

CURVAS DE TERMODESSORÇÃO DE Hg(II) ADSORVIDO EM CAULINITA, GIBBSITA, ÓXIDOS DE FERRO E ÁCIDOS HÚMICOS

C.M. do Valle

Gerência de Química e Meio Ambiente – CEFET-AM, Av. sete de setembro, 1075 Centro CEP 69020-120 Manaus-AM
E-mail: cmvalle@cefetam.edu.br

F.B. Egreja Filho

Departamento de Química – UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627 Campus Pampulha CEP 31270-901 Belo Horizonte-MG
E-mail: fegreja@zeus.qui.ufmg.br

C.C. Windmöller

Departamento de Química – UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627 Campus Pampulha CEP 31270-901 Belo Horizonte-MG
E-mail: claudia@zeus.qui.ufmg.br

RESUMO

No presente trabalho visou-se obter as curvas de termodesorção/absorção atômica para diferentes fases minerais e orgânicas, comuns em solos, a fim de identificar individualmente qual é a contribuição de cada fase do solo, ligado ao Hg(II). As amostras foram incubadas com HgSO_4 na proporção de $10 \mu\text{mol g}^{-1}$; em pH 4,0, para os óxidos de ferro e ácido húmico; e em pH 6,0 para a caulinita e gibbsita. A incubação foi feita por 48 h, seguida por lavagens, centrifugação e liofilização. Os termogramas foram obtidos com um sistema de termodesorção acoplado a um espectrômetro de Absorção Atômica GBC 932AA, a uma razão de aquecimento de $33^\circ\text{C}/\text{min}$. A técnica se mostrou capaz de evidenciar diferenças nos graus de afinidade do Hg(II) pelos adsorventes utilizados; nos sítios de adsorção e energias de ligação através das diferenças nas temperaturas dos máximos de liberação de Hg. Os termogramas, absorvância versus temperatura, das amostras incubadas com Hg(II), evidenciaram diferenças quanto aos formatos das curvas de termodesorção e às temperaturas dos máximos de liberação de Hg. Alguns minerais, como as goethitas e a feridrita, apresentaram mais de um pico, em temperaturas distintas, que podem corresponder a diferentes sítios de adsorção na mesma superfície adsorvente, ou a diferentes complexos (mono e polidentados). Outros minerais, como a hematita e a caulinita apresentaram apenas um pico largo, com centro em 296 e 273°C , respectivamente. A razão área de integração/massa da amostra usada para indicar a afinidade do Hg(II) pelo sítio adsorvente, mostrou que a feridrita foi o mineral que mais adsorveu Hg(II), seguida do ácido húmico e, chamando a atenção o fato da caulinita vir em terceiro lugar, pois a mesma é considerada como um fraco adsorvente de metais. Como nos solos, a mobilidade do Hg e sua toxicidade são determinadas, principalmente, pela capacidade de adsorção do mesmo em superfícies minerais e orgânicas. A elucidação da distribuição do Hg nas diferentes superfícies adsorventes determinará sua biodisponibilidade e seu potencial contaminante para os organismos e ambientes naturais.

PALAVRAS-CHAVE: Mercúrio; Termodesorção; Adsorção; Minerais; Ácidos Húmicos.

1. INTRODUÇÃO

Desde a década 60 (século XX) já se utilizava a técnica de termodesorção/espectrometria de absorção atômica (TDAAS) para determinar a quantidade de Hg total presente nas rochas de minas de cinábrio (Henry et al., 1972), onde as amostras sólidas eram aquecidas a altas temperaturas com o objetivo de vaporizar todo o Hg, arrastado por uma corrente de gás até um *trap* de ouro e termodesorvido para uma cela de um espectrômetro de absorção atômica, sendo então quantificado. A técnica foi utilizada por muito tempo e com boa sensibilidade, em prospecção geoquímica, com o Hg funcionando como um elemento traçador, realizando-se neste caso simples aquecimento em torno de 500 e 800 °C (Wimberley, 1975).

Mais tarde, foi verificado, através de estudos com sistemas de aquecimento controlado, que para uma mesma velocidade de aquecimento, diferentes compostos de Hg apresentavam curvas distintas de desorção, fato este que poderia ser usado para obter indicação das formas de ocorrências de Hg em amostras sólidas. Dados sobre estudos utilizando-se essa técnica para especiação de Hg começam a surgir a partir da década de 80 (Afatabi e Azzaria, 1983; Dumarey e Dams, 1984; Azzaria e Afatabi, 1991), de lá até hoje, os sistemas utilizados apresentam variações, principalmente quanto à taxa de aquecimento utilizada.

