

# CONTAMINACIÓN POR METALES EN SUELOS AGRÍCOLAS AFECTADOS POR LA ACTIVIDAD MINERA DE SULFUROS POLIMETÁLICOS (FAJA PIRÍTICA IBÉRICA)

I. GONZÁLEZ, M. LÓPEZ Y E. GALÁN

*Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. 41071 Sevilla.*

## INTRODUCCION Y OBJETIVOS

La explotación y el posterior abandono de la minería metálica en los últimos años en la Faja Pirítica Ibérica (su-roeste peninsular), ha generado distintos focos contaminantes y una gran pérdida de empleos. Esto último ha provocado la búsqueda de otras fuentes de ingresos, recurriendo a la agricultura como nueva base para el desarrollo social, y así se han promovido los cultivos intensivos de cítricos y frutales, que en otras ocasiones se extienden por las vegas aluviales próximas a los centros mineros, donde se desarrolla una agricultura tradicional de autosubsistencia. En ningún caso se ha tenido en cuenta, para este nuevo uso del suelo, el grado de contaminación y sus implicaciones en la salud. Por lo tanto, en áreas agrícolas cercanas a minas abandonadas es de enorme interés conocer el estado actual de los suelos donde se han implantado estos cultivos, y las fuentes y tipos de contaminantes derivados de la actividad minera, para programar su descontaminación, si fuera necesaria, o restringir su uso.

En este trabajo se estudian varios suelos agrícolas afectados por el entorno minero con la finalidad de conocer su contaminación real. Los objetivos concretos han sido: a) Determinar el contenido en elementos traza potencialmente tóxicos, su especiación química y mineralógica, y biodisponibilidad, y b) Valorar la calidad de los suelos y su idoneidad para uso agrícola.

## MATERIALES Y METODOS

Se han estudiado 15 perfiles de suelos agrícolas localizados en zonas de tradición minera, como: Tharsis, Sotiel, Peña del Hierro, Riotinto, Cueva de la Mora, Valdelamusa, Las Delgadas, Monte Sorromero y Embalse del Zumajo. En los suelos, se han realizado una caracterización química (elementos mayoritarios, minoritarios y traza) mediante análisis por activación neutrónica y espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (INAA, ICP-OES), y mineralógica (por difracción de rayos-X), mediante el método de polvo cristalino y agregado orientado con distintos tratamientos.

También se han determinado los principales factores que afectan al comportamiento (disponibilidad) de los elementos traza como: pH, textura, contenido y tipo de minerales de la arcilla, contenidos en carbonatos, y en óxidos de Fe, Al y Mn. No se ha evaluado el contenido en materia orgánica a pesar de que es una de los parámetros

a tener en cuenta debido a que la mayoría de los suelos estudiados son leptosoles. Para la especiación química (esquema de Tessier) y biodisponibilidad (EDTA y agua ácida), se eligieron las muestras que presentaban mayores anomalías en elementos traza, así como en óxidos de hierro y filosilicatos, con la finalidad de hacer una aproximación a la especiación químico-mineralógica.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los suelos tienen porcentajes de grava altos, que superan en algunos casos el 50 %, por lo que, carecen en general de capacidad de fijación de elementos traza. Solamente los correspondientes a la zona de Riotinto, ligeramente más arcillosos, podrían retener estos elementos. Los valores de pH están comprendidos entre 7,6 y 3,6; los más ácidos corresponden a las muestras tomadas en las inmediaciones de la mina Peña del Hierro. También destacan, por su acidez (con valores de pH inferiores a 5,5), las muestras M13 y M14 (Monte Sorromero) y la muestra M5 (mina de Tharsis).

Los **análisis químicos de elementos mayoritarios y minoritarios** presentan valores de sílice comprendidos entre 50 y 70%; de alúmina entre el 10 y 19 %, y de hierro entre el 5 y 13%. Otros óxidos como CaO, K<sub>2</sub>O, MgO, Na<sub>2</sub>O son inferiores al 5 %.. Es importante el contenido en hierro y manganeso de estos suelos, ya que los óxidos e hidróxidos de estos elementos, si están dispersos en la masa del suelo, pueden ser muy activos y tienen alta capacidad sorcitiva para algunos metales (Cu, Pb) y As.

