

# Aplicación de la Microsonda de Protones en la Especiación Mineralógica de Elementos Traza en Suelos Contaminados de la Faja Pirítica (Riotinto, España)

/ MARÍA LÓPEZ PÉREZ <sup>(1)</sup> / ISABEL GONZÁLEZ DIEZ <sup>(2)\*</sup> / J. GARCÍA <sup>(1)</sup> / ANTONIO ROMERO BAENA <sup>(2)</sup>

(1). Centro Nacional de Aceleradores. Parque Tecnológico Cartuja 93, c/Thomas Edison, 7, 41092

(2). Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. 41071. Sevilla.

*For mineralogical speciation, seven samples were selected depending on their trace metal, iron oxide and phyllosilicate content and type of interstratified minerals. XRD of the samples identified the mineral phases in the solid residues obtained from the different extractions carried out according to Tessier's protocol. These fractions were studied using SEM-EDS X-ray spectroscopy and micro-PIXE. The last technique allow maps to be made that indicate the distribution of trace elements. In order to give these results a quantitative nature, use was made of OMDAQ data acquisition software. When analysis is made of the area a sample was taken from where there is an accumulation of a given element, this allows us to obtain numerical results in the specific area and discover whether any element has accumulated to form any mineral phase. As, Pb and Zn were absorbed into the amorphous iron gels. This fact is significant because this had not been clearly reported with any of the previously mentioned techniques. In other samples, it was observed that the Cu, Pb and Zn may be associated with the Mn and Fe oxides, and occasionally the Cu-S and Pb-S associations allow the presence of pyrite and galena to be confirmed.*

## INTRODUCCION

La dificultad para determinar las fases minerales a las que están asociados los metales en los suelos, hace que en ocasiones sea difícil valorar los mecanismos de liberación y por lo tanto dificulta los esfuerzos para entender la movilidad, la biodisponibilidad, y el destino de los metales contaminantes en los sistemas ambientales. Entre los métodos más antiguos y los que más ampliamente se han usado, está el de Tessier et al., (1979), en el que se propuso una metodología de extracciones secuenciales. En la actualidad existe una amplia variedad de protocolos de extracción secuencial que difieren en el número de etapas de ataque, en los reactivos empleados o en las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrollan. Todo ello ha dado lugar a

una situación, en la que no existe un protocolo estándar de extracción secuencial aceptado por la comunidad científica, lo cual dificulta en gran medida la comparación de los resultados obtenidos por distintos laboratorios. A pesar de los inconvenientes, los procedimientos de extracción secuencial constituyen una buena aproximación para conocer el porcentaje relativo de los elementos traza en cada una de las fracciones de los sólidos (López Julián & Mandado, 2002).

En los últimos años se han desarrollado un gran número de técnicas instrumentales físicas que se utilizan actualmente para la especiación química y mineralógica de los elementos traza, aunque por el momento no se puede usar un único método para lograr una verdadera especiación, sino que se hace necesario el uso de una

batería de métodos. Las técnicas que pueden proporcionar información más amplia respecto a la especiación de elementos traza en suelos son: el sincrotrón (Vodyanitskii, 2006), la técnica de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) y la microscopía electrónica de barrido con sonda de electrones SEM/EDX. El objetivo de este trabajo ha sido la puesta a punto de la técnica de microsonda de protones (PIXE) para la realización de estudios de especiación mineralógica en suelos contaminados por elementos traza en Riotinto (Faja Pirítica Ibérica).

## MATERIALES Y METODOS

Se han seleccionado, para el estudio por microsonda electrónica, la fracción < 63 µm de las muestras de suelos de Riotinto con mayor concentración de ele-