As publicações mais recentes com aspectos qualitativos demonstram uma simplificação da técnica de TDAAS, sem a utilização de materiais para retenção de água ou de interferentes e sem catalisadores. Estes estudos (Bombach et al., 1994; Windmüller et al., 1996; Biester e Scholz, 1997; Biester et al., 2000; Raposo et al., 2003; Higuera et al., 2003) utilizaram diferentes condições operacionais no sistema de TDAAS, todos conseguindo, entretanto, diferentes faixas de termodesorção, para diferentes espécies de Hg, condição que é essencial para a aplicabilidade do método à especiação de Hg.

A adsorção de metais como Cd, Zn, Cu, e Pb por solos e outros componentes minerais foram examinados extensivamente. Porém, por causa de sua relativamente baixa concentração natural, suas propriedades físico-químicas sem igual (especiação redox) e as dificuldades analíticas associadas com sua medida, o comportamento de adsorção de Hg(II) não foi examinado extensivamente no ambiente (Sarkar et al., 1999; 2000).

Não obstante, a contaminação antrópica de Hg em ambientes naturais aconteceu de seu uso extenso em diversas atividades industriais nas últimas quatro décadas. O adsorvente inorgânico mais comum em sistemas naturais são óxidos de metal (incluindo hidróxidos e oxi-hidróxidos) e minerais de argila (Zachara et al., 1988; 1991). Como outro metal traço, o destino de Hg(II) no ambiente é largamente controlado através de reações de adsorção com adsorvente fixo ou móvel. Óxidos de metal têm afinidade mais alta por íons em solução por causa de suas cargas, sítios reativos com hidroxila (-OH) juntamente com áreas de superfície específica alta. Uma investigação detalhada do grau de afinidade do Hg(II) e reações de adsorção envolvendo superfícies de carga-variável são essenciais para entender o comportamento do Hg(II) no ambiente (Sarkar et al., 1999; 2000).

Nos solos, a mobilidade do Hg e sua toxicidade são determinadas, principalmente, pela capacidade de adsorção do mesmo em superfícies minerais e orgânicas. A elucidação da distribuição do Hg nas diferentes superfícies adsorventes determinará sua biodisponibilidade e seu potencial contaminante para os organismos e ambientes naturais (Shuster 1991).

Assim, caso existam padrões bem definidos de curvas de termodesorção do Hg associados as diferentes fases mineral e orgânica do solo, poder-se-á identificar as diferentes espécies de Hg sem a utilização de extratores.

O principal objetivo deste estudo foi criar componentes-modelo (fases puras do solo) dopados com Hg(II), e através destes identificar, individualmente, qual é a contribuição de cada fase do solo ligado ao Hg(II), utilizando a técnica de TDAAS, uma vez que a energia de ligação destes são diferentes. Caso os picos sejam suficientemente resolvidos (separados), podem-se fazer inferências mais precisas e seguras, com relação à especiação do Hg presente em amostras de solos.

2. MATERIAL E METODOS

2.1. Análise por termodesorção de mercúrio

As curvas de termodesorção do Hg foram determinadas através da análise por TDAAS montada de acordo com do Valle et al. (2005), que consiste basicamente de um sistema de aquecimento da amostra a uma taxa controlada, acoplado a um detector de absorção atômica.

O sistema de aquecimento é composto de um tubo de quartzo envolto por uma bobina de Ni-Cr e um material isolante. Um termopar conectado a um controlador de temperatura foi colocado para monitorar a temperatura logo acima da amostra (Figura 1). Uma rampa de aquecimento foi programada no controlador de temperatura (≈ 30 a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$), o qual emite pulsos de corrente elétrica para bobina, obtendo-se uma velocidade de aquecimento constante, no valor desejado (razão de aquecimento foi de $33\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

