

Distribución de Elementos Pesados en las Fracciones Geoquímicas de un Suelo Agrícola Afectado por los Lixiviados Ácidos de Filón Norte (Minas de Tharsis, Huelva)

/ CINTA BARBA BRIOSO ⁽¹⁾ / JOAQUÍN DELGADO RODRÍGUEZ ⁽²⁾ / JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI ⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla

⁽²⁾ Departamento Geología, Universidad de Huelva

Agricultural soils around the Filón Norte open pit, at the Tharsis mining district (SW Spain), are neutral and slightly saline, showing high concentrations of heavy elements like Pb (2128 mg/kg), As (687 mg/kg), Cu (625 mg/kg), Zn (589 mg/kg) and Cd (0,8 mg/kg). Chemical partitioning of such elements among the soil geochemical fractions was determined using the sequential extraction scheme by Dold (2003), resulting a mobility sequence as follows: Cd >> Zn > Pb > Cu ≈ As. Virtually all Cd and significant proportions of Zn (41%) and Pb (35%) appear associated to the exchangeable fraction. On the other hand, Cu (56%) and As (50%) are largely bonded to reducible fractions, indicating that Fe(III) oxy-hydroxides have an important role in the metal accumulation. Our results suggest that soil acidification with acid mine drainage might provide suitable conditions to release the most mobile fraction of metals.

INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores problemas ambientales asociado a la minería metálica tradicional es la generación de aguas ácidas, sulfatadas, y cargadas de elementos pesados potencialmente tóxicos, debido a la disolución oxidativa de los sulfuros (Salomons, 1995). Los suelos afectados por drenaje ácido de minas (DAM) normalmente presentan sus propiedades físico-químicas alteradas e importantes desequilibrios elementales que pueden traducirse en efectos ecológicos desfavorables. Así, por ejemplo, los suelos del entorno de las minas de la Faja Pirítica Ibérica presentan elevadas concentraciones totales de As, Cu, Pb, Cd y Zn (Fernández-Caliani et al. 2005). No obstante, la presencia de estas anomalías no implica necesariamente que los metales y metaloides se encuentren bajo formas asimilables por las plantas. La biodisponibilidad relativa de estos contaminantes depende, en gran medida, de su distribución entre las distintas fracciones geoquímicas del suelo. Por consiguiente, es importante determinar las concentraciones elementales en las fracciones más lábiles de los suelos, sobre todo cuando el uso dominante es

agrícola. Para ello, habitualmente se utilizan técnicas de extracción secuencial (e.g. Tessier et al., 1979; Fanfani et al., 1997; Gómez-Ariza et al., 2000; Dold, 2003), consistentes en atacar las muestras con sucesivos reactivos al objeto de liberar los metales en función de su afinidad por la matriz.

En este trabajo se presenta el modelo de especiación química y mineralógica que se obtiene aplicando el esquema de extracción secuencial propuesto por Dold (2003) a un suelo agrícola afectado por DAM. El objetivo principal de esta aproximación experimental es valorar la movilidad relativa de los metales y su capacidad para incorporarse a la solución del suelo ante posibles cambios en las condiciones físico-químicas del medio edáfico.

MATERIAL Y MÉTODOS

El suelo estudiado pertenece a una parcela hortofrutícola de unos 300 m², situada en las inmediaciones de la antigua corta de Filón Norte, en el distrito minero de Tharsis, Huelva (Figuras 1 y 2). El suelo se ha desarrollado sobre materiales aluviales de pequeños arro-

yos que discurren por la zona, y eventualmente recibe descargas de aguas ácidas procedentes de la corta y de las escombreras mineras adyacentes. Para neutralizar la acidez y mejorar la fertilidad del suelo, los agricultores utilizan carbonato cálcico y abonos orgánicos naturales como materiales de préstamo.



Fig. 1. Vista aérea de la explotación Filón Norte de Minas de Tharsis (foto Airplus), y localización del suelo estudiado.

Se tomaron muestras de la capa arable del suelo agrícola (0-20 cm) en varios

palabras clave: elementos traza, suelos agrícolas, drenaje ácido de minas, extracción secuencial, Faja Pirítica Ibérica

key words: trace elements, agricultural soils, acid mine drainage, sequential extraction, Iberian Pyrite Belt



Fig. 2. Aspecto de la parcela agrícola muestreada para este trabajo

puntos, para obtener una muestra compuesta representativa de la parcela. La muestra compuesta se secó a temperatura ambiente, se desagregó con un rodillo de madera, y se pasó por el tamiz de 2 mm. Una vez bien homogeneizada, la alícuota destinada al análisis químico fue molida hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 63 μm .

