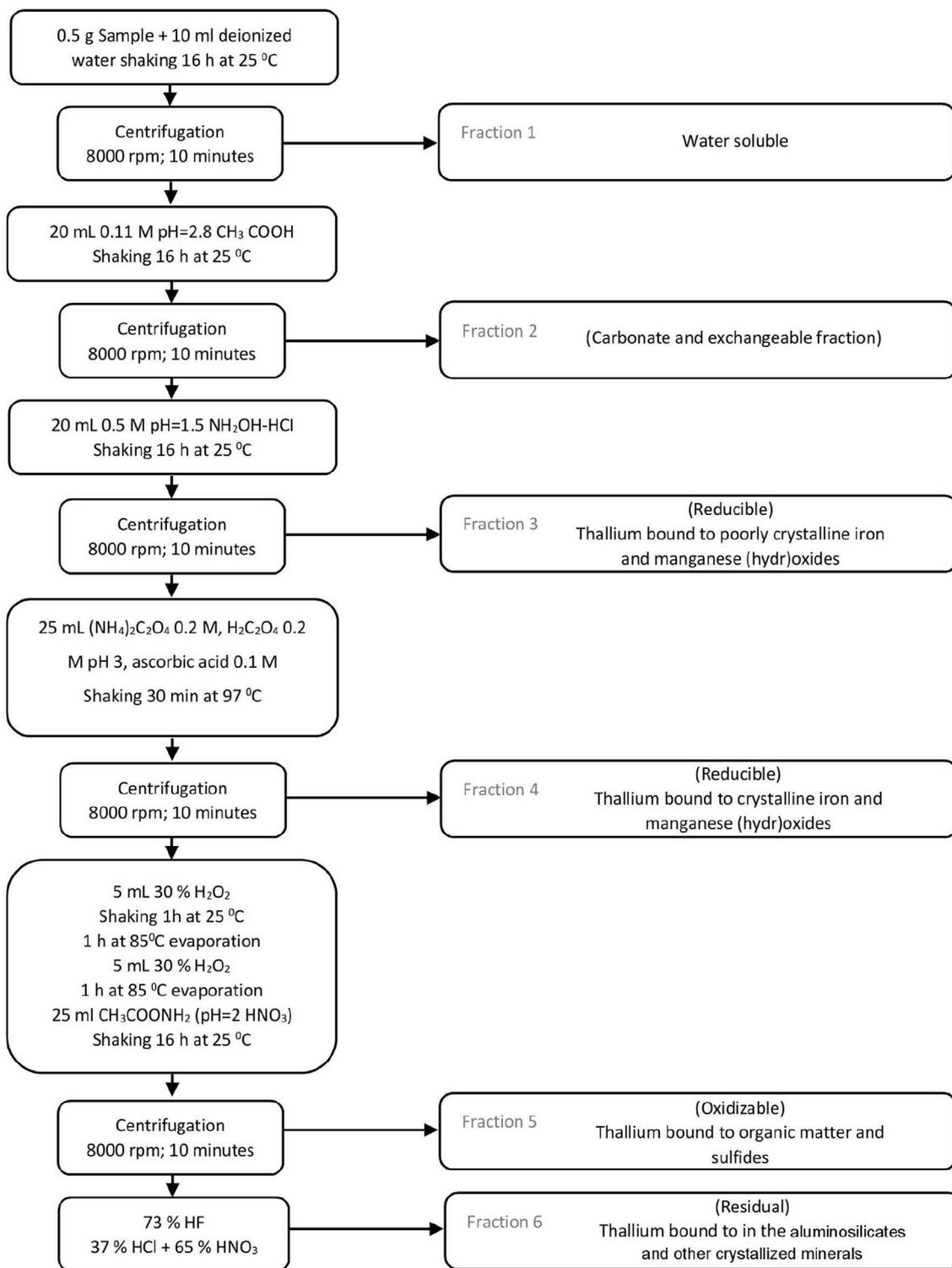


Fig. 3. Modified Community Bureau Reference (BCR) extraction scheme.

ICP-MS depending on the content level of the element.

The leachate obtained from the extraction with meteoric water was premeasured by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) using the method AB074 (Metrohm, 1993) to determine Tl(I). The results obtained are identical to those obtained

by ICP-MS reported in this work. Therefore the thallium leached in fraction 1 is Tl(I).

All chemical extractions were performed in duplicate, obtaining coefficients of variation of less than 15%. Before determination, all samples were subjected to pH and electrical conductivity analysis

using a ratio of 1:5 (weight/volume) and following the procedure described in the method (ISO 10390, 2005).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Physico-chemical analysis

Table 1 summarizes the results of pH and electrical conductivity equilibrated with water (1:5 soil:water [weight/volume]) for the analyzed samples.

The pH is the most influential factor in the mobilization of metals. Both hydrolysis and adsorption reactions of cations cause an increase in the solubility/desorption of the metals and therefore their mobility in an inversely correlated manner to pH; at neutral and basic pH the solubility and desorption of metals tends to decrease, whereas a greater mobility is expected under acidic conditions in general, due to opposing mechanisms (Van Herreweghe et al., 2002).

Perhaps the most noteworthy of the results of the mine sites in Mexico is that the pH values are neutral to alkaline (6.50–8.81), where one could expect acid mine drainage (Yang et al., 2005), but also in the metallurgical areas of “San Luis Potosí” the lowest pH found was 4.82, but most of them close to neutrality. Alkaline pH values indicate the presence of neutralizing minerals of carbonates and/or primary aluminosilicates.

In contrast, Riotinto samples have low pH values ranging from 2.14 to 3.24. The acidity of these samples is very common in polymetallic sulfide deposits that generate acid mine drainage but contain no neutralizing minerals. The leaching of acid solutions favors dissolution and corrosion processes even of the more resistant mineral phases such as quartz, which can even give rise to silica nanoparticles.

The samples of Lodaes present varying pH values ranging from very strongly acidic in the case of samples LD1 and LD4 to slightly alkaline in samples LD2, LD7 and LD9, indicating high pH heterogeneity in the area.

The high electrical conductivity in the areas of Riotinto and Lodaes indicate a high content of sulfates, such as gypsum, identified by XRD (Table S2). The values of electrical conductivity in San Luis Potosí are relatively lower than those of the latter areas, but higher than those of La Colorada (COL) and El Tecolote (TJ). The sample SLP06 has one of greater values of both electrical conductivity and pH, which suggests a high share of large contamination by soluble alkaline residues.