Elementos	S	Cu	Zn	As	Zr	Ba	Pb
RT-21-1 Total	1751	496	501	115	157	791	567
RT-21-1 Al	1667	290	452	113	N.C.	N.D.	383
RT-21-1As	1767	658	1837	1849	N.D.	N.D.	4276
RT-21-1 Ba	1800	N.C.	N.C.	N.C.	N.D.	49832	2901
RT-21-1 Ca	1603	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.D.	395
RT-21-1 Cu	14111	5911	N.C.	N.C.	0	N.D.	N.C.
RT-21-1 P	1377	N.C.	579	N.C.	N.C.	N.D.	495
RT-21-1 Fe	1857	472	1362	319	110	820	1061
RT-21-1Mg	N.D.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.D.	N.C.
RT-21-1 Mn	1716	463	530	187	N.C.	N.D.	577
RT-21-1 Pb	N.C.	772	1480	2551	0	N.D.	5806
RT-21-1 Zn	1854	497	1470	355	115	N.C.	1060

Tabla 1. Análisis químico de los elementos minoritarios (ppm) de la muestra total y de las acumulaciones señaladas en los mapas elementales. N.C.: No cuantificable

Elementos	S	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Ba	Pb
RT-21-2 Total	1526	521	489	121	185	126	1278	582
RT-21-2 Al	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	0	0
RT-21-2 Ba	3719	N.C.	N.C.	N.D.	1882	N.D.	65203	N.C.
RT-21-2 Cu	2313	1681	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.D.	N.C.
RT-21-2 Sr	4567	N.C.	N.C.	N.C.	2244	0	77526	N.C.
RT-21-2 Fe	1750	490	1229	142	195	N.C.	N.C.	632
RT-21-2 K	1504	572	491	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	770
RT-21-2 Mn	2407	720	693	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	1153
RT-21-2 Si	483	194	241	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	297
RT-21-2 Zn	1837	478	1311	126	202	54	N.C.	714
RT-21-2 Zr	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	8310	N.C.	N.C.

Tabla 2. Análisis químico de los elementos minoritarios (ppm) de la muestra total y de las acumulaciones señaladas en los mapas elementales. N.C.: No cuantificable