El análisis granulométrico se realizó por tamizado en húmedo y, en el caso de las fracciones finas, por absorción de rayos-X, con un Sedigraph 5100. Los valores de pH y conductividad eléctrica se midieron en una suspensión de suelo en agua destilada (1:2.5), con electrodos Crison previamente calibrados. El contenido de materia orgánica se determinó por el método de Walkley-Black, y el de carbonatos se cuantificó con el calcímetro de Bernard.

El análisis mineralógico se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X (DRX) en un difractómetro de polvo Bruker D8 ADVANCE, usando radiación monocromática $\text{K}\alpha$ de Cu; la identificación de los filossilicatos se realizó en muestras de agregado orientado, secados a temperatura ambiente, calentados a 550°C y solvados con dimetilsulfóxido y etilenglicol, según las técnicas habituales. El análisis mineralógico se complementó con observaciones en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5410, dotado con detector de electrones retrodispersados (BSE) y espectrómetro de energía dispersada de rayos-X (EDX).

La composición química de elementos mayoritarios se determinó por fluorescencia de rayos-X (FRX), en un espectrómetro Panalytical.

El esquema de extracción (Tabla 1) consta de una secuencia de 7 pasos que permiten determinar las concentraciones elementales en las siguientes fracciones operacionales: soluble, intercambiable, reducible, oxidable y residual.

Los elementos liberados en los sucesi-

10 g muestra $\varnothing < 0,125 \text{ mm}$	Muestra inicial
50 ml Agua Destilada 1 h agitación RT	Fracción soluble
50 ml Agua Amóniaco pH 4,5 2 h agitación RT	Fracción Intercambiable
50 ml Oxolato Amóniaco pH 3 1 h agitación oscuridad	Oxihidróxidos de Fe (III)
50 ml Oxolato Amóniaco pH 3 2 h baño Agua 80° C	Óxidos de Fe (III)
H_2O_2 30% 1 h baño Agua 80° C	Orgánicos y Sulfuros Secundarios
KClO_3 / HCl / HNO_3 Agitación/Baño agua 80° C	Sulfuros Primarios
HF - HClO_4 - HNO_3 Placa calefactora	Fracción Residual

Tabla 1. Esquema de extracción secuencial aplicado en este estudio (Dold, 2003)

vos pasos de la extracción secuencial se analizaron mediante ICP-OES, en un equipo Jobin Yvon ULTIMA 2, con estándares multielementales de calibración realizados a partir de patrones individuales certificados y preparados en una matriz de agua ultrapura Milli-Q y ácido nítrico Suprapur al 2% (vol./vol.). Los elementos analizados en los extractos fueron: Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, S y Zn. Finalmente, las fases sólidas residuales de cada paso se examinaron por SEM-EDX para comprobar la eficacia del ataque químico y la selectividad de la técnica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características y composición del suelo

El suelo muestra una coloración en tonos marrones (10YR 5/2) y una textura franco-limosa, con un porcentaje de 8% de arcilla. La muestra compuesta seleccionada para la extracción secuencial es prácticamente neutra (pH=7.1), con una conductividad eléctrica de 3.1 mScm^{-1} , y contenidos de 6% en materia orgánica total y 9% en carbonatos.

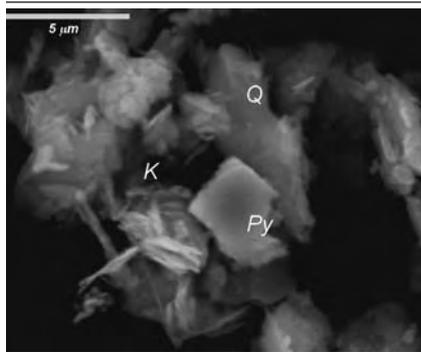


Fig. 3. Imagen SEM de la muestra de suelo donde se observa un cristal de pirita (Py) rodeado por láminas de caolinita (K) y cuarzo (Q)

Su composición mineralógica está dominada por filossilicatos de la arcilla (50-55%), concretamente illita y caolinita, y menores proporciones de cuarzo (25-30%), calcita (5-10%), feldespatos (5-10%) y yeso (<5%). Además, al SEM se han reconocido algunos cristales diseminados de sulfuros metálicos como galeña, y pirita en forma de cristales cúbicos (Figura 3) con signos de oxidación o totalmente pseudomorfizados por hematites. Así mismo, se han observado abundantes agregados de oxi-hidróxidos de hierro, y otros minerales accesorios como zircón, rutilo, casiterita, apatito, barita, ilménita y monacita.