#### 3.2. Mineralogical characterization

The results derived from the X-ray diffraction analysis are

shown in Table S2.

In SLP the mineralogical composition is highly variable. There are major components of most of the primary mineral samples such as quartz, feldspar and plagioclase and minor secondary iron oxide minerals such as hematite and goethite in samples SLP01, SLP02 and SLP08. In samples SLP03, SLP04 and SLP07 the presence of mica and secondary minerals (neofomed or not) such as gypsum, jarosite and kaolinite as minor components is noteworthy.

In the “La Colorada” area quartz was found as the predominant mineral. The semi-quantitative analysis also shows high mineral contents of the micas (muscovite and illite type), and potassic feldspars groups as well as crystalline iron oxides such as hematite and goethite.

In the “El Tecolote” tailings, the mineral composition through the profile is quite similar and consists of primary minerals of iron, copper and molybdenum sulfides such as pyrite, pyrrhotite, cubanite and molybdenite, which suggest that the tailings are not too weathered (oxidized). In addition, there is quartz, pyroxene type diopside and hematite. As secondary minerals it contains gypsum and calcite. On the one hand the presence of gypsum is a signal of a certain oxidation degree, but the presence of remnant calcite ensures neutralization of the protons formed during sulfide oxidation, which in turn slows down the oxidative process.

In the mining waste, sediments and soils of the Riotinto Mine, in general, quartz, hematite and jarosite are the most abundant mineral phases present. The abundance of hematite (78.5%) in the RT-2M sample can be explained by exothermic process of pyrite oxidation. (Bhargava and Garg, 2009).

In the region of Lodaes, quartz, gypsum, pyrite and dolomite are the predominant mineral phases. The samples LD2, LD6, LD7 and LD9 contain between 75 and 84.1% of dolomite, LD4 up to 62.4% of gypsum and LD1 31.6% of pyrite and 44.5% of gypsum, as main minerals, explaining the low pH of the latter two, and the alkaline pH of the former.

#### 3.3. Total content of major elements and thallium

The average content of Ca, Fe, and Mn of each of the study areas are reported in Fig. 4. In TJ Ca and Mn were almost one order of magnitude higher than in the other Mexican samples, up to 13.1% and 1.1%, respectively, as compared to COL and SLP, of 1.1% and 0.1%, respectively. Iron was only two to three times higher in TJ than in SLP and COL. The high Ca (up to 15%) in TJ suggests the use of CaO and Ca(OH)<sub>2</sub> as neutralizing materials for the potential generation of acid drainage by the rich pyrite residues, in addition to the natural contents of calcium carbonate (6% - Table S2, corresponding to 2.4% Ca), which are not sufficient to explain the total Ca<sup>2+</sup> found. This fact is further corroborated by a significant correlation

**Table 1**  
pH and electrical conductivity of studied samples: San Luis Potosí (SLP), La Colorada (COL), and El Tecolote (TJ), in Mexico; and Riotinto (RT) and Lodaes (LD), in Spain.

Samples	pH	Electrical Conductivity (μS/cm)	Samples	pH	Electrical Conductivity (μS/cm)	Samples	pH	Electrical Conductivity (μS/cm)
SLP01	6.81	710	18COL	8.63	75.5	TJ01	7.95	1160
SLP02	4.82	1.00	19COL	8.81	67.1	RT-2M	2.14	2620
SLP03	5.73	310	TJ11	7.93	2120	RT-3R	2.29	1566
SLP04	5.31	1700	TJ10	7.82	2260	RT-4B	3.24	293
SLP05	6.60	290	TJ09	8.55	3500	RT-5S	2.71	605
SLP06	10.1	20000	TJ08	8.39	2490	RT-16P	2.77	657
SLP07	6.22	2.4	TJ07	8.63	2910	LD1	2.62	5670
SLP08	6.81	200	TJ06	8.27	2660	LD2	7.67	4050
SLP09	6.01	5.4	TJ05	7.90	2600	LD3	3.42	4810
14 COL	6.50	59	TJ04	8.57	2650	LD4	2.46	5550
15 COL	7.32	31.9	TJ03	8.05	2480	LD6	7.17	2000
17COL	8.31	86.0	TJ02	8.31	2330	LD7	8.64	164.3
						LD9	8.16	943

