

# Mineralogía Aplicada al Estudio de Suelos Contaminados por Elementos Traza.

/ ANTONIO ROMERO (1)\* / EMILIO GALÁN (1) / ISABEL GONZÁLEZ (1) / ADOLFO MIRAS (1) /  
PATRICIA APARICIO (1) / M<sup>a</sup> AUXILIADORA VÁZQUEZ (1) / CINTA BARBA (1) / ISABEL M<sup>a</sup> FERNÁNDEZ DEL BAÑO (1)  
/ JUAN CARLOS FERNÁNDEZ-CALIANI (2)

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

(2) Dpto. de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Campus de El Carmen s/n. 21071, Huelva (España)

## INTRODUCCIÓN

Las actividades industriales, mineras, agrícolas y ganaderas constituyen importantes focos de contaminación sobre el suelo, en el que paulatinamente se van acumulando metales pesados y otros elementos traza. La capacidad de retención de los suelos evita que pasen a otros medios más sensibles como las aguas subterráneas o superficiales. Pero cuando se supera la carga máxima de adsorción, el suelo pasa a ser un foco de contaminación y puede afectar al agua, plantas y a la biota en general.

Los tratamientos para recuperar suelos contaminados por elementos traza son, en general, difíciles de llevar a cabo, poco efectivos y muy costosos. Los estudios geoquímicos y mineralógicos en emplazamientos potencialmente contaminados pueden servir de base para saber el tipo de contaminación, sus posibles fuentes, conocer el comportamiento de los contaminantes en el medio, y poder realizar propuestas de recuperación.

En este trabajo se presentan los principales aportes del Grupo de Mineralogía Aplicada relacionadas con los estudios de suelos contaminados por elementos traza.

## ESTUDIOS DEL FONDO GEOQUÍMICO

En general, los elementos traza se presentan en bajas concentraciones en los suelos, y la contribución de la roca madre en emplazamientos contaminados es ínfima frente al aporte antropogénico. No obstante, en áreas mineralizadas y otros contextos geológicos con anomalías geoquímicas, la roca madre puede suponer un aporte muy impor-

tante y es difícil llegar a conocer la magnitud de la contribución antropogénica. Andalucía es una región compleja desde el punto de vista geológico, donde existen diversos dominios con áreas mineralizadas que tradicionalmente se han explotado para la obtención de metales base. Sin embargo no existían estudios previos sobre los niveles de elementos traza en suelos. El estudio del fondo geoquímico ha puesto de manifiesto que algunas áreas como las Zonas Ossa-Morena o Surportuguesa presentan fondos muy elevados debido a la litología y la presencia de mineralizaciones en el entorno (Galán et al., 2008). Un ejemplo lo pueden constituir las zonas internas de las Béticas la presencia de peridotitas eleva hasta >>1000 mg/Kg las concentraciones de Cr y Ni en los suelos, frente al percentil 95 de Andalucía que es de 144 y 69 mg/kg para Cr y Ni, respectivamente. En Holanda, que es un país pionero en normativas sobre contaminación de suelos, los valores de intervención para Cr y Ni son 380 y 210 mg/kg respectivamente.

Por tanto, conocer el fondo geoquímico de cada unidad geológica es fundamental para establecer los límites máximos permisibles, en vez de calcular valores medios para áreas muy grandes. En áreas donde la actividad antropogénica se superpone a la influencia geogénica, puede ser importante conocer el Fondo Local. Recientemente, Galán et al. (2013) han propuesto una metodología de trabajo específica para valorar el aporte de la roca madre en estas áreas complejas, que podría aplicarse en acciones judiciales o de descontaminación de suelos.

## FUENTES DE CONTAMINACIÓN EN LOS SUELOS.

Los estudios geoquímicos y mineralógicos de los suelos son muy importantes para conocer el origen de los contaminantes, así como su estado y movilidad potencial.