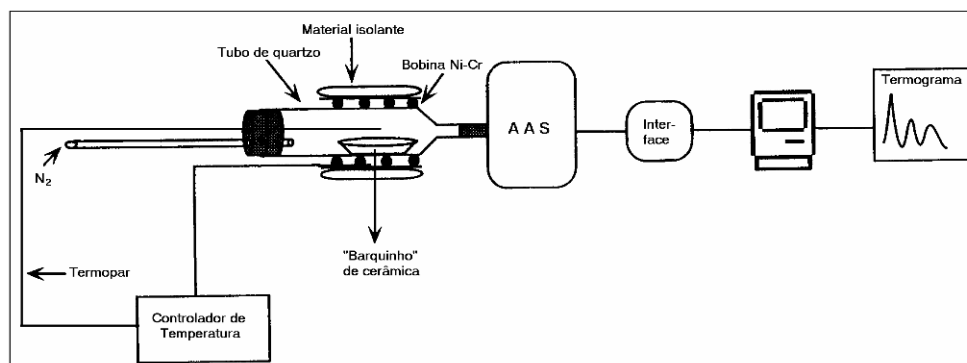


Figura 1 – Esquema do equipamento montado para termodessorção de mercúrio de matrizes sólidas e detecção por absorção atômica.

As amostras foram colocadas num “barquinho” de cerâmica, dentro do tubo de quartzo, com auxílio de uma haste de comprimento definido para que ele alcançasse sempre à mesma posição. Procurou-se sempre espalhar a amostra no centro do “barquinho” formando uma camada mais fina possível, situação esta em que o transporte de calor é favorecido, o que a princípio evita a formação de picos largos. A quantidade utilizada de massa das amostras para a obtenção dos sinais de absorvância dentro da faixa de detecção do espectrômetro foi de 20-50 mg, dependendo do conteúdo de Hg total das mesmas.

Os vapores produzidos durante o aquecimento das amostras são arrastados por uma corrente de N_2 (vazão de 200 mL min^{-1}) até um espectrômetro de absorção atômica, onde o Hg foi determinado, conforme condições operacionais mostradas na Tabela 1. O sinal do detector é enviado para uma interface ligada a um computador, que registra os dados em unidades de absorvância em função do tempo. Posteriormente, esses dados foram convertidos em unidade de absorvância em função da temperatura, denominados de termogramas.

Tabela 1 – Condição operacional do espectrômetro de absorção atômica marca Analítica, modelo GBC 932 AA.

Comprimento de onda	253,7 nm
Largura da fenda	0,5 nm
Corrente da lâmpada	3,0 mA
Corretor de <i>background</i>	Lâmpada de deutério
Medida do sinal	Área da banda de absorção

Termogramas de amostras de padrões de Hg foram preparados adicionando $\text{Hg}(0)$, Hg_2Cl_2 , HgCl_2 e HgO em pó de sílica termicamente preparadas ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h) até a concentração de 30 mg kg^{-1} de Hg total por diluição seca e os termogramas das amostras foram obtidos em triplicatas. Foram analisadas as frações preservadas de todas as amostras originais em duplicata e, quando necessário, em triplicata.

2.2. Dopagem dos componentes-modelo com Hg(II)

Para estes testes foram utilizados como componentes-modelo fases puras do solo orgânica: ácidos húmicos (AH) e mineral: caulinita, gibbsita e óxidos de ferro (ferridrita, hematita, goethita e Al-goethita), sendo os três primeiros naturais (AH, caulinita e gibbsita) e os últimos sintetizados conforme o método descrito por Schwertmann e Cornell (1991). Foram adicionados a 5 g de cada componente-modelo, 50 mL de $\text{HgSO}_4\text{ }10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$, usando como eletrólito suporte $\text{NaNO}_3\text{ }0,5\text{ mol L}^{-1}$, o volume foi completado com água destilada até 500 mL, tamponados em $\text{pH} \approx 4$ para os AH e óxidos de ferro e para caulinita e gibbsita $\text{pH} \approx 4$ e 6, sob agitação magnética por 48 horas, seguida de repouso por 12 horas.

Após a decantação, foram desprezados os sobrenadantes e, em seguida, os resíduos foram lavados exaustivamente com água deionizada e centrifugados a 2000 rpm por 15 minutos. Depois os resíduos foram liofilizados e homogeneizados e, imediatamente após a homogeneização, foram obtidos os termogramas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos termogramas experimentais dos padrões de Hg são mostrados na figura 2. Observa-se que amostras contendo Hg(0) iniciam liberação de Hg à temperatura ambiente, com liberação completa em torno de 150 °C. Compostos de Hg(I) como o cloreto mercurioso (Hg_2Cl_2) inicia liberação de Hg a aproximadamente 50 °C, com liberação completa em torno de 200 °C. Percebe-se ainda que amostras contendo Hg(II) liberam Hg a temperaturas mais altas, no intervalo de 200 até 400 °C, dependendo da espécie.