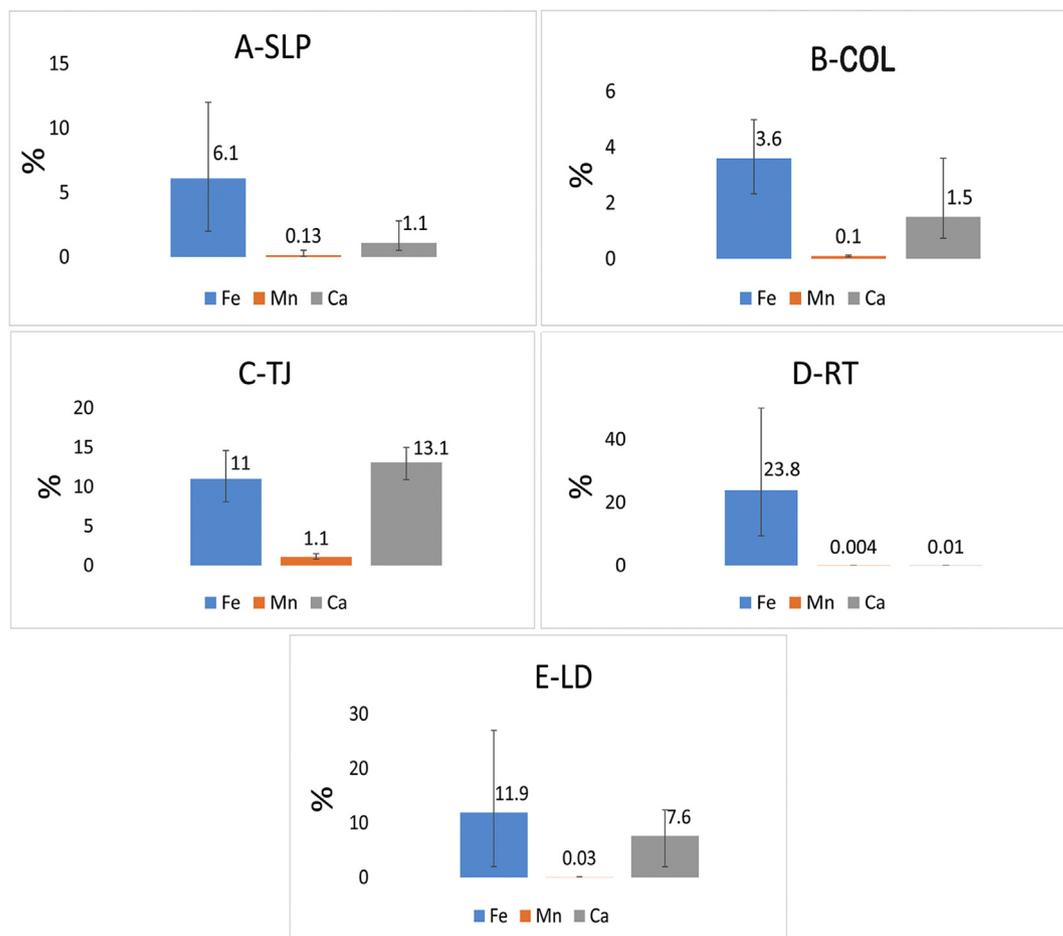


Fig. 4. Average total contents of Fe, Mn and Ca in the sampled areas. A)  $n = 9$ , B)  $n = 5$ , C)  $n = 11$ , D)  $n = 5$  and E)  $n = 9$ . The error bars are for maxima and minima in each study area.

coefficient between pH and the calcium contents ( $r = 0.76$ ,  $\alpha = 0.01$ ).

In the samples from Spain, total Fe contents are high and comparable to those in TJ, which is consistent with the observations made in XRD analyses (Table S2), where pyrite, hematite and jarosite are abundant. The contents of total Ca and Mn are similar to the rest of the analyzed zones with percentages below 1.5%, except for LD where total Ca exceeds all zones except for TJ, and is consistent with the high contents of gypsum and dolomite (Table S2) present in the area.

The Mexican standard (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) defines as limits of total Tl for non-contaminated soils a value below 5.20 mg/kg for residential and agricultural areas, and a value below 67.0 mg/kg for industrial use, while the corresponding Spanish standards (Decreto 18/2015) are lower: below 0.23 mg/kg for residential and agricultural areas, and a value below 2.30 mg/kg for industrial use in other areas, these limiting regulated Tl values are even smaller, which suggests the need for more geochemical information about the behavior of this highly toxic element (USEPA, 1996; Kabata-Pendias, 2011).

Total thallium contents were determined in all samples except those from the “El Tecolote” tailings because the contents of major ions were much higher than those of the other four zones, especially Ca contents (Fig. 4), which caused high interferences in the ICP-MS analytical method used for Tl.

The total Tl contents of TJ and COL are the lowest of all samples analyzed, with a maximum of 1.20 mg/kg (Table 2). However, total Tl in all samples are below the Mexican reference value for

residential and industrial soils (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004), with the exception of LD1 and LD4 samples and RT-2M. In contrast, when comparing with the Spanish standard (Decreto 18/2015), all samples with the exception of those of TJ, COL and sample SLP03 are above the Spanish reference value for residential and industrial soils.

In general, total Tl did not show any significant correlation with the other total major components. However, in the particular case of SLP samples the total Tl value positively correlated with the total Mn contents ( $r = 0.89$ ,  $\alpha = 0.01$ ) (excluding the considerably higher value of SLP09). This fact suggests a possible mineral association between these two metals.

### 3.4. Results from the modified BCR sequential extractions

All samples were processed according to a modified BCR procedure (Fig. 3). The results obtained by ICP-MS for Tl fractionation are shown in Table 2 and the fractionation of the major components Fe, Mn and Ca by ICP-AES are shown in Table S3.

The solid phase distribution of Tl indicates that most of the Tl (54.9–92.5%) is concentrated in the residual fraction in most of the samples studied (Table 2) except for two samples of SLP, which concentrates Tl in the reducible (61.1%) and oxidizable (44.0%) fractions. Likewise, Tl was found associated to the reducible fraction in samples LD3 and LD9 (59.7% and 38.3%, respectively) from the Lodares scenario. The residual fraction consists of Tl bound to aluminosilicates and other primary crystalline minerals, e.g., feldspars or muscovite, and is practically unavailable. This is a favorable

**Table 2**  
Thallium solid phase fractionation in samples from mining and metallurgical residues obtained by sequential extractions<sup>a</sup>.