La composición química está formada esencialmente por sílice (55,9%), alúmina (11,2%) y óxidos de hierro (7,1%), entre otros óxidos de elementos mayoritarios (4,1% de CaO ; 2,6% de K_2O ; 1,0% de MgO ; 1,0% de P_2O_5 ; 0,8% de Na_2O ; 0,5% de TiO_2 ; 0,1% de MnO ; y 0,1% de SO_3), lo cual refleja claramente la mineralogía dominante. Estas proporciones son semejantes a las descritas para suelos del entorno de Tharsis por López et al., (2008) y Chopin & Alloway, (2007)

Concentraciones totales y fraccionamiento de elementos pesados

Las concentraciones totales de los elementos pesados, obtenidas a partir del sumatorio de las concentraciones extraídas en cada paso del procedimiento secuencial, se muestran en la Tabla 2, junto con los valores del fondo geoquímico regional de los suelos de la Zona Sur-Portuguesa (Galán et al. 2008).

Elemento	Concentración total (ppm)	Valores de fondo (ppm)
As	687	25
Cd	0.8	—
Co	21	19
Cr	47	95
Cu	625	32
Ni	21	35
Pb	2128	38
Zn	589	76

Tabla 2. Concentraciones totales de elementos pesados en el suelo estudiado en comparación con la mediana de los suelos regionales (valor de fondo)

Según esto, el suelo estudiado presenta concentraciones anómalas de elementos antropogénicos relacionados con la minería de la pirita. En particular, la concentración total de Pb excede 56 veces el valor de fondo regional. Otros elementos pesados que también superan considerablemente sus respectivos valores de referencia son: As (28 veces), Cu (20) y Zn (8). En cambio, las concentraciones totales de Co, Ni y Cr se encuentran dentro del fondo regional, lo cual sugiere que el origen de

estos metales es geogénico. Estos resultados son similares a los que previamente han obtenido Fernández-Caliani et al., (2005), Barba et al., (2007), González et al., (2007) y López et al., (2008) en suelos agrícolas de la Faja Pirítica.

Ahora bien, los elementos analizados se encuentran repartidos desigualmente entre las distintas fracciones geoquímicas del suelo (Figura 4). A continuación se describen los resultados obtenidos en cada una de las fracciones.

(21%) se encuentran en esta fracción lábil, ya sea asociados a los carbonatos o alojados en las posiciones de cambio de los filosilicatos.

c) *Fracción ligada a oxi-hidróxidos de Fe(III)*

Los elementos que preferentemente se concentran en esta fracción son Co (62%), Cu (56%) y As (50%), si bien el tratamiento con oxalato amónico también logra extraer contenidos variables del resto de los metales analizados. Estos resultados reflejan, por tanto,

del Fe, que se encuentra repartido entre esta fracción y la anterior, los elementos que muestran mayor afinidad por estos componentes del suelo son: As (24%), Ni (22%), Cr (20%) y Pb (18%).

e) *Fracción ligada a materia orgánica y sulfuros secundarios*

Esta fracción incluye a los metales liberados por procesos de oxidación de la materia orgánica y ciertos sulfuros secundarios de Cu, en caso de que estuvieran presentes, como calcosina, covellina y digenita (Dold, 2003). Los sulfuros primarios identificados en la muestra de suelo original, como pirita y galena, sólo se disuelven parcialmente en este paso, como ya observaron Maskall & Thornton (1998), Galán et al., (2003), entre otros. En consecuencia, los porcentajes de los elementos pesados extraídos son muy discretos, excepto en el caso del Cu (12%), Ni (7%) y Pb (7%).

f) *Fracción ligada a sulfuros primarios*

La combinación de reactivos utilizados en este paso está documentada como la más efectiva para la extracción de pirita, calcopirita, galena y otros sulfuros primarios, pero también puede atacar parcialmente a los silicatos (Dold, 2003). Las imágenes SEM-BSE de los sólidos residuales demuestran que los sulfuros metálicos identificados en la muestra original (galena y pirita) han desaparecido completamente con este tratamiento. El metal que contribuye más notablemente a esta fracción es el Pb (14%), como resultado de la disolución de los cristales de galena. La concentración de Fe registrada en el extracto por disolución de pirita es muy baja (4%) en comparación con las concentraciones extraídas con oxalato amónico por disolución de los óxidos de Fe (42%).

g) *Fracción residual*

Esta fracción se refiere a los elementos alojados a la estructura cristalina de los silicatos, y algunos óxidos resistentes, por lo cual su incorporación a la solución del suelo es improbable en condiciones ambientales normales. Por consiguiente, la disolución de los filosilicatos y, en menor medida de los feldespatos, explica que el Al sea el elemento analizado con mayor presencia en esta fracción. Los metales pesados que muestran cierto carácter litogénico son Co, Ni y sobre todo Cr, ya que una proporción significativa de la concentración total de este último elemento (52%) se acumula en la fracción residual.

