

Concentración y especiación de elementos traza en el agua de poro de suelos contaminados con residuos mineros y metalúrgicos

Sandra Fernández-Landero (1*), Inmaculada Giráldez (2), Juan Carlos Fernández-Caliani (1), Emilio Morales (2), Cinta Barba-Brioso (3), Isabel González (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: Suelos mineros, Solución del suelo, Metales pesados. **Key Words:** Mine soils, Soil solution, Heavy metals.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de los suelos afectados por la minería metálica generalmente se cuantifica tomando como base el contenido total de elementos traza potencialmente tóxicos, o bien el grado de solubilización de tales elementos al poner el suelo en contacto con agua mediante ensayos de lixiviación. Sin embargo, el agua intersticial de los poros del suelo (solución del suelo) ofrece una información más valiosa sobre la disponibilidad de estos contaminantes y una indicación más precisa del riesgo ambiental (Nolan et al., 2003). La concentración de elementos traza en la solución del suelo depende de una serie de procesos interrelacionados que implican reacciones de complejación, oxidación-reducción, precipitación-disolución y adsorción-desorción. En este trabajo se analizó el agua intersticial de varios suelos contaminados por actividades mineras con el objetivo de determinar los niveles de concentración y la distribución de las especies de As, Cd, Cu, Pb y Zn disueltas en la solución del suelo.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se seleccionaron cinco muestras representativas de suelos contaminados con diferentes tipos de residuos mineros y metalúrgicos de la provincia de Huelva: escorias de la antigua fundición de Riotinto (ZA); sulfuros lixiviados de 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). Una detallada caracterización mineralógica y geoquímica de estos suelos mineros puede consultarse en Fernández-Landero et al. (2023). Las muestras (1 kg) se instalaron en macetas de polipropileno y se regaron con agua destilada hasta saturar el sistema poroso del suelo. La solución del suelo fue muestreada en condiciones de humedad equivalente a la capacidad de campo con una sonda de succión Rhizon®, consistente en un polímero inerte con tamaño de poro 0,15 μm que, una vez húmedo, permite extraer el agua del sistema poroso con un vial de vacío o una jeringa de 50 mL acoplada mediante un conector luer-lock. En el agua de poro extraída con este procedimiento se midieron los valores de pH, Eh y conductividad eléctrica, así como las concentraciones de elementos traza (ICP-OES Agilent 5110) y sulfatos (método turbidimétrico). La distribución de las especies iónicas dominantes se determinó con el programa de modelación PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013). Los resultados se compararon estadísticamente mediante la prueba t de Student con los datos de movilidad obtenidos previamente en ensayos de lixiviación conforme a la norma UNE-EN 12457-4 (Fernández-Landero et al., 2022).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El agua de poro de los suelos estudiados es ultra-ácida ($\text{pH} < 3,5$), de carácter fuertemente oxidante (Eh entre 616 y 718 mV) y presenta elevadas concentraciones de sulfatos (hasta $75,3 \text{ g L}^{-1}$). Los valores más extremos se registraron en la solución extraída del suelo contaminado con cenizas de pirita (PH). Los elementos traza disueltos en la solución del suelo varían en un amplio rango de concentración (Tabla 1), lo que refleja la gran diversidad geoquímica de los suelos mineros. Las concentraciones más elevadas de Cu (1104 mg L^{-1}), Zn (673 mg L^{-1}), As (154 mg L^{-1}), Pb ($50,9 \text{ mg L}^{-1}$) y Cd ($8,0 \text{ mg L}^{-1}$) se midieron asimismo en la muestra PH. Por el contrario, los valores más moderados de

tales elementos se obtuvieron en el agua intersticial de los suelos contaminados con residuos de escorias (ZA) y afectados por el drenaje ácido de las escombreras de Tharsis (TH). Estos suelos presentaron los valores de pH más elevados y las concentraciones de sulfatos más bajas.