### Ejemplos en Riotinto y otras minas de la Faja Pirítica

En áreas donde la minería es una actividad importante las escombreras son una de las principales fuentes de contaminación para las aguas y los suelos. En Riotinto, las escombreras ocupan un área superior a 20 km<sup>2</sup>. Los residuos ricos en pirita son la principal fuente de drenaje ácido de minas, mientras que otras escombreras de cenizas de pirita, gossan o escorias poseen los mayores contenidos en elementos traza (Fig. 1, Romero et al., 2011a). Su caracterización química mineralógica es un paso fundamental para conocer su impacto ambiental y su comportamiento. El impacto de los residuos y las actividades mineras puede contaminar los suelos por altos contenidos en As, Cd, Cu, Pb y Zn, mientras que otros elementos como Co, Cr y Ni son de carácter geogénico asociado a rocas volcánicas básicas (Fernández-Caliani et al., 2009; Romero et al. 2012).

El transporte aéreo desde las propias escombreras también puede contribuir a la calidad del aire y de los suelos. Hasta un 30% de los metales en el aire derivan de las escombreras mineras (Sánchez de la Campa et al., 2011), y en partículas sedimentables puede ser superior (Castillo et al., 2012). Estos aportes pueden afectar a la población de Nerva y a algunos suelos agrícolas del entorno, especialmente si la actividad minera se reinicia de nuevo (González et al., en prensa). No obstante el estudio de isótopos de Pb indica

**palabras clave:** Mineralogía, Suelos Contaminados, Elementos Traza, Fondo Geoquímico, Movilidad.

**key words:** Mineralogy, Contaminated Soils, Trace Elements, Geochemical Baseline, Mobility.

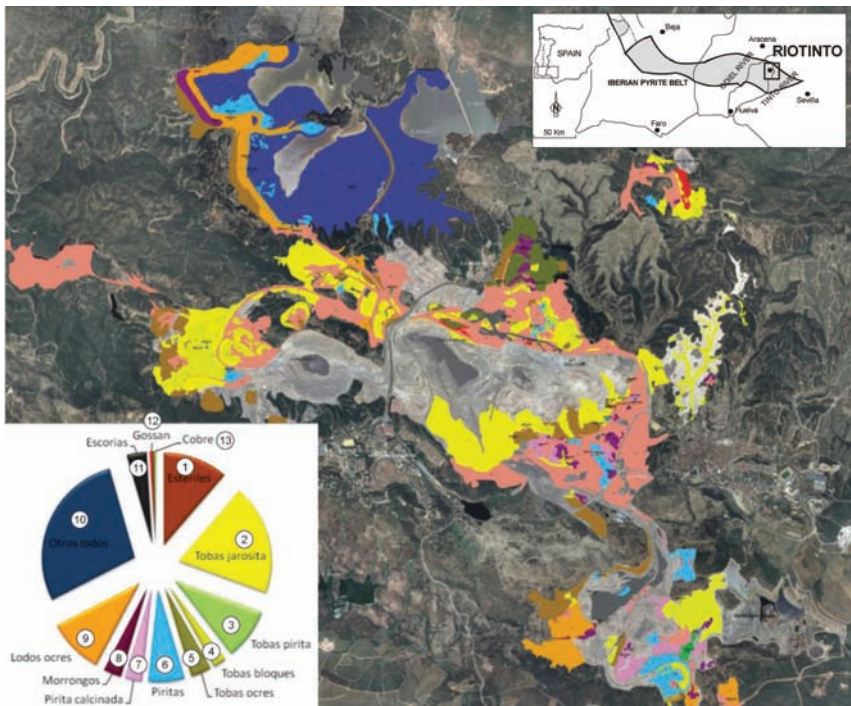


Fig. 1. Cartografía de las escombreras mineras de Riotinto y superficie ocupada por cada tipo.

que la contribución a la contaminación de suelos por esta vía de no es importante (González et al., en preparación).