Outros estudos (Biester e Scholz, 1997; Biester et al., 2002; Sladek et al., 2002); também mostraram que as curvas de termodessorção de diversos padrões de Hg são diferentes, indicando que a técnica fornece dados sobre a especiação. As temperaturas dos máximos de liberação do Hg variaram ligeiramente entre os estudos citados, devido a diferenças nas condições operacionais do sistema, principalmente relacionado à taxa de aquecimento e o fluxo de gás. Porém, todos os estudos concordam que o Hg(0) é liberado a uma temperatura mais baixa, seguido pelo Hg(II). O padrão de Hg(I) foi mostrado em só um estudo (Windmöller et al., 1996), e a taxa de temperatura concorda com o obtido neste trabalho. Assim, nós consideramos que as curvas de termodessorção das amostras contendo Hg(0), têm liberação completa em ≈ 150 °C; Hg(I) o máximo ocorre em ≈ 200 °C e o Hg(II) a temperaturas mais altas.

Como diferentes espécies de Hg mostram diferentes faixas de temperatura em curvas de termodessorção, utilizando-se o sistema TDAAS, conclui-se que este pode ser utilizado para obtenção de informação sobre a especiação de Hg em matrizes sólidas, sobretudo, o estado de oxidação do Hg presente na matriz. A técnica é ainda interessante pela rapidez dos resultados e pela baixa interferência da matriz, e também pela não necessidade de tratamento prévio das amostras.

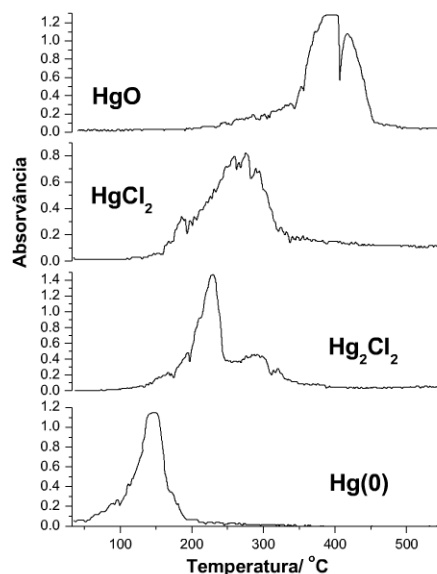


Figura 2 – Termogramas experimentais de padrões de mercúrio.

A figura 2 mostra os termogramas, em duplicata, dos sete componentes-modelo utilizados e suas respectivas temperaturas dos máximos de liberação do Hg. Observam-se claramente diferenças entre as temperaturas e aos formatos das curvas de termodessorção, e que houve ótima repetibilidade das duplicatas.

Alguns minerais, como as goethitas e a feridrita, apresentaram mais de um pico, em temperaturas distintas, que podem corresponder a diferentes sítios de adsorção na mesma superfície adsorvente, ou a diferentes complexos (mono e polidentados). As formas mais lábeis de Hg, como as adsorvidas eletrostaticamente e os complexos monodentados seriam reduzidos a Hg(0) em temperaturas mais baixas, enquanto as ligações de maiores energias somente seriam quebradas em temperaturas mais elevadas. Os outros minerais como a hematita, gibbsita e a caulinita e os AH apresentaram apenas um pico largo, na faixa de temperatura entre 273 e 300 °C.