Samples	b $\mu\text{g}/\text{kg}$				mg/kg <sup>c</sup>				Total <sup>c,e</sup>	Total Independent measurement <sup>c,f</sup>					
	Water soluble	% <sup>d</sup>	Acid Soluble/Exchangeable	%	Reducible poorly-crystalline	%	Reducible crystalline	%	Oxidizable	%	Residual Fraction <sup>c</sup>	%			
Soils from the metallurgical site. From Mexico															
SLP01	6.81	0.16	70.0		1.69	250	6.01	660	16.0	164	3.98	2.97	72.1	4.12	4.12
SLP02	32.4	0.76	352		8.34	$1.01 \times 10^3$	23.9	$1.27 \times 10^3$	30.1	801	19.0	0.760	18.0	4.23	4.22
SLP03	19.3	1.23	121		7.76	140	8.99	280	18.0	46.4	2.97	0.951	61.0	1.56	1.56
SLP04	43.6	1.41	260		8.44	$1.88 \times 10^3$	61.1	150	4.88	616	20.0	0.121	3.94	3.07	3.08
SLP05	11.9	0.42	104		3.67	820	29.0	960	34.0	452	16.0	0.480	17.0	2.83	2.83
SLP06	12.1	0.10	$1.30 \times 10^3$		10.9	$3.80 \times 10^3$	31.9	590	4.95	$5.24 \times 10^3$	44.0	0.952	8.00	11.9	11.9
SLP07	47.0	1.45	200		6.16	$1.10 \times 10^3$	33.8	$1.26 \times 10^3$	38.8	325	10.0	0.361	11.0	3.29	3.25
SLP08	13.6	0.19	380		5.34	$2.10 \times 10^3$	29.5	210	2.95	$2.35 \times 10^3$	33.0	2.08	29.2	7.13	7.11
SLP09	483	1.03	$2.80 \times 10^3$		6.00	$1.96 \times 10^4$	42.0	$1.87 \times 10^3$	4.00	$1.73 \times 10^4$	37.0	4.67	10.0	46.7	46.7
Soils from mine waste sites. From Mexico															
TJ11	1.91	0.27	20.4		2.91	28.2	4.02	210	30.0	10.1	1.44	0.431	61.4	0.701	–
TJ10	1.60	0.27	6.04		1.02	40.4	6.86	270	45.8	20.1	3.41	0.251	42.6	0.589	–
TJ09	1.72	0.28	7.21		1.16	30.2	4.89	50.1	8.11	9.02	1.46	0.520	84.1	0.618	–
TJ08	1.13	0.18	3.14		0.50	8.03	1.27	200	31.5	20.2	3.19	0.401	63.2	0.634	–
TJ07	1.40	0.22	8.01		1.29	28.1	4.51	4.02	0.65	11.2	1.80	0.570	91.5	0.623	–
TJ06	1.34	0.25	10.2		1.91	32.3	6.05	70.1	13.1	9.04	1.70	0.411	77.0	0.534	–
TJ05	1.11	0.18	23.3		3.83	18.1	2.98	40.2	6.61	3.02	0.50	0.521	85.7	0.608	–
TJ04	0.911	0.16	15.2		2.78	34.4	6.28	80.4	14.7	6.02	1.10	0.411	75.1	0.547	–
TJ03	1.11	0.27	9.11		2.21	28.4	6.88	20.1	4.87	4.01	1.00	0.350	84.7	0.413	–
TJ02	1.12	0.24	3.05		0.65	6.04	1.29	20.1	4.30	5.04	1.10	0.432	92.5	0.467	–
TJ01	0.811	0.23	4.04		1.13	30.1	8.40	7.04	1.97	4.01	1.12	0.312	87.1	0.358	–
14COL	0.221	0.03	7.05		1.00	35.4	5.04	224	31.9	14.4	2.05	0.421	60.0	0.702	0.702
15COL	0.432	0.04	12.1		1.01	36.2	3.02	252	21.0	60.1	5.01	0.830	69.1	1.19	1.20
17cCOL	0.210	0.04	6.04		1.01	12.1	2.02	144	24.0	18.2	3.03	0.401	66.8	0.582	0.600
18COL	0.141	0.02	7.03		1.00	21.2	3.03	210	30.0	21.3	3.04	0.411	58.7	0.671	0.700
19COL	0.111	0.02	6.01		1.00	42.2	7.02	168	28.0	48.5	8.07	0.330	54.9	0.595	0.601
Soils from mine waste sites. From Spain															
LD1	$6.77 \times 10^3$	5.37	$2.08 \times 10^3$		1.65	$2.26 \times 10^3$	1.79	$4.02 \times 10^3$	3.19	$1.43 \times 10^4$	11.3	93.9	74.8	123	126
LD2	20.4	0.10	32.1		0.15	810	3.90	$3.01 \times 10^3$	14.5	$5.10 \times 10^3$	24.5	10.8	52.0	19.8	20.8
LD3	3.04	0.01	18.2		0.03	$1.33 \times 10^3$	2.41	$3.29 \times 10^4$	59.7	$7.70 \times 10^3$	14.0	13.1	23.8	55.1	55.1
LD4	$4.21 \times 10^3$	5.47	$1.17 \times 10^3$		1.47	570	0.74	$1.07 \times 10^3$	1.39	$1.63 \times 10^4$	21.2	52.1	67.8	75.4	76.9
LD6	9.04	0.04	111		0.47	700	3.00	$3.25 \times 10^3$	13.8	$2.80 \times 10^3$	11.9	14.9	63.1	21.8	23.6
LD7	1.01	0.02	25.2		0.37	560	8.23	$1.51 \times 10^3$	22.2	500	7.30	4.20	61.7	6.80	6.81
LD9	4.03	0.11	74.5		2.20	$1.30 \times 10^3$	38.3	740	21.8	200	5.30	1.10	32.4	3.41	3.39
RT-2M	54.1	0.04	76.4		0.10	$5.64 \times 10^3$	4.15	$3.02 \times 10^4$	22.2	$2.40 \times 10^3$	1.76	94.2	69.5	133	136
RT-3R	90.2	0.31	270		0.94	$1.00 \times 10^3$	3.48	$2.10 \times 10^3$	7.32	500	1.74	24.2	84.5	28.2	28.7
RT-4B	17.0	0.03	143		0.22	780	1.20	$4.25 \times 10^3$	6.56	300	0.46	57.0	88.0	62.5	64.8
RT-5S	2.04	0.02	38.5		0.28	260	1.92	$4.25 \times 10^3$	31.3	100	0.73	9.05	66.8	13.7	13.6
RT-16P	114	0.50	276		1.12	900	3.70	600	2.44	$2.70 \times 10^3$	11.0	19.9	81.1	24.5	24.6

<sup>a</sup> The sequential extraction procedure is described in Fig. 3.

<sup>b</sup> Averaged value of extracted TI in the corresponding step determined by ICP-MS.

<sup>c</sup> The values obtained in the residual fraction and in the total concentrations are expressed in mg/kg because they are orders of magnitude higher than the values in all other fractions.

<sup>d</sup> Percentage of extracted TI as compared to the total independent measurement, in El Tecolote (TJ) percentage of extracted TI as compared to the sum of all steps.

<sup>e</sup> Calculated as the sum of TI extracted in all steps.

<sup>f</sup> Total content of TI in samples measured by ICP-MS. “–” means the content could not be determined by ICP-MS because of strong interference from other abundant elements, such as calcium.

observation indicating that the potential risk of the toxic effect of most of the Tl present is strongly limited due to its low extractability from this fraction. This, however, does not mean that the non-residual fractions in many of those samples can be neglected.

#### 3.4.1. Fraction 1, water soluble

Determination of the water soluble fraction is important because the redistribution of Tl across all fractions occurs through the aqueous phase (Karbowska et al., 2014). It is significant that in all samples there is a measurable, albeit low, fraction of mobile Tl(I) (filtered below 50 nm pore-size membranes) when equilibrated in meteoric water.

In RT samples this fraction reaches up to 114 µg/kg, and in SLP 47.0 µg/kg, although sample SLP09, which is mostly a metallurgical residue, shows a high value of 483 µg/kg (Table 2), and is also rich in soluble toxic metals (Ni, Fe, Cu, Zn, Cr) and suspended solids. In the alkaline LD samples soluble Tl(I) does not exceed 20.4 µg/kg, while in the highly acidic LD4 it reaches more than 4.00 mg/kg and in LD1 almost 7.00 mg/kg. However, in LD3 with a low pH of 3.42, water-soluble Tl(I) is only 3.04 µg/kg.

Excluding the LD3 sample, there is a significant inverse correlation between pH and soluble Tl contents ( $r = 0.94$ ,  $\alpha = 0.01$ ), i.e., as pH decreases the content of soluble Tl(I) increases. The reason why sample LD3 yields such low soluble Tl(I) at such low pH value, despite the fact that total Tl is in the order of magnitude of those in LD1 and LD4, with similar pH values, will be made clear further below.