Pero incluso en lugares como Riotinto, donde la minería supone un fuerte impacto, existen otras fuentes potenciales de contaminación. En efecto, en algunos suelos agrícolas las concentraciones de Cu pueden llegar a 600 mg/kg, y proceden del uso de fertilizantes y plaguicidas en los cultivos de cítricos (Romero et al., 2012). Además, en pequeñas huertas particulares la aplicación de enmiendas para hacer fértil el suelo pueden ser importantes y en algunas se alcanzan concentraciones de 200 mg/kg de As, o 500 de Pb (Romero et al., 2012).

Recientemente, en un estudio de contaminación por As y Pb de pellets de girasol para piensos animales, los estudios químicos-mineralógicos han sido una herramienta fundamental para descartar la minería y la actividad industrial del entorno como causa de la contaminación e identificar la verdadera fuente contaminante (Galán et al., 2013).

### Ejemplos en la Provincia de Jaén

En la provincia de Jaén, la minería de Pb-Zn ha supuesto una importante fuente de contaminación a suelos residenciales y agrícolas, destacando la ciudad de Linares donde pueden encontrarse valores de hasta 11.000 mg/kg de Pb. Este elemento se encuentra precipitado en

los suelos en forma de cerusita o litargirio, y puede ser extraído hasta un 40% con EDTA (Adelino, 2010). En cambio, otros elementos como Cu derivan de la fuerte actividad agrícola relacionada con el olivar, superando los hasta en muchos casos más de 3 veces el percentil 90 del dominio geológico correspondiente. El As puede derivar de varias fuentes tanto agrícolas, industriales como naturales, y aunque los valores no son alarmantes se acumula en los suelos asociados a los óxidos de Fe.

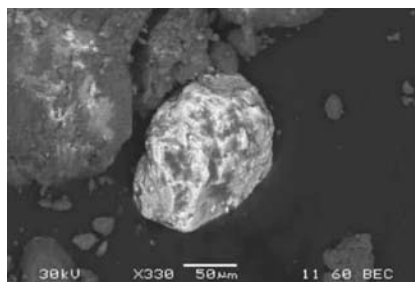


Fig. 2. Partícula de Pb presente en los suelos de Linares (Jaén). Posiblemente cerusita o litargirio.

### Ejemplos en suelos de la Cuenca del Guadalquivir

En otros suelos como los de la Cuenca del Guadalquivir, el impacto directo causado por la actividad minera o industrial es menos frecuente, y en cambio la influencia de la actividad agrícola se hace notable. Los estudios químicos-mineralógicos y estadísticos indican que el cultivo del olivo es una de las principales fuentes difusas de Cu, y las anomalías de Co, Cr, Ni y Zn aparecen

en suelos cultivados con cereales, girasol o algodón (Galán et al., 2012). En cambio, las anomalías de As y Pb no presentan una relación directa con ningún tipo específico de cultivo. En estos suelos también se observa que la acumulación de metales como Co, Cu o Zn se produce principalmente en los suelos neutros y básicos, mientras que en los suelos más ácidos se movilizan a las aguas (Fig. 3).

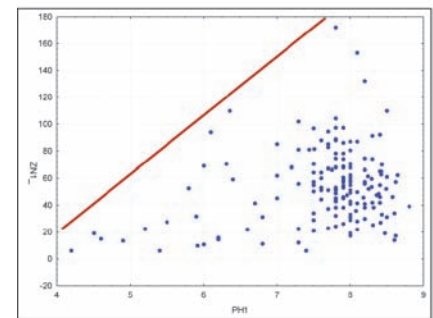


Fig. 3. Contenido en Zn (eje Y) de los suelos de la Cuenca del Guadalquivir en función del pH (eje X).

### MOVILIDAD DE ELEMENTOS TRAZA Y PELIGROSIDAD REAL

La concentración total de un elemento es una medida poco representativa de la peligrosidad del contaminante, que depende en gran parte del estado en que se encuentra el elemento y de su movilidad.