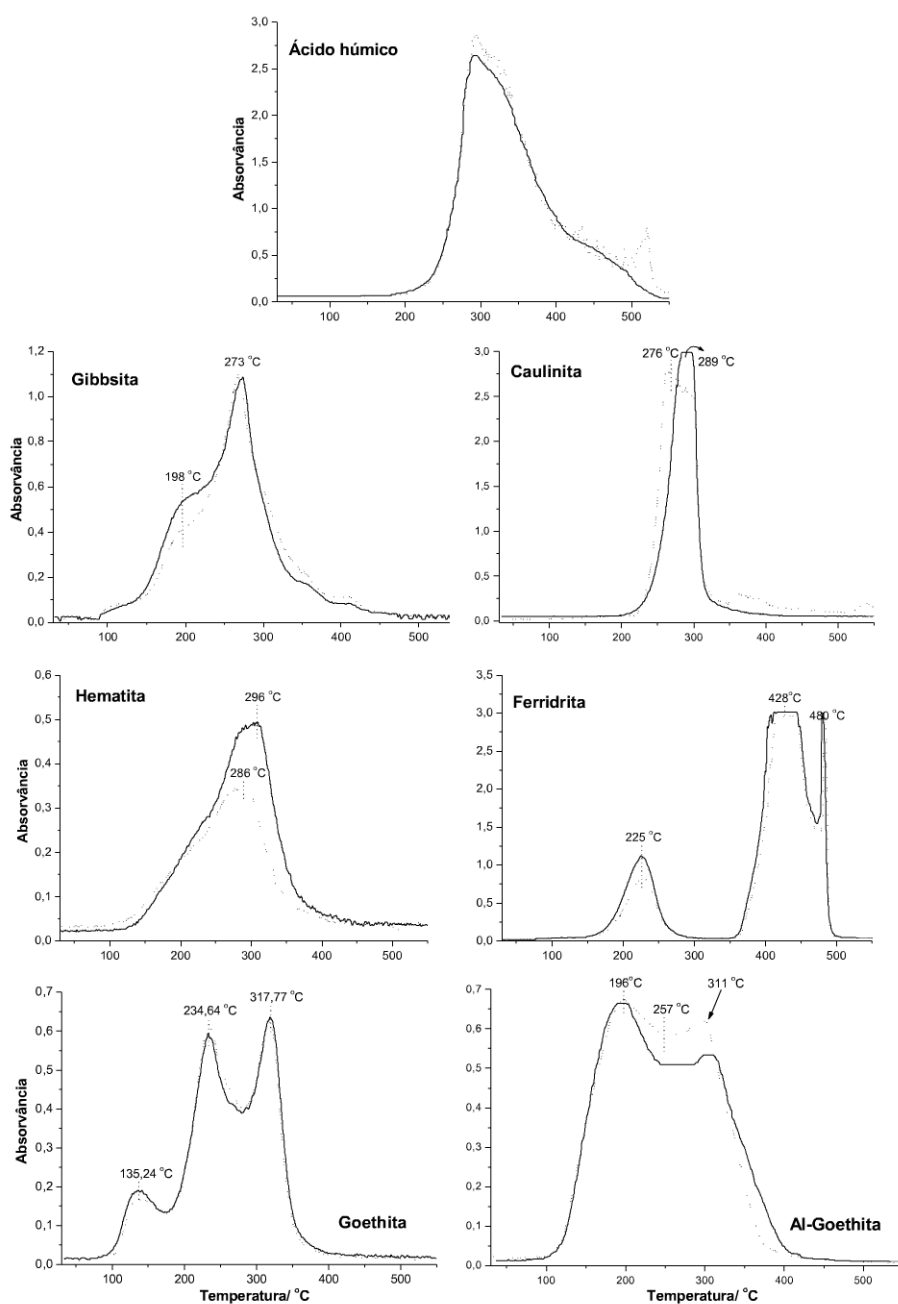


Figura 3 – Termogramas dos componentes-modelo dopados com Hg(II). As linhas pontilhadas são duplicatas.

Observa-se ainda na figura 3, que o Hg(II) adicionado à goethita parece reduzir-se a Hg(I), considerando o pico a $\approx 135^\circ\text{C}$, pode ainda não ser uma redução, e sim diferentes sítios adsorventes desse mineral. Este comportamento poderia esclarecer, em parte, os processos de redução/oxidação do Hg(II) adicionado em amostras de solo, discutidos por do Valle e colaboradores (2006).

A tabela 2 exibe a razão entre a área de integração/massa da amostra dos termogramas, para os diferentes componentes-modelo, revelando a afinidade do Hg(II) adicionado por sítios adsorventes. Observa-se que a ferridrita foi o mineral que mais adsorveu Hg, seguida do AH e, chamando a atenção o fato de a caulinita vir em terceiro lugar, dentre os argilominerais do tipo 1:1, a caulinita geralmente é considerada como um fraco adsorvente de Hg, sendo a capacidade de adsorção dos solos mais relacionada à concentração e tipo de sesquióxidos. Andersson (1979) descreve a seguinte seqüência para retenção de Hg inorgânico sob condições neutras: $\text{Al}(\text{OH})_3 < \text{caulinita} < \text{montmorilonita} < \text{solos argilosos ilíticos} < \text{solos orgânicos} < \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Tabela 2 – Razão entre a área de integração/massa da amostra dos componentes-modelo.