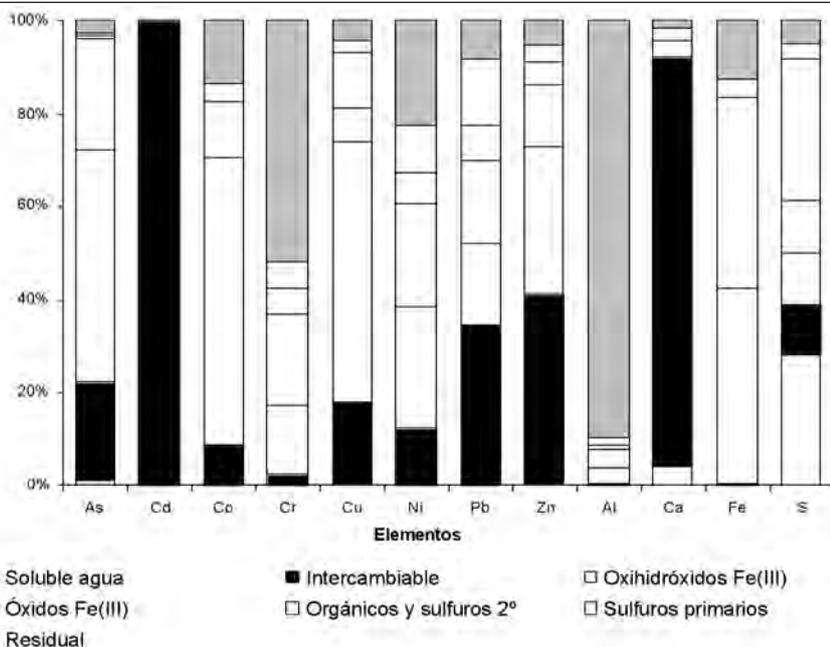


Tabla 2. Distribución de los elementos analizados en las distintas fracciones geoquímicas del suelo

a) *Fracción soluble en agua*

La proporción relativa de elementos pesados solubles en agua es prácticamente nula (<1%). En cambio, la solución de lavado contiene 600 ppm de S y 1100 ppm de Ca, probablemente debido a la disolución de yeso (Dold & Fontboté, 2002; Dold, 2003).

b) *Fracción intercambiable y ligada a carbonatos*

El tratamiento con acetato amónico no resultó efectivo para disolver totalmente los carbonatos, como demuestra la presencia de algunos cristales de calcita entre los sólidos residuales (Figura 5). La totalidad del Cd contenido en el suelo (0.8 ppm) fue extraído en este paso, lo cual es congruente con la conocida afinidad que suele mostrar este metal con los carbonatos (Kabata-Pendias, 2004). Así mismo, conviene destacar que una parte significativa de otros elementos pesados como Zn (41%), Pb (35%) y As

que los oxi-hidróxidos de hierro amorfo o de baja cristalinidad presentes en el suelo tienen capacidad para inmovilizar elementos contaminantes mediante mecanismos de adsorción específica (Hall et al., 1996).

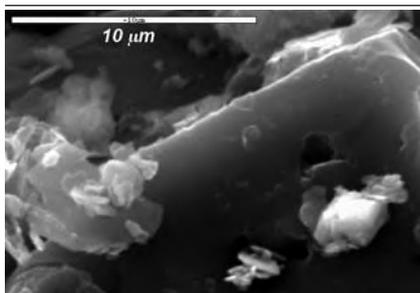


Fig 5. Imagen SEM de un cristal de calcita con evidencias de disolución incipiente después del ataque con acetato amónico

d) *Fracción ligada a óxidos de Fe(III)*

El tratamiento con oxalato amónico en caliente liberó cantidades variables de elementos pesados asociados a minerales férricos secundarios, como ferrihidrita, goethita, jarosita y hematites. Además