**palabras clave:** elementos traza, suelos agrícolas, explotaciones de sulfuros

**key words:** trace elements, agricultural soils, sulphide exploitation

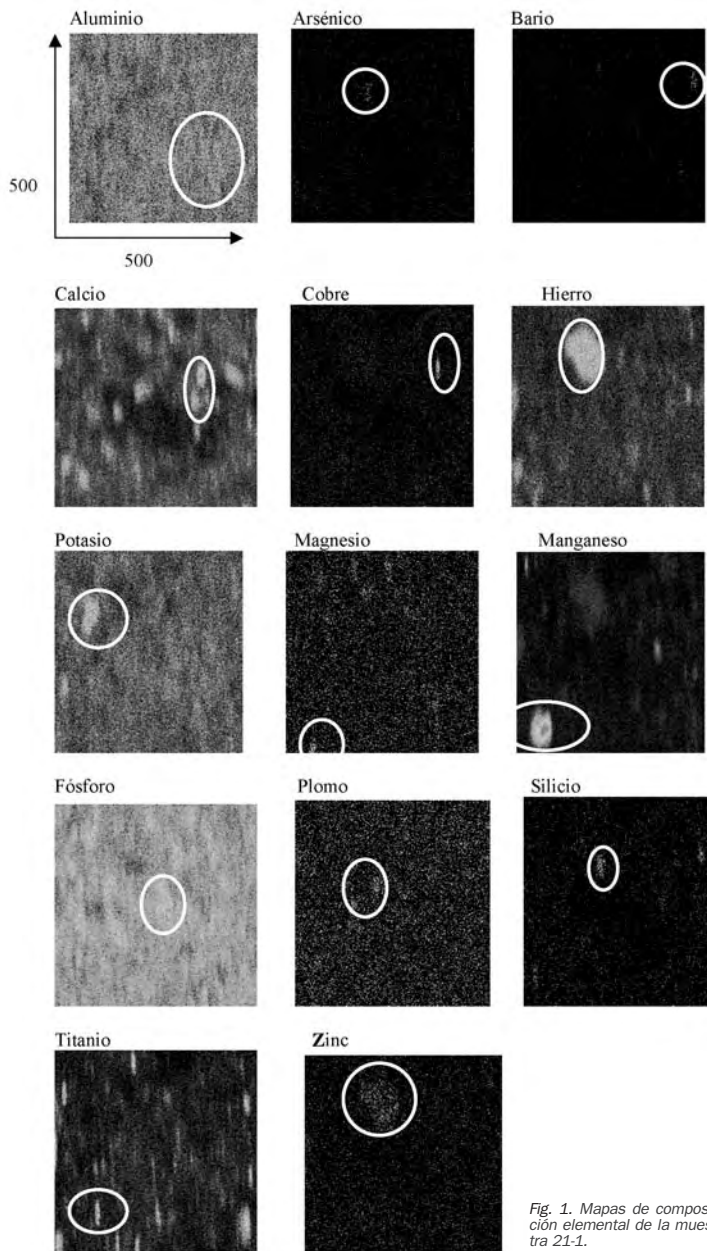


Fig. 1. Mapas de composición elemental de la muestra 21-1.

mentos traza: Nerva (RT-21-1, RT-21-2), Tharsis, (Rt-28, Rt-29) y Sotiel (Rt-30) (González et al, 2008), ya que se pretende localizar acumulaciones de estos elementos y esto sólo es posible si existe una concentración suficientemente alta. En los mapas elementales obtenidos se ha aplicado el programa de adquisición OMDAQ con el fin de dar un carácter cuantitativo a los resultados. Este programa, divide el área analizada en una matriz de 256x256 píxeles, obteniendo una espectro PIXE de cada punto. Esto permite realizar mapas de elementos, pero también obtener un espectro global de toda la zona estudiada o bien de cualquier zona de interés de nuestra elección (generalmente, regiones donde se observa acumulación de elementos).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Con la microsonda de protones se han elaborado mapas que indican la distribución de los elementos traza (Figura 1). Algunos como el aluminio, está uniformemente distribuido en el área seleccionada Otros, están acumulados en pequeños gránulos, como por ejemplo Mn, Fe, Si, Pb, Zn y As. Los resultados numéricos de la composición de la muestra en esa área determinada ha permitido estudiar las asociaciones entre elementos que indiquen la presencia de alguna fase mineral, en definitiva realizar la especiación mineralógica (Tablas 1 y 2).

Se ha puesto de manifiesto que el arsé-

nico, plomo y cinc están absorbidos en los geles de hierro amorfos, este hecho es importante porque no se había podido concluir con ninguna de las técnicas anteriormente descritas. En otras puntos de muestreo se ha observado que el Cu, Pb, Zn pueden estar asociados a los óxidos de Mn y Fe, y en ocasiones las asociaciones cobre- azufre y plomo-azufre permite confirmar la presencia de pirita y galena. El Zn se encuentra fijado a los óxidos de manganeso (birnesita) y a los óxidos de hierro (ferroxihita). En otras de las muestras analizadas se ha observado una gran correlación bario y azufre, lo que indica la presencia de barita; Ca-P, formando apatito, y Ti-Zr, en forma de óxidos.

Por lo comentado, se ha puesto de manifiesto que la técnica PIXE, se puede proponer como alternativa a otras más laboriosas como sincrotrón, y/o como complemento a las que se emplean actualmente para la caracterización de suelos y que no aportan toda la información necesaria para llegar a conocer cómo y a qué se asocian los elementos traza en ellos.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto "Evaluación de la contaminación de suelos afectados por actividades mineras: Problemática ambiental existente en el área de Riotinto (España)", subvencionado por el Ministerio (CTM2005-05832).

## BIBLIOGRAFIA

- González, I., López, M., Romero, A., Galán, E., Fernández Caliani, J.C. & Aparicio, P. (2008): Consideraciones mineralógicas sobre la movilidad de elementos tóxicos en suelos agrícolas afectados por explotaciones mineras de sulfuros (Faja Pirítica Ibérica). *Geotemas*, 25, 72-78
- López Julián, P.L. & Mandado Collado, J.M., (2002): Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. *Aplicaciones en C.C. Geológicas. Estudios Geológicos*, 58, 133-144.
- Tessier, A.; Campbell, P.G.C. & Bisson, M., (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chem.*, 51, 844-851.
- Vodyanitskii, N. (2006): Arsenic, lead, and zinc compounds in contaminated soils according to EXAFS spectroscopic data: A review. *Eurasian Soil Science*, 39, 611-621