Componente-modelo	Área de integração/massa da amostra	Componente-modelo	Área de integração/massa da amostra
Ferridrita	11,49	Gibbsita	4,16
Ácido Húmico	8,55	Goethita	2,93
Caulinita	5,28	Hematita	2,26
Al-Goethita	4,46		

O aumento em torno de 51 % observado, comparando a goethita pura e a substituída, corresponde exatamente à diferença das superfícies específicas, 20 e $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente (Egreja Filho, 2000). A substituição por alumínio resulta em aumento da área da superfície do mineral, promovendo uma maior capacidade de adsorção de Hg.

Dentre os diferentes tipos de oxi-hidróxidos de ferro, a hematita comumente contém menos substituição de alumínio do que a goethita, o que explicaria seu baixo poder de adsorção. Entretanto, vale salientar que não é o alumínio o responsável direto pela adsorção e sim a modificação da superfície específica.

Outro fato importante é que a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou $((\alpha\text{-Fe,Al})\text{OOH})$ possui dois e três sítios ($-\text{OH}$), respectivamente, com características diferentes frente à adsorção de metais, enquanto, os grupos de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são equivalentes e menos afins a metais.

Com relação à ferridrita a grande área superficial ($200 \text{ a } 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) não foi à única responsável pela alta retenção, pois a amostra foi a que apresentou liberação de Hg em temperaturas mais altas, chegando até 480°C . Isso indica que nesse caso o Hg(II) está mais fortemente ligado a matriz, e ainda que o Hg presente na amostra tende a persistir na mesma.

A figura 4 exemplifica a sobreposição das curvas de termodesorção dos componentes-modelos, com o propósito de simular uma matriz do solo, sendo a figura (a) todas juntas; (b) as duas goethita, a pura e a substituída com 12 % mol de alumínio; (c) os óxidos de ferro; (d) as goethitas com hematita e a gibbsita, e (e) caulinita, gibbsita e AH.

Na figura 4 (a) observa-se a alta resolução entre a ferridrita, a caulinita e o AH e a baixa resolução da gibbsita e os restantes dos óxidos de ferro, evidenciando o poder de adsorção dos três primeiros. Na figura 4 (b) que os três picos da goethita pura coincidem com os dois picos da Al-goethita. Isso pode sugerir sítios de adsorção semelhantes, com mesmo número de coordenação ou com estruturas semelhantes. Na figura 4 (c), percebe-se que os óxidos de ferro, com exceção de parte da ferridrita, apresentam uma região de picos em comum a temperaturas mais baixas, concordando com os resultados de Biester et al. (2002), que embora tenha trabalhado com dopagem de oxi-hidróxidos de ferro com Hg(0), em condições operacionais semelhantes a deste trabalho, observaram que o Hg adsorvido na superfície desses minerais liberam Hg em temperaturas mais baixas ($150 \text{ a } 260^\circ\text{C}$), com liberação máxima em $\approx 200^\circ\text{C}$, e na temperatura em torno de 300°C esse metal estaria ligado aos AH. Os oxi-hidróxidos de ferro deles também apresentaram dois picos. Observa-se ainda na figura 4 (d), que embora a área da curva de termodesorção da gibbsita sobreponha às áreas dos óxidos de ferro, sua temperatura máxima de liberação de Hg é bastante diferente dos mesmos, indicando interações diferentes entre os óxidos de alumínio-Hg e os óxidos de ferro-Hg.