In summary, the water soluble Tl fraction ranged from 6.81 to 483 µg/kg in the samples from SLP, from 0.111 to 0.432 µg/kg in samples from COL (the lowest of all), from 0.811 to 1.91 µg/kg in samples from TJ, from 2.04 to 114 µg/kg in Riotinto and from 1.01 µg/kg to 6.77 mg/kg in Lodares. These values of soluble Tl show that they can vary widely and constitute a potentially high-risk problem since this fraction is fully bioavailable and may easily disperse by leaching to nearby bodies of water (including groundwater).

Acidic samples LD1 and LD4 exhibit 6.77 mg/kg and 4.21 mg/kg soluble Tl(I), respectively. These samples have a very high gypsum content [44.5% in LD1 and 62.4% in LD4 (Table S2)], which may be indicative of a high degree of sulfur oxidation to sulfate. The soluble Tl(I) content may be due either to the presence of the mineral lanmuchangite [ $\text{TlAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ] (Chen et al., 2003), which is a soluble hydrated Tl sulfate, or to the partial substitution of  $\text{Ca}^{2+}$  in the gypsum structure. Gypsum is a secondary mineral produced by oxidation of sulfides and neutralization by calcium carbonates, and its partial solubility in water extraction is known as part of the sequential extraction mechanism (Dold and Fontboté, 2002; Dold, 2003). Since it is known that the gypsum lattice easily incorporates ions similar to  $\text{Ca}^{2+}$  in charge/size ratios, such as  $\text{K}^+$  (Lu et al., 2002),  $\text{Tl}^+$  may be another candidate for substitution, from its similarity with the ionic radius and charge of  $\text{K}^+$  (Peter and Viraraghavan, 2005). In summary,  $\text{Tl}^+$  may be expected either in substitution positions within the gypsum crystalline network, and/or as a separate Tl sulfate phase.

In acidic sample LD3 the gypsum contents are similar to the above two samples (Table S2), however, LD3 shows considerably higher contents of jarosites, which are known to sequester efficiently Tl(I) in its  $\text{K}^+$  position (Voegelin et al., 2015), which may explain such a low value of water soluble Tl(I) in this acidic sample as compared to LD1 and LD4.

The water-soluble Tl(I) contents in the TJ profile samples tends to linearly decrease with depth (from TJ11 to TJ01) from a maximum of 1.91 µg/L in TJ11 (Fig.S1). This could be related to either Tl(I) sorption mechanisms or to the effect of reducing weathering rates with profile depth leading to less exposure to the

action of water and oxygen.

The trend of content as a function of depth is described by the linear equation:

$$\text{Tl } (\mu\text{g/L}) = 1.92 \mu\text{g/L} + 0.00469 \mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{cm}) \times \text{depth (cm)}$$

With a correlation coefficient of 0.9.

Therefore, assuming that this behavior continued similarly below the sampled area, thallium values would be detectable up to a depth of 4.09 m where, according to the above equation, the content becomes zero. To evaluate where the limits in drinking water may be attained, it is possible to calculate that at a depth of 388 cm the value of 0.10 µg/L would be reached, which is the drinking limit established in China (GAQSIQ, 2002). With this, we may conclude that if there were a body of groundwater at a depth of less than 388 cm, it would be contaminated with Tl, making it toxic for drinking purposes. Although this is not the case for the current TJ site, it suggests possible applications of similar relationships with depth in other study areas, where higher superficial soluble contents (in several cases orders of magnitude larger) may pose higher threats.

On the other hand, it is noteworthy that the most latent hazard of these dusts due to the arid climate where they occur is their transport by the wind, which would make them directly breathable, and the soluble fraction of Tl entering the lungs may have direct access to the bloodstream (Ponce, 2016).

#### 3.4.2. Fraction 2, weak acid soluble/exchangeable

On average, the Tl contained in the following four basic aqueous extractions of samples corresponds to 30% of the total content in COL, 10% in TJ, 30% in SLP, 20% in RT and 33% in LD, although because samples of diverse nature were chosen within most areas, it is preferable to interpret the data individually.

The contents of weakly exchangeable/acid soluble Tl were also small, although higher than those soluble in water, and never exceeding 10% of the total Tl, except in the samples LD1 and LD4, where they were lower than the soluble fraction in meteoric water, up to about ¼. This is most probably due to the lower original pH values (2.62 and 2.46, respectively), than the pH established (2.8) for this second extraction step.

The exchangeable/acid soluble fraction ranged from 70.0 µg/kg to 2.80 mg/kg in SLP, from 3.14 to 20.4 µg/kg in TJ, from 6.01 to 12.1 µg/kg in COL, from 38.5 to 276 µg/kg in RT and from 18.2 µg/kg to 2.08 mg/kg in LD. Taking into account that this extracting step targets an available and mobile Tl fraction by dissolution of carbonate-related phases (e.g., calcite), and/or by exchange with protons (at pH 2.8), these percentages indicate a low to moderate availability of Tl in these soils. Potential minerals for weak Tl adsorption amenable to exchange with protons may be non-K fixing aluminosilicates and maybe iron (hydr)oxides, although very little has been investigated on these specific weak interactions.

A statistically significant correlation between Tl and Mn contents extracted in this fraction in the SLP samples was obtained ( $r^2 = 0.88$ ,  $p < 0.01$ ) (Fig. S2). It is possible that, due to the lability of Mn oxides under weakly reducing conditions, such as those that acetic acid may provide, especially at the low pH imposed (=2.8), some poorly crystalline Mn oxides may begin dissolving and releasing sorbed Tl (Vaněk et al., 2010a,b).

To verify this conclusion, extraction with nitric acid at pH = 2.8 was carried out in substitution of acetic acid for two SLP samples, SLP03 and SLP06. Unfortunately, contrasting results were obtained that don't allow us to make generalizations. In the case of SLP03, identical extractions were obtained as in the acetic acid case, whereas for SLP06 a lower Tl content was extracted [0.02 vs 1.30 mg/kg (Tl) - Table 2 and 0.08 vs 362 mg/kg (Mn)-Table S3], than

in acetic acid. Given that the total Mn content determined in SLP06 sample is much larger than in SLP03 ( $5.20 \times 10^3$  vs 460 mg/kg – Table S3), we speculate that this Mn must arise from partial reduction of poorly crystalline Mn oxides present (e.g., birnessites), whereas extracted Mn in SLP03 probably comes from regular cation exchange sites that somehow stabilize sorbed Mn(II).