CONCLUSIONES

El suelo agrícola estudiado presenta unas características edáficas que aparentemente no reflejan los efectos del drenaje ácido de minas, gracias al laboreo y a las enmiendas orgánicas y alcalinas que practican los agricultores. Sin embargo, indicadores mineralógicos, como la presencia de yeso y abundantes oxihidróxidos de hierro, evidencian procesos de sulfurización relacionados con la disolución oxidativa de pirita. Además, existen sulfuros metálicos primarios que se han incorporado al suelo por deflación. En consecuencia, los suelos presentan elevadas concentraciones de Pb, As, Cu y Zn, que se encuentran entre uno y tres órdenes de magnitud por encima de los valores de fondo.

De acuerdo con la distribución de los elementos en las distintas fracciones geoquímicas del suelo, la secuencia de movilidad relativa es la siguiente: Cd >> Zn > Pb > Cu ≈ As > Ni > Co > Cr.

Por lo tanto, los resultados de este estudio sugieren que la contaminación de los suelos agrícolas con lixiviados ácidos de mina podría modificar sustancialmente sus condiciones físico-químicas, favoreciendo la liberación de los metales, principalmente Pb, Zn y Cd, que se concentran en las fracciones geoquímicas más lábiles (intercambiable y ligada a carbonatos).

El esquema de extracción secuencial de Dold (2003) resulta apropiado para los suelos de mina, ya que permite distinguir las concentraciones de elementos asociados a los oxihidróxidos de Fe (paso 3) y a los óxidos de Fe cristalinos (paso 4), y liberar los metales asociados a los sulfuros primarios (paso 6). Sin embargo, la disolución de la calcita no ha sido efectiva (paso 2), lo cual debe tomarse en consideración en caso de suelos enmendados con carbonatos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a D. Juan Gómez, propietario de la parcela agrícola estudiada, sus facilidades y colaboración en el muestreo, y al Dr. Emilio Romero, del Departamento de Ingeniería Minera de la Universidad de Huelva, por la cesión de la fotografía aérea de las minas de Tharsis.

REFERENCIAS

Barba, C., Sánchez, E., Fernández Caliani, J.C. (2007): Efectos del drenaje ácido de

minas sobre la composición química y mineralógica de suelos agrícolas: una aproximación experimental. En: "Tendencias Actuales de la Ciencia del Suelo". N. Bellinfante & A. Jordán, eds. Sevilla, 194-200.

Chopin, E.I.B. & Alloway, B.J. (2007): Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SW Spain. *Sci. Tot. Envir.*, 373, 488-500.

Dold, B. (2003): Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *J. Geochem. Explor.*, 80, 55-68.

Dold, B. & Fontboté, L. (2002): A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chem. Geol.*, 189, 135-163.

Fanfani, L., Zuddas, P., Chessa, A. (1997): Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *J. Geochem. Explor.*, 58, 241-248.

Fernández Caliani, J.C., González, I., Aparicio, P., Barba, C., Galán, E. (2005): Niveles de concentración de arsénico y metales pesados en los suelos del entorno de las minas abandonadas de la Faja Pirítica Ibérica. *Macla*, 3, 73-74.

Galán, E., 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.* doi:10.1016/j.gexplo.2008.01.001

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.

Gómez-Ariza, J.L., Giráldez, I., Sánchez-Rodas, D., Morales, E. (2000): Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Anal. Chim. Acta*, 414, 151-164.

González, I., López, M., García, J. (2007): Geoquímica y especiación química y mineralógica de suelos agrícolas afectados por escombreras de minas (Faja Pirítica Ibérica). En: "Tendencias Actuales de la Ciencia del Suelo". N. Bellinfante y A. Jordán, eds. Sevilla. 243-249.

Hall, G.E.M., Vaive, J.E., Beer, R., Hoashi, M. (1996): Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide

phase extraction. *J. Geochem. Explor.*, 56, 59-78.

Kabata-Pendias, A. (2004): Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue. *Geoderma*, 122, 143-149.

López, M., González, I., Romero, A. (2008): Trace elements contamination of agricultural soils affected by sulphide exploitation (Iberian Pyrite Belt, Sw Spain). *Envir. Geol.*, 54, 805-818.

Maskall, J.E. & Thornton, I. (1998): Chemical partitioning of heavy metals in soils, clays, and rocks at historical lead smelting sites. *Water Air Soil Pollut.*, 108, 391-409.

Salomons, W. (1995): Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *J. Geochem. Explor.*, 52, 5-23.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844-851.