En suelos de la Faja Pirítica afectados directamente por lixiviados o escombreras mineras, As y Pb y otros metales se encuentran asociados a la fracción lábil y a óxi-hidróxidos de Fe, mientras que en otros suelos están mayoritariamente en la fracción residual (Fig. 4, González et al., 2011). En suelos agrícolas, la biodisponibilidad depende del origen de la contaminación, pero es siempre mayor en los suelos que presentan una influencia antrópica que en los suelos geogénicos, independientemente del contenido total en elementos traza que presenten (Romero et al., 2012).

La elevada movilidad de elementos en suelos contaminados también está presente en la zona de Linares. La biodisponibilidad de Pb en EDTA es del 29-54%, con lo que llegan a extraerse hasta 5400 mg/kg de este elemento. Y en suelos agrícolas cultivados con olivos, los porcentajes extraídos con EDTA de Cu varían entre 17-46%, lo que supone un valor medio de 38 mg/kg de Cu extraíbles.

En la mina Peña del Hierro la oxidación de la pirita libera Fe,  $SO_4^{2-}$  y elementos traza a las aguas superficiales. Pero esta movilidad también depende del tipo de

residuos (de su mineralogía) y de las condiciones físico-químicas existentes. Así, las cenizas de pirita liberan grandes cantidades de Cd, Pb y Zn, mientras que la disolución parcial del gossan en condiciones ultraácidas libera As y Mo (Romero et al., 2011).

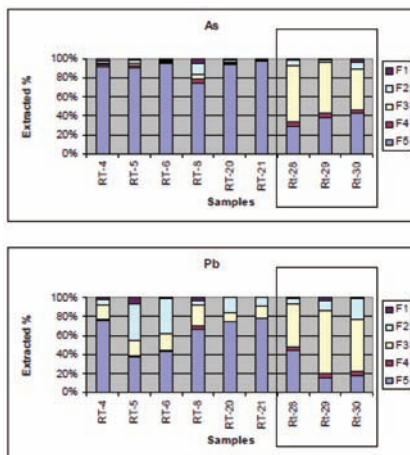


Fig. 4. Extracciones secuenciales de As y Pb en suelos de la Faja Pirítica. El recuadro indica suelos afectados directamente por la actividad minera.

En los suelos del Guadiamar afectados por el vertido de Aznalcóllar, los restos de pirita y otros sulfuros se han ido oxidando progresivamente y liberando As, Cd, Pb, Cu y Zn. Cadmio y Pb pueden coprecipitar con carbonatos, que son extraíbles con EDTA, mientras que As está asociado a los óxidos de hierro (jarosita y ferrihidrita). La extracción de Fe con EDTA también libera parcialmente el As que lleva asociado (Galán et al., 2008). La evolución temporal de los suelos durante los 10 años posteriores al accidente muestra una lixiviación de los elementos más móviles como Cd y Zn, mientras que otros como Pb y Sb son bastante estables y poco móviles. La aplicación de un factor de normalización demuestra que, paulatinamente también se está produciendo una lixiviación de As desde el nivel superior del suelo (Fig. 5, Romero et al., 2013).

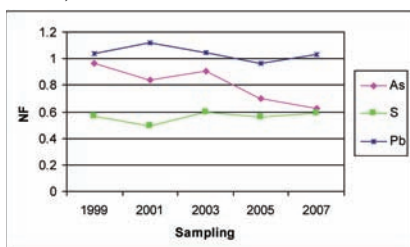


Fig. 5. Disminución del factor de normalización de As en suelos del Guadiamar indicando una movilización paulatina del elemento.

## CONCLUSIONES

Los estudios químico-mineralógicos de suelos son muy importantes para valorar la posible contaminación por elementos traza. Permiten determinar los

fondos geoquímicos, discernir el carácter geogénico o antropogénico de los elementos y determinar el origen de la contaminación. Estudios estadísticos o isotópicos pueden ser interesantes para valorar las posibles fuentes de contaminación. Los estudios mineralógicos son de gran interés para interpretar los resultados obtenidos de extracciones simples y secuenciales, y por tanto para poder valorar la movilidad de elementos traza y su peligrosidad.