In the rest of the studied areas no correlation was found between Tl and Mn contents released in this extraction.

Released  $\text{Ca}^{2+}$  in this fraction in the SLP samples (Table S3) does not correlate significantly with the released Tl, but this may be due to the fact that  $\text{Ca}^{2+}$  in these metallurgical residues is not in the form of carbonates, given the general slightly acidic pH values. This is also the case for RT and LD samples, with highly acidic values (Table 1). In the TJ samples, with the highest  $\text{Ca}^{2+}$  contents of all sites there is a slight positive correlation between these extracted elements ( $r^2 = 0.75$   $p < 0.01$ ) (Fig. S3). This may indicate that Tl in TJ in this second fraction is found in the form of carbonate.

### 3.4.3. Fractions 3 and 4, reducible

The content of Tl associated with the reducible “amorphous” or poorly-crystalline iron and manganese oxides fractions ranged from 140  $\mu\text{g}/\text{kg}$  to 19.6 mg/kg in SLP, from 6.04 to 40.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in TJ, from 12.1 to 42.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in COL, from 260  $\mu\text{g}/\text{kg}$  to 5.64 mg/kg in RT and from 560  $\mu\text{g}/\text{kg}$  to 2.26 mg/kg in LD.

In this fraction a significant linear correlation was obtained ( $r^2 = 0.91$   $p < 0.01$ ) (Fig. S4) between extracted Tl and Mn in the SLP samples, suggesting that the poorly crystalline manganese oxides are the minerals that control the mobility of Tl in this fraction, which has not been reported previously in these types of samples. Extracted Tl in this fraction can reach up to 61.1% of total Tl (Table 2). The strong association of Tl with  $\text{MnO}_2$  can be explained by the possible surface oxidation of Tl(I) to Tl(III). This mechanism is supported by the conclusions of Peacock and Moon (2012) and Bidoglio et al. (1993), who reported the oxidation of Tl(I) and subsequent complexation of the Tl(III) produced or its surface precipitation as  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (s) on  $\delta\text{-MnO}_2$  (s), respectively. The extracted Tl could be Tl(III) reduced to Tl(I) ( $E^0 = 0.02$  V) in conjunction with the reduction of Mn(III/IV), and/or Tl(III) dissolved at the low pH (1.5) of the extractant medium, once the Mn oxide to which it was bound is reductively dissolved.

It is interesting to note that in the samples from COL, TJ, RT and LD, a proportion of Tl of about 0.74–8.23% is distributed in this third fraction, with the exception of sample LD9, which shows 38.3%. However, no correlation between extracted Tl and Mn was found in these other sites.

In the fourth fraction that extracts Tl associated to crystalline Fe and Mn oxides (by a stronger reductive dissolution - a mixture of sodium oxalate, oxalic acid and ascorbic acid at 97 °C), the thallium content varied from 2.95 to 38.8% in SLP, from 0.65 to 45.8% in TJ, from 21.0 to 31.9% in, from 2.44 to 31.3% in RT and from 1.39 to 59.7% in LD. However, because the amounts of extracted Mn are much smaller compared to the previous fraction and especially as compared to the extracted Fe (Table S3), these percentages can be explained by the Tl association (adsorption) to hematite and goethite (Table S2) surfaces in most samples. Nevertheless, no correlations were found of extracted Tl with neither extracted Fe (probably due to the considerably higher total Fe contents as compared to Tl – and Mn), nor extracted Mn. More research is required on the adsorption behavior of Tl(I) on Fe oxides.

### 3.4.4. Fraction 5, oxidizable

The thallium leached in the oxidizable fraction showed large variations across samples, from 2.97% to 44.0% in SLP, practically negligible in TJ (0.50%), 2.05–8.07% in COL, 0.46–11.0% in RT and from 5.30 to 24.5% in LD (Table 2). The Tl extractions occurring in

this fraction may arise from its association to organic matter and/or sulfides that dissolve (López-Arce et al., 2017). Given the high content of sulfide minerals in some samples, i.e., original sulfur that is not yet oxidized, the association of Tl to sulfides is expected here, due to the chalcophile character (affinity for sulfides) of thallium (Sune et al., 2014; Hettmann et al., 2014), rather than possible organic matter. It is also known that the retention capacity of soil organic matter for Tl is limited. (Vaněk et al., 2016).

In the LD samples and sample RT-16P thallium must be associated in great proportion to sulfides minerals, which are very abundant, with extracted values in this fraction between 11.0 and 24.5% of the total Tl.

### 3.4.5. Fraction 6, residual

From Table 2 it may be concluded that the highest content of Tl in most samples is in the residual fraction, between 3.94 and 72.1% of the total in SLP, between 42.6 and 92.5% in TJ, between 54.9 and 69.1% in COL, between 66.8 and 88.0% in RT and between 23.8 and 74.8% in LD. This suggests that thallium in these samples are associated with refractory primary and/or secondary minerals, from processed ore and tailings, and therefore practically immobile. Therefore, this fraction is linked to aluminosilicates, which are considered the main natural thallium deposits (Gómez-González et al., 2015; Vaněk et al., 2015). Minerals detected by XRD (Table S2) as mica and illite are responsible for thallium retention in the residual fraction (Voegelin et al., 2015). Mass balance of the residual fractions summed with all other fractions coincides well with the total Tl contents determined from separate digestions of the samples (Table 2), which supports the reliability of the sequential extraction results.

## 4. Conclusions

It is surprising that any soluble Tl(I) would be found, since given that most Tl(I) species are charged, that they wouldn't be sorbed to minerals with surfaces of the opposite charges (clays and Mn oxides for cationic Tl species, Fe and Al oxides for anionic species), and that there would be Tl(I) dissolved with plain water, which would indicate a fraction that is basically unbound or extremely weakly bound to mineral surfaces.

A non-negligible fraction of water-soluble Tl(I) was found in all samples, which represents a potential health hazard not previously identified in mining-metallurgical areas. This highly mobile phase may easily be transported to shallow aquifers, but even to deeper aquifers if poor Tl(I) sorption occurs throughout the soil column and the initial content at the surface is relatively high, as was found in some sites. It also poses an important health risk associated with breathing small dust particles of efflorescent salts, which rise to the soil surfaces in (semi-)arid climates during the dry seasons.

