

Potencial de acidificación y lixiviación de elementos traza en tecnosuelos contaminados con residuos mineros y metalúrgicos

Sandra Fernández Landero (1*), Juan Carlos Fernández Caliani (1), Inmaculada Giráldez Díaz (2), Emilio Morales Carrillo de Albornoz (2), Cinta Barba-Brioso (3), Isabel González Díez (3)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)

(2) Departamento de Química. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)

(3) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla, 41071, Sevilla (España)

* corresponding author: sandra.fernandez@dct.uhu.es

Palabras Clave: Residuos mineros, Tecnosuelos, Metales pesados. **Key Words:** Mine wastes, Technosols, Heavy metals.

INTRODUCCIÓN

Las intensa actividad minero-metalúrgica desarrollada históricamente en la provincia de Huelva ha dejado tras de sí numerosos pasivos ambientales, como grandes volúmenes de residuos que se extienden a lo largo de más de 3.000 ha (Grande et al., 2014). Estos residuos son muy diversos en origen y naturaleza (estériles de mina, pirita cruda, cenizas de pirita, sulfuros lixiviados, escorias de fundición, etc.), y constituyen un riesgo permanente para los ecosistemas circundantes por su acidez y elevado contenido en metales y metaloides pesados (Romero et al., 2011; Cánovas et al., 2021). Los suelos afectados por los residuos y sus drenajes ácidos son relevantes porque podrían haber superado la carga crítica de acidez y capacidad amortiguadora de la contaminación (Fernández-Caliani et al., 2009). El objetivo del presente trabajo fue evaluar el potencial de generación de ácido y la capacidad de lixiviación de elementos traza en suelos contaminados con diversos tipos de residuos mineros y metalúrgicos.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se seleccionaron cinco tipos de tecnosuelos contaminados con: escorias de cobre de la antigua fundición de Riotinto (ZA); sulfuros lixiviados en los terreros de La Naya (LN), también en Riotinto; cenizas de tostación de pirita, en Peña de Hierro (PH); drenajes ácidos de Filón Norte, en Tharsis (TH); y residuos de pirita abandonados en el estuario de Huelva (DR). Se tomaron cinco muestras superficiales (0-20 cm) en tres áreas diferentes de cada zona, y en total se analizaron 15 muestras compuestas. El análisis mineralógico se realizó por DRX y SEM-EDS. La caracterización geoquímica y edáfica incluyó la medida de la acidez activa (pH en agua) e intercambiable (pH en KCl 1M), del potencial redox (Eh), y del pH de oxidación (6 h con H₂O₂ a pH 5,5). El azufre total se determinó con un analizador elemental, y los contenidos de azufre pirítico (S_{pyr}) y de azufre sulfato (S_{sulf}) en los residuos resultantes de un ataque secuencial con 15 ml de HNO₃ 2N y 15 ml de HCl 4,8M (en ebullición 30 min). El potencial de acidificación (PA) se estimó a partir del contenido de S_{pyr}, asumiendo que cada mol de pirita oxidada produce 4 moles de H⁺. Las concentraciones de elementos traza en las muestras se analizaron por ICP-OES en la fracción <2 mm de los suelos, previa digestión multi-ácida. La movilidad de los metales se evaluó mediante ensayos de lixiviación conforme a la norma UNE-EN 12457-4 (2003), y su especiación química en los eluatos fue calculada con el programa de modelación CHEAQS Next 2020.2.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. Los tecnosuelos son ultra-ácidos y están sometidos a condiciones fuertemente oxidantes. Los tipos DR y LN contienen pirita con signos de disolución parcial; jarosita está presente en proporciones medias variables entre 10 y 30 %; y hematites y yeso son abundantes en algunas muestras de los tecnosuelos PH y DR, respectivamente. Se han detectado, además, fases accesorias portadoras de plomo (anglesita) y de cobre (cuprita). La composición mineralógica explica en gran medida las elevadas concentraciones totales de elementos traza, particularmente Cu (>5000 mg kg⁻¹ en ZA), Pb (>3000 mg kg⁻¹ en DR, ZA y LN), As (>3000 mg kg⁻¹ en ZA) y Zn (>2000 mg kg⁻¹ en ZA). Todos los tecnosuelos tienen potencial de acidificación (hasta un máximo de 3,58 molH⁺ kg⁻¹ en DR), salvo el tipo PH. Este tecnosuelo carece de pirita y,