Suelos mineros	pH	Eh mV	CE mS/cm	Sulfato mg/L	As mg/L	Cd mg/L	Cu mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L
DR	2,3	641	12,0	12927	1,49	0,73	397	2,44	75,7
PH	1,8	718	24,8	75334	154	8,05	1104	50,9	673
ZA	3,5	632	2,40	973	0,08	0,16	53,5	0,03	27,3
LN	1,5	616	26,9	20664	58,7	0,38	29,5	8,65	26,1
TH	3,1	634	6,00	6680	0,01	0,04	25,3	0,11	21,2

Tabla 1. Parámetros físico-químicos y concentraciones de sulfato y elementos traza medidas en la solución del suelo.

Los cálculos de especiación química (Fig. 1) muestran que los metales en disolución se encuentran mayormente formando complejos con sulfatos y, en menor proporción, como especies iónicas libres (M^{2+}), mientras que $H_2(AsO_4)^-$ es la especie dominante de arsénico.

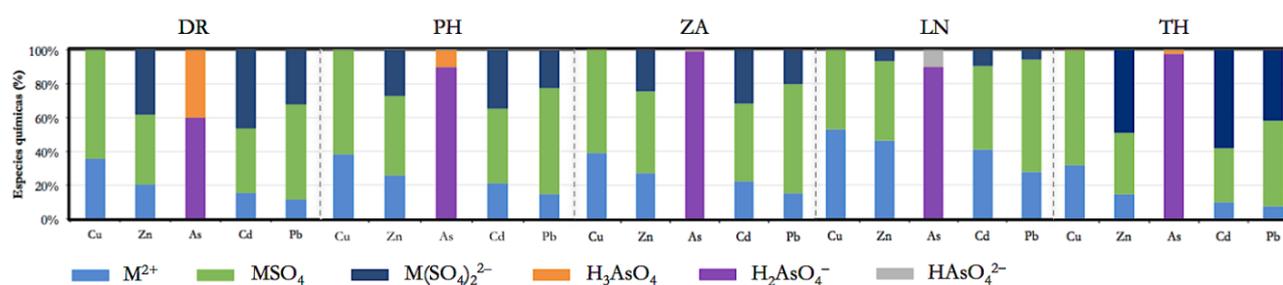


Fig. 1. Especiación de As y metales pesados en la solución de los suelos mineros.

El agua de poro representa la fracción de agua edáfica absorbible por las plantas. Así pues, la fitodisponibilidad potencial de los elementos traza analizados aumenta en este orden: TH \approx ZA < DR \approx LN \ll PH. Los contenidos de sulfatos y elementos traza medidos en el agua de poro son significativamente más elevados ($p > 0,05$) que en la solución recuperada mediante ensayos de lixiviación (Fernández-Landero et al., 2022). Por consiguiente, en virtud del principio de precaución, se recomienda el uso preferente de la solución extraída con muestreadores de tipo Rhizon® para evaluar la ecotoxicidad y el riesgo ambiental de los suelos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es una contribución al proyecto P-18-TP-3503, financiado por la Junta de Andalucía en colaboración con la empresa Diseño de Soluciones Medioambientales (DSM).

REFERENCIAS

- Fernández-Landero, S., Fernández-Caliani, J.C., Giráldez, I., Morales, E., Barba-Brioso, C., González, I. (2022): Potencial de acidificación y lixiviación de elementos traza en tecnosuelos contaminados con residuos mineros y metalúrgicos. *Macla*, **26**, 54–55.
- , Fernández-Caliani, J.C., Giráldez, I., Morales, E., Barba-Brioso, C., González, I. (2023): Soil contaminated with hazardous waste materials at Rio Tinto mine (Spain) is a persistent secondary source of acid and heavy metals to the environment. *Minerals*, **13**, 456.
- Nolan, A.L., McLaughlin, M.J., Mason, S.D. (2003): Chemical speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 90–98.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p.