Comparison of the Tl geochemical behavior of all the areas analyzed, draws the following conclusions: in soils from the metallurgical “San Luis Potosi” area a significant statistical correlation was found between total thallium and total manganese, which supports the hypothesis that Tl(III) is bound to poorly-crystalline manganese oxides. Therefore, a major part of Tl is indeed mobilized under reducing conditions through dissolution of these oxides, and also highly correlates with the extracted reduced Mn. Some of the samples show high percentages of Tl in more available fractions (42.0–61.1%), which leads to the conclusion that metallurgical processes release thallium from the more refractory minerals it comes originally associated with in mine residues, and causes higher Tl contamination to the surroundings.

In contrast, in the samples of “La Colorada” COL, “El Tecolote” TJ, “Riotinto” RT and “Lodares” LD mines, most of the thallium was found in the residual phase, indicating that this element is retained

in the very refractory primary minerals. However, two samples of very low pH in Lodares also show very high water-soluble and therefore mobile Tl, which represents a potential environmental problem. Those of “Rio Tinto” of low pH values do not show the same high water-soluble Tl levels as the “Lodares” samples, which suggests an association of Tl to different minerals, most probably to “K-fixing” positions in secondary and neofomed minerals, such as jarosites and illites in “Lodares”, and in primary feldspars and micas in “Rio Tinto”. Nevertheless, even low values of relatively available Tl fractions in these mine residues may represent potential health hazards. Acetic acid at pH 2.8 showed some potential to begin reducing poorly-crystalline Mn oxides, and thus release non-negligible fractions of Tl and Mn to the aqueous phase, although in some cases, protons may compete favorably for easily exchangeable positions of Tl in the waste and soil matrices.

In summary, thallium is a toxic metal ion that during mining activities does not seem to become easily available when exposed to environmental conditions, from its original geochemical speciation (e.g., in aluminosilicates and sulfides). It requires harsher conditions, such as smelting and other metallurgical processes to become quantitatively mobile, and a strong affinity towards Mn oxides (when present) ensues. Nevertheless, the smaller extractable Tl fractions in mining residues may represent environmental health hazards that need to be further evaluated, especially the water-soluble Tl(I) fraction that appears in all areas investigated, and which surpass the drinking water standards of several countries.

## Acknowledgements

Y. Cruz-Hernández is thankful to the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) for the fellowship received to perform Ph.D. studies. The authors are grateful to the Mexican UNAM PAPIIT IG100215, the US-Mexico UC-MEXUS-CONACYT CN 15-44, and the Spanish National Plan for Scientific and Technical Research and Innovation CTM 2014-55321-P projects for the financial support to perform this investigation. They also acknowledge the students and technicians of the Environmental Geochemistry Laboratory of the Geology Institute at UNAM for their support and collaboration, especially to Fabiola Vega and Daniel Ramos. Thanks are also due to Ofelia Morton for the use of the ICP-MS laboratory.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.031>.

## References

- Antić-Mladenović, S., Frohne, T., Kresović, M., Stärk, H., Savić, D., Ličina, V., Rinklebe, J., 2017. Redox-controlled release dynamics of thallium in periodically flooded arable soil. *Chemosphere* 178, 268–276.
- Bidoglio, G., Gibson, P.N., O’Gorman, M., Roberts, K., 1993. X-ray absorption spectroscopy investigation of surface redox transformations of thallium and chromium on colloidal mineral oxides. *Geochem. Cosmochim. Acta* 57, 2389–2394.
- Bhargava, A., Garg, N.D., 2009. In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite. *Fuel* 88, 988–993.
- Campanella, B., Casiot, C., Onor, M., Perotti, M., Petrini, R., Bramanti, E., 2017. Thallium release from acid mine drainages: speciation in river and tap water from Valdicastello mining district (northwest Tuscany). *Talanta* 171, 255–261.
- Chen, D., Wang, G., Zou, Z., Chen, Y., 2003. Lanmuchangite, a new thallium (hydrous) sulphate from Lanmuchang, Guizhou province, China. *Chin. J. Geochem.* 22, 185–192.
- Cvjetočko, P., Cvjetko, I., Pavlica, M., 2010. Thallium toxicity in humans. *Arh. Hig. Rada. Toksikol.* 61, 111–119.
- Decreto 18/2015, 2015. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía, vol. 38, pp. 28–64.
- Dold, B., 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *J. Geochem. Explor.* 80, 55–68.
- Dold, B., Fontboté, L., 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chem. Geol.* 189, 135–163.
- Duchesne, J.C., Rouhart, A., Schoumacher, A., Dillen, H., 1983. Thallium, Nickel, Cobalt and other trace elements in iron sulfides from Belgian, lead-zinc vein deposits. *Miner. Deposita* 18, 303–313.
- GAQSIQ (General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People’s Republic of China), 2002. Selection, Use and Maintenance of Respiratory Protective Equipment (Beijing).
- Gómez-González, M.A., García-Guinea, J., Laborda, F., Garrido, F., 2015. Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province (Spain). *Sci. Total Environ.* 536, 268–278.
- Hettmann, K., Marks, M.A.W., Kreissig, K., Zack, T., Wenzel, T., Rehkamper, M., Jacob, D.E., Marklet, G., 2014. The geochemistry of Tl and its isotopes during magmatic and hydrothermal processes: the peralkaline Ilimaussaq complex, southwest Greenland. *Chem. Geol.* 366, 1–13.
- ISO (International Standard Organization), 2005. Method 10390:2005. Soil Quality-determination of pH.
- Kabata-Pendias, A., 2011. Trace Elements in Soils and Plants, fourth ed. Taylor & Francis, London, New York.
- Karbowska, B., Zembruski, W., Jakubowska, M., Wojtkowiak, T., Pasieczna, A., Lukaszewski, Z., 2014. Translocation and mobility of thallium from zinc-lead ores. *J. Geochem. Explor.* 143, 127–135.
- Karbowska, B., Zembruski, W., 2016. Fractionation and mobility of thallium in volcanic ashes after eruption of eyjafjallajökull (2010) in Iceland. *Environ. Contam. Toxicol.* 97, 37–43.
- Lis, J., Pasieczna, A., Karbowska, B., Zembruski, W., Lukaszewski, Z., 2003. Thallium in soils and stream sediments of a Zn-Pb mining and smelting area. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4569–4572.
- López-Arce, P., García-Guinea, J., Garrido, F., 2017. Chemistry and phase evolution roasting of toxic thallium-bearing pyrite. *Chemosphere* 181, 447–460.
- Lu, F.H., Meyers, W.J., Hanson, G.N., 2002. Trace elements and environmental significance of Messinian gypsum deposits, the Nijar Basin, southeastern Spain. *Chem. Geol.* 192, 149–161.
- Lukaszewski, Z., Karbowska, B., Zembruski, W., 2003. Determination of mobile thallium in soil by flow injection differential pulse anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis* 15, 5–6.
- Metrohm Application Bulletin AB-074, 1993. Polarographic and Stripping Voltammetric Analysis Methods for Thallium, Antimony, Bismuth, and Iron (Copper, Vanadium) downloadable under: <http://www.metrohm.com/com/Applications>.
- Monastersky, R., 2015. Anthropocene: the human age. *Nature Int Wkly. J. Sci.* 519, 144–147.
- Nriagu, J.O., 1998. History, Production and Uses of Thallium. In: Nriagu, J.O. (Ed.), *Thallium in the Environment*. Wiley-Interscience Publication, New York, pp. 1–14.
- NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, 2007. Norma Oficial Mexicana, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación, México, Distrito Federal, México.
- Ochoa-Landín, L., Pérez-Segura, E., Del Río-Salas, R., Valencia-Moreno, M., 2011. Depósitos minerales de Sonora, México. In: Calmus, Thierry (Ed.), *Panorama de la geología de Sonora*, vol. 118. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, México, pp. 299–331. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana.
- Peacock, C., Moon, E., 2012. Oxidative scavenging of thallium by birnessite: explanation for thallium enrichment and stable isotope fractionation in marine ferromanganese precipitates. *Geochem. Cosmochim. Acta* 84, 297–313.
- Peter, J.A.L., Viraraghavan, T., 2005. Thallium: a review of public health and environmental concerns. *Environ. Int.* 31, 493–501.
- Ponce, D., 2016. Caracterización y comportamiento de sales eflorescentes provenientes de jales mineros. Institute of Geology of UNAM, Undergraduate Thesis, 91 p, Mexico City, Mexico.
- Rodríguez-Mercado, J.J., Altamirano-Lozano, M.A., 2013. Genetic toxicology of thallium: a review. *Drug Chem. Toxicol.* 36, 369–383.
- Shuman, L.M., 1982. Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelements analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 1099–1102.
- Sune, G.N., Shimizu, N., Cin, T.L., Behn, Mark D., 2014. Chalcophile behavior of thallium during MORB melting and implications for the sulfur content of the mantle. *AGU J.* 41, 1189–1198.
- USEPA, (United States Environmental Protection Agency), 1993. Reference Dose (RfD): Description and Use in Health Risk available at: <http://www.epa.gov/iris/rfd.htm>.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1996. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. EPA 3050b-CD-ROM-3. Washington, DC.
- Vaněk, A., Chrastný, V., Mihaljevič, M., Drahot, P., Grygar, T., Komárek, M., 2009. Lithogenic thallium behavior in soils with different land use. *J. Geochem. Explor.* 102, 7–12.
- Vaněk, A., Grygar, T., Chrastný, V., Tejnecký, V., Drahot, P., Komárek, M., 2010a. Assessment of the BCR sequential extraction procedure for thallium fractionation using synthetic mineral mixtures. *J. Hazard. Mater.* 176, 913–918.
- Vaněk, A., Komárek, M., Chrastný, V., Bečka, D., Mihaljevič, M., Šebek, O., Panušková, G., Schusterová, Z., 2010b. Thallium uptake by white mustard grown