pese a ello, mantiene el pH tamponado a 2,6 debido al control que ejercen en el sistema la hidrólisis y precipitación de compuestos de Fe. Las concentraciones de elementos traza solubilizados en el test de lixiviación fueron generalmente inferiores a 1 mg kg⁻¹, excepto Cu que fue lixiviado hasta 195 mg kg⁻¹ en ZA, Pb (hasta 63 mg kg⁻¹ en LN) y Zn (hasta 60 mg kg⁻¹ en DR). En términos relativos, los elementos más lábiles fueron Zn, con una fracción móvil hasta 15,6 %, Cd (hasta 8 %) y Cu (hasta 7,6 %). Los cálculos de especiación química sugieren que la mayor parte de los metales en disolución están en forma de complejos sulfatados y en menor proporción como iones libres, mientras que la especie dominante de arsénico es H₂(AsO₄). La modelización también predice sobresaturación con respecto anglesita y cuprita en algunas muestras. En conclusión, los suelos estudiados son fuentes secundarias de acidez y elementos potencialmente tóxicos que se liberan en diferentes proporciones, según el elemento considerado y el tipo de residuo contaminante.

Composición y propiedades	Mineralogía (orden de abundancia)	Eh (mV)	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	pH _{ox}	S _{sulf} (%)	S _{pyr} (%)	PA (molH ⁺ kg ⁻¹)	
DR	Jrs-Py-Gp-Qz-Mca-Hem-Kfs-Ang	704	2,3	2,2	2,1	6,78	5,72	3,58	
PH	Hem-Jrs-Qz-Mca-Kfs-Brt	750	2,6	2,7	2,5	2,66	n.d.	-	
ZA	Qz-Jrs-Mca-Kfs-Hem-Gp-Cpr-Brt	646	4,3	3,8	3,1	1,29	1,51	0,94	
LN	Qz-Jrs-Py-Mca-Kfs-Hem-Brt-Ang	703	2,7	2,6	1,8	0,85	1,82	1,14	
TH	Mca-Qz-Jrs-Kfs-Gp-Hem	706	3,1	2,9	2,5	1,47	0,59	0,37	
Concentración total (mg kg ⁻¹)		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
DR		1124	4,9	20	1480	7	>3000	8	924
PH		207	3,1	11	429	8	2913	13	347
ZA		>3000	11,2	102	>5000	65	>3000	26	2059
LN		1313	1,5	22	439	5	>3000	6	440
TH		684	0,5	97	607	22	1273	38	146
Concentración lixiviable (mg kg ⁻¹)									
DR		0,02	0,21	0,11	113	0,51	0,07	0,02	60,0
PH		0,04	0,17	0,03	22,8	0,11	9,90	0,01	11,8
ZA		0,39	0,19	0,02	195	0,49	0,26	0,02	12,0
LN		0,15	0,01	0,05	3,10	0,03	63,0	0,30	1,10
TH		0,01	0,04	0,25	39,5	1,65	0,19	0,00	22,7

Tabla 1. Valores medios de algunos parámetros físico-químicos de los suelos, de sus contenidos de azufre total (S_{tot}) y pirítico (S_{pyr}), del potencial de generación de ácido (PA) y de las concentraciones totales y lixiviables de elementos traza. Abreviaturas minerales según IMA-CNMNC.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto P-18-TP-3503 cofinanciado por la Junta de Andalucía y la empresa Diseño de Soluciones Medioambientales (DSM).

REFERENCIAS

- Grande, J.A., Valente, T., De la Torre, M.L., Santisteban, M., Cerón, J.C., Pérez-Ostalé, E. (2014): Characterization of acid mine drainage sources in the Iberian Pyrite Belt: base methodology for quantifying affected areas and for environmental management. *Environ. Earth Sci.*, **71**, 2729-2738.
- Cánovas, C.R., Macías, F., Basallote, M.D., Olías, M., Nieto, J.M., Pérez-López, R. (2021): Metal(loid) release from sulfide-rich wastes to the environment: The case of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, **20**, 100240.
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., González, I., Galán, E. (2009): Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). *Water Air Soil Pollut.*, **200**, 211-226.
- Romero, A., González, I., Galán, E., Fernández-Caliani, J.C. (2011): Caracterización y distribución espacial de las escombreras mineras de Riotinto: una base para valorar el potencial contaminante. *Macla*, **15**, 179-180.
- UNE-EN 12457-4 (2003). Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 4: Ensayo por lotes de dos etapas con una relación líquido-sólido de 10 l/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 10 mm (con o sin reducción de tamaño).