## AGRADECIMIENTOS

Los resultados presentados en este trabajo han sido subvencionados por los siguientes proyectos de investigación:

Estudio para la evaluación de la contaminación As,Cd,Cu,Pb,Zn de la cuenca del río Guadiamar (OG-046/99).

Estudio de elementos trazas en los suelos de Andalucía (OG-064/02)

Definición de niveles genéricos de referencia para elementos traza en la Comunidad Andaluza (OG-114/03).

Estudio de la contaminación provocada por residuos en el sector norte de la cuenca del río Guadiamar y evaluación de su estabilidad temporal (OG-141/04)

Desarrollo de nuevos procedimientos para la tramitación de estudios de la calidad del suelo de emplazamientos potencialmente contaminados por metales pesados. (1476/0149)

Evaluación de la contaminación de suelos y problemática ambiental en Riotinto (CTM2005-05832). Origen, composición y efectos ambientales del MPA derivado de residuos mineros en Riotinto (CGL2008-06270-CO2-01)

Efectos Ambientales del MPA Derivado de Residuos Mineros en Riotinto (P09-RNM-5163)

## REFERENCIAS

Adelino, M.A. (2010): Estudio de anomalías geoquímicas en los suelos de la provincia de Jaén. DEA. Univ. Sevilla, 108 pp.

Castillo, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., González-Castanedo, Y., Fernández-Caliani, J.C., Gonzalez, I., Romero, A. (2013): Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district. Sci.

Tot. Environ., 449: 363-372.

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 (SW Spain). Water Air Soil Poll 200, 211-226.

Galán, E., Gómez-Ariza, J.L., González, I., Fernández-Caliani, J.C., Morales, E., Giráldez, I. (2003): Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. Appl Geochem, 18, 409-421

-, Fernández-Caliani, J.C., González, I., Aparicio, P., Romero, A. (2008): Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South-West Spain. J. Geochem. Explor., 98, 89-106

-, González, I., Romero, A., Aparicio, P., Fernández-Caliani, J.C. (2012): Fondos geoquímicos de elementos traza en los suelos agrícolas de la Cuenca del Guadalquivir. Geotemas, 13: 1411-1414.

-, -, -, (2013): A methodological approach to estimate the geogenic contribution in soils potentially polluted by trace elements. J. Soil. Sed. DOI: 10.1007/s11368-013-0784-1

González, I., Galán, E., Romero, A. (2011): Assessing Soil Quality in Areas Affected by Sulfide Mining. Minerals, 1: 73-108.

-, Romero, A., Martín, J.M., Vázquez, M.A.; Ortiz, P. (en prensa): Risk assessment of particle dispersion and trace element contamination from mine-waste dumps. J. Hazard. Mat.

Romero, A., González, I., Galán, E., Fernández-Caliani, J.C. (2011a): Caracterización y Distribución Espacial de las Escombreras Mineras de Riotinto. Macla, 15: 179-180.

-, - & - (2011b): Stream water geochemistry from mine wastes in Peña de Hierro, Riotinto Area, SW Spain. Environ. Earth Sci. 62: 645-656.

-, - & - (2012): Trace elements absorption by citrus in a heavily polluted mining site. J. Geochem Explor., 113:76-85.

-, -, -, Fernández del Baño, I. (2013): Evaluation of trace element contamination changes in soils using a new normalization factor. Application to the Guadiamar soils (SW Spain) affected by a mine spill in 1998. J. Geochem. Explor. 124: 29-39.

Sánchez de la Campa, A., de la Rosa, J., Fernández-Caliani, J.C., González-Castanedo, Y. (2011): Environ. Res., 111: 1018-1023.