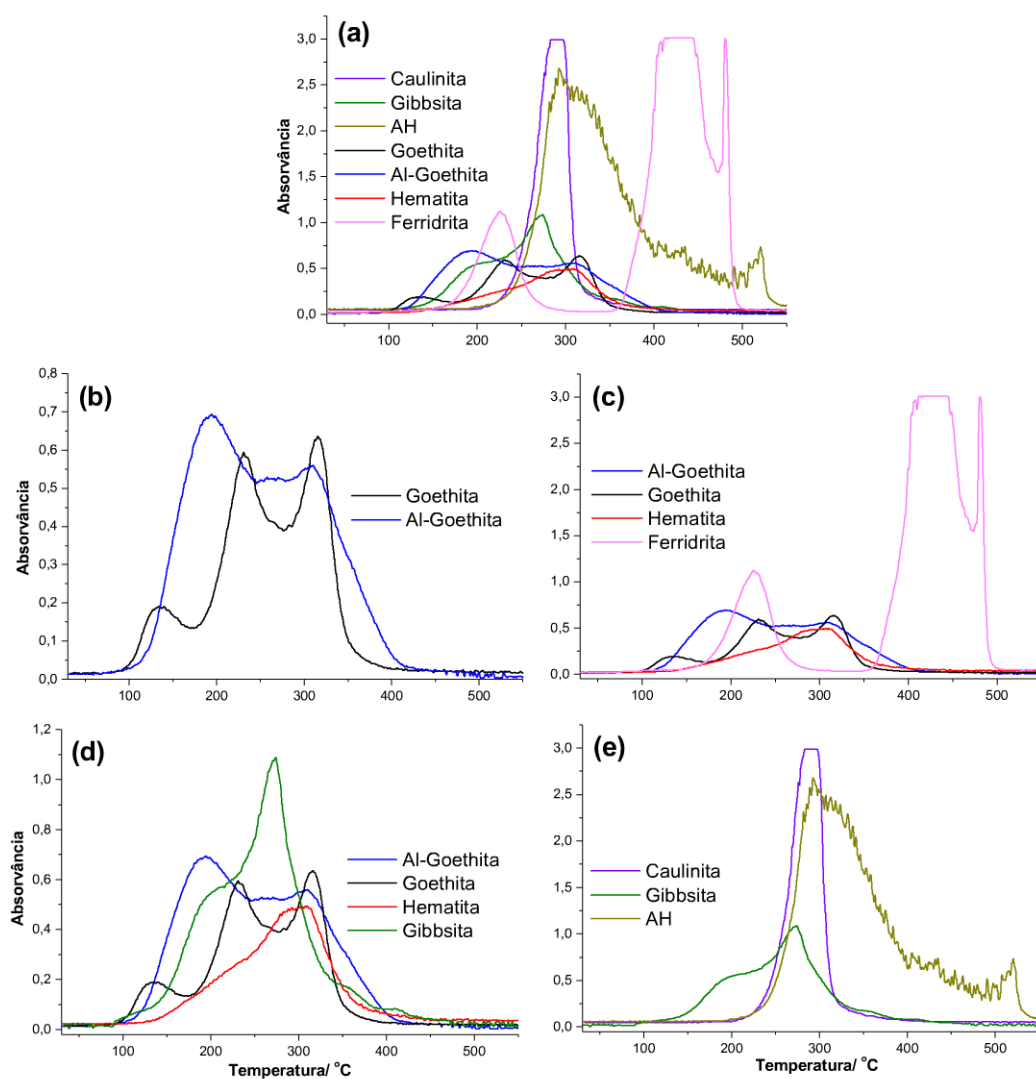


Figura 4 – Termogramas dos componentes-modelo simulando uma matriz do solo.

Com os resultados destes testes, ainda que preliminares, fica clara a importância de se isolar e caracterizar algumas fases minerais e orgânicas de amostras de solo, fazendo dopagens iguais às realizadas com os componentes-modelo, no sentido de melhor avaliar a influência do processo de dopagem nas curvas de termodesorção e no processo de adsorção do Hg(II) ligado as diversas fases do solo.

4. CONCLUSÃO

A técnica de TDAAS se mostrou capaz de evidenciar diversos sítios de adsorção, e graus de afinidade do Hg(II) pelos adsorventes utilizados, através de diferentes curvas de termodessorção e suas respectivas temperaturas dos máximos de liberação do Hg.

As goethitas apresentaram mais de um pico, alguns na região comum de liberação do Hg(I), indicando uma possível redução ou diferentes sítios de adsorção na mesma superfície adsorvente do mineral, ou ainda diferentes complexos (mono e polidentados). Isto poderia esclarecer, em parte, o comportamento redox do Hg(II) adicionado em amostras de solo.