- on moderately contaminated soils. Agro environmental implications. *J. Hazard. Mater.* 182, 303–308.
- Vaněk, A., Grösslová, Z., Mihaljevič, M., Ettler, V., Chrastný, V., Komárek, M., Tejnecký, V., Drábek, O., Penížek, V., Galušková, I., Vaněčková, B., Pavlů, L., Ash, C., 2015. Thallium contamination of soils/vegetation as affected by sphalerite weathering: a model rhizospheric experiment. *J. Hazard. Mater.* 283, 148–156.
- Vaněk, A., Grösslová, Z., Mihaljevič, M., Trubač, J., Ettler, V., Teper, L., Cabala, J., Rohovec, J., Zádorová, T., Penížek, V., Pavlů, L., Holubík, O., Němeček, K., Houška, J., Drábek, O., Ash, C., 2017. Isotopic tracing of thallium contamination in soils affected by emissions from coal-fired power plants. *Environ. Sci. Technol.* 34, 78–85.
- Vaněk, A., Grösslová, Z., Mihaljevič, M., Ettler, V., Trubač, J., Chrastný, V., Penížek, V., Teper, L., Cabala, J., Voegelin, A., Zádorová, T., Oborná, V., Drábek, O., Holubík, O., Houška, J., Pavlů, L., Ash, C., 2016. Thallium isotopes in metallurgical wastes/contaminated soils: a novel tool to trace metal source and behavior. *J. Hazard. Mater.* 50, 9864–9871.
- Van Herreweghe, S., Swennen, R., Cappuyns, V., Van Decasteele, C., 2002. Chemical associations of heavy metals and metalloids in contaminated soils near former ore treatment plants: a differentiated approach with emphasis on pH-stat-leaching. *J. Chem. Explor.* 76, 113–138.
- Voegelin, A., Pfenninger, N., Petrikis, J., Majzlan, J., Plötze, M., Senn, A.C., Mangold, S., Steiner, R., Göttlicher, J., 2015. Thallium speciation and extractability in a thallium- and arsenic-rich soil developed from mineralized carbonate rock. *Environ. Sci. Technol.* 49, 5390–5398.
- Yang, C.X., Chen, Y.H., Peng, P.A., Li, C., Chang, X., Xie, C.S., 2005. Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Sci. Total Environ.* 341, 159–172.

# REVISTA INTERNACIONAL DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

Ciudad Universitaria, 7 de junio de 2018



Yusniel Cruz Hernández  
Universidad Nacional Autónoma de México  
México  
PRESENTE



Por este medio tengo el agrado de comunicarle que su trabajo **OPTIMIZING THE DIFFERENTIAL PULSE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY METHOD WITH A HANGING MERCURY ELECTRODE FOR THALLIUM (I) DETERMINATION IN THE PRESENCE OF LEAD (II) AND COPPER (II) FOR APPLICATION IN CONTAMINATED SOILS**, bajo la autoría de Yusniel Cruz-Hernández, Mario Villalobos, José Luz González-Chávez, Nadia Martínez-Villegas, fue aceptado para su publicación en el Número 2, Volumen 35 de la Revista Internacional de Contaminación Ambiental, correspondiente al mes de mayo de 2019.



Atentamente,

M. en E. Claudio M. Amescua García  
Editor Ejecutivo