Dentre os graus de afinidade do Hg(II) existente em cada fase adsorvente, a seqüência obtida neste trabalho foi: hematita < goethita < gibbsita < Al-goethita < caulinita < ácido húmico < ferridrita.

Considerando-se que em muitos solos ocorre a predominância de minerais específicos, os resultados mostram-se muito promissores na aplicação da técnica para determinação de ligações e transformações do Hg nos componentes do solo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aftabi, A. and Azzaria, L.M. **Distribution of mercury in ore and host rocks at sigma gold mine val d'or, Quebec, Canada.** Journal of Geochemistry Exploration, 19, p.447-464, 1983.
- Andersson, H.A. **Mercury in soils.** In: Nriagu, J.O. (Editor). **The Biogeochemistry of mercury in the environment.** Amsterdam: Elsevier/North Holland Biomedical Press, Cap.4, p.79-112, 1979.
- Azzaria L.M. and Aftabi, A. **Stepwise Thermal Analysis Technique for Estimating Mercury Passes in Soils and Sediments.** Water, Air and Soil Pollution, 56, p.203-217, 1991.
- Biester, H. and Scholz, C. **Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions.** Environmental Science & Technology, 31, p.233-239, 1997.
- Biester, H., Gosar, M. and Covelli, S. **Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury mine, Slovenia.** Environmental Science & Technology, 34, p.3330-3336, 2000.
- Biester, H., Müller, G. and Schöler, H.F. **Binding and mobility of in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants.** Environmental Science & Technology, 284, p.191-203, 2002.
- Bombach, G., Bombach, K. and Klemm, W. **Speciation of mercury in soils and sediments by thermal evaporation and cold vapor atomic absorption.** Fresenius Journal of Analytical Chemistri, 350, p.18-20, 1994.
- do Valle, C.M., Santana, G.P., Augusti, R., Egreja Filho, F.B. and Windmöller, C.C. **Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil).** Chemosphere, 58, p.779-792, 2005.
- do Valle, C.M., Santana, G.P. and Windmöller, C.C. **Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis.** Chemosphere, *in press*, 10p. 2006.
- Dumarey, R. and Dams, R. **Pyrolysis/CVAAS for the determination of mercury in solid environmental samples.** Mikrochimica Acta, 3:4, p.193-198, 1984.
- Egreja Filho, F.B. **Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamentos com misturas ternárias na otimização do método.** 287p. Tese

(Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa/MG, 2000.

Henry, H.G., Stever, K.R. and Heady, H.H. **Determination of mercury in low-grade ores.** Applied Spectroscopy, 26:2, p.288-293, 1972.

Higuera, P., Oyarzun, R., Biester, H., Lillo, J. and Lorenzo, S. **A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain.** Journal of Geochemical Exploration, 80, p.95-104, 2003.

Raposo, C., Windmüller, C.C. and Durão-Jr., W.A. **Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis.** Waste Management, 23, p.879-886, 2003.

Sarkar, D., Essington, M.E. and Misra, K.C. **Adsorption of mercury(II) by variable charge surfaces of quartz and gibbsite.** Soil Science Society American Journal, 63, p.1626-1636, 1999.

Adsorption of mercury(II) by kaolinite. Soil Science Society American Journal, 64, p.1968-1975, 2000.

Schwertmann, U., Cornell, R.M. **Iron oxides in the laboratory: Preparation and Characterization.** New York: VHC-Weinheim, 139p, 1991.

Shuster, E. **The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes – a review of the literature.** Water, Air and Soil Pollution, 56, p.667-680, 1991.

Sladek, C., Gustin, M.S., Biester, H. and Kim, C. **Application of three methods for determining mercury speciation in mine waste.** Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2:4, 369-375, 2002.

Wimberley, J.W. **The determination of total mercury at the part per billion level in soils, ores, and organic materials.** Analytica Chimica Acta, 76, p.337-343, 1975.

Windmüller, C.C., Wilken, R-D. and Jardim, W.F. **Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis.** Water, Air and Soil Pollution, 89, p.399-416, 1996.

Zachara, J.M., Cowan, C.E., Schmidt, R.L. and Ainsworth, C.C. **Chromate adsorption by Kaolinite.** Clays and Clay Minerals, 36, p.317-326, 1988.

Zachara, J.M., Cowan, C.E. and Resch, C.T. **Sorption of divalent metals on calcite.** Geochimica et Cosmochimica Acta. 55, p.1549-1562, 1991.