Los **elementos traza** seleccionados para su estudio han sido As, Cr, Cd, Co, Ni, Cu, Pb y Zn, todos ellos incluidos en la lista de contaminantes prioritarios de la EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Los contenidos en As están comprendidos entre 19 y 1000 ppm. Los valores más altos aparecen en las muestras de Huerta Grande (994ppm) y Sotiel. Los contenidos en Pb oscilan entre 40 y 4900 ppm. Como ocurría con el As los valores más altos corresponden a las muestras de Huerta Grande (2650ppm) y Sotiel (4890 ppm). Respecto al Zn, los valores están comprendidos entre 95 y 900 ppm. Los valores más altos siguen dándose en las muestras de Huerta Grande y Sotiel. El Cu oscila entre 27 y 1160 ppm, con valores anómalos, además de las muestras de Huerta Grande y Sotiel, que presentan anomalías para todos los elementos analizados, en la zona de Las Delgadas. En la mayor parte de las muestras los valores en los elementos estudiados superan los valores de intervención defini-

dos para el percentil 95 para suelos de Andalucía y los del percentil 90 para el dominio geológico. ([http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/residuos/suelos\\_pel.html](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/residuos/suelos_pel.html))

El Cr, que en general no presenta valores demasiado altos, supera el valor del fondo regional en las muestras de Las Delgadas. El Cd, que es un elemento de elevada toxicidad, presenta valores por debajo del percentil 90 en todas las muestras. El Hg, otro elemento extremadamente tóxico, tiene valores por debajo del límite de detección de la técnica, excepto para las muestras de Huerta Grande y de Sotiel.

La **mineralogía de las muestras** está formada principalmente por cuarzo, filosilicatos y feldespatos. Los feldespatos son de tipo plagioclasas cálcicas, lo que explica los altos contenidos en Ca detectados por análisis químico en algunas muestras, a pesar de la ausencia de carbonatos. Hay que destacar también la presencia de hematites en las muestras de Cueva de la Mora, El Lomero, Huerta Grande, Riotinto y Monte Sorromero. Los altos valores de óxidos de hierro encontrados en algunas muestras, donde no se ha detectado la presencia de hematites, hace pensar en la existencia de geles de hierro amorfos. En cuanto a la fracción menor de 2µm hay que resaltar que las muestras se encuentran constituidas por illita y por caolinita y/o clorita en menor proporción. En algunas muestras de pizarras se han identificado interestratificados del tipo clorita-vermiculita (Peña del Hierro y Riotinto) y del tipo illita-esmectita (Las Delgadas).

Existen buenas correlaciones Cu-Pb-Zn-As ( $r > 0.80$ ), pero estos elementos no están asociados con los filosilicatos ni con los óxidos de hierro. Un comportamiento distinto se ha observado para Co-Cd, que en este caso están relacionados con el contenido en óxidos de hierro y aluminio, y el Cd en concreto con el porcentaje de esmectitas.

La **magnitud de las anomalías** se ha valorado tomando como base el factor de enriquecimiento (FE) del nivel superior de los suelos (Tabla 1), definido por la relación entre la concentración total y el valor del fondo geoquímico regional de cada uno de los elementos para el dominio geológico correspondiente, Zona Surportuguesa. Las muestras M4-M5-M6-M7, son las que presentan mayor grado de enriquecimiento para As, Cu, Pb y Zn especialmente la M5 y M7, las cuales superan casi incluso 200 veces el valor de fondo regional para Pb, y 50 para As. El resto de elementos traza aparece en niveles de concentración normales, exceptuando algunas muestras como M11 y M12, que presentan factores de enriquecimiento moderados en Cr, Cu, As y Pb.

Las altas concentraciones de elementos traza indican una apreciable contaminación antropogénica para estos suelos. En ocasiones, estos valores anómalos para As, Cu, Pb y Zn están directamente relacionados con el drenaje de escombreras, como ocurre en la mina de Tharsis (Huerta Grande).

Los resultados de **especiación química** indican que para el *Arsénico*, en las muestras donde se dan los valores más altos (M4, M5 y M7) se encuentra asociado a la fracción de óxidos de hierro y manganeso y el resto prácticamente se concentra en la fracción residual. Son por tanto muy discretas las cantidades unidas a las fracciones de mayor movilidad. *Cadmio* se presenta bastante repartido en las distintas fracciones extraídas, pero hay que destacar que en algunas muestras está presente en mayor proporción en la fracción intercambiable. Esto confirma el hecho de que este elemento esté asociado a esmectitas. *Cromo*, se distribuye únicamente en dos fracciones: óxidos de hierro y manganeso y en el residuo insoluble. La muestra M2 presenta muy baja concentración de este elemento en comparación con el resto de las muestras. *Cobre* se encuentra presente en todas las frac-

NOMBRE	SIGLA	FE As	FE Co	FE Cr	FE Cu	FE Ni	FE Pb	FE Zn
Cueva de la Mora	M1	6,76	1,35	1,59	7,23	1,33	7,04	3,98
Valdelamusa	M2	1,78	0,59	0,44	4,09	0,42	7,13	5,00
Lomero	M3	1,32	1,06	0,85	3,05	0,44	3,88	3,00
Tharsis 1	M4	26,12	2,41	1,33	9,00	1,13	52,92	11,70
Tharsis 2	M5	58,47	4,12	1,33	20,14	1,20	110,42	15,74
Sotiel 1	M6	21,24	1,53	1,77	29,45	1,56	58,75	6,25
Sotiel 2	M7	51,88	1,12	1,24	52,73	1,07	203,75	10,26
Peña Hierro 1	M8	2,27	1,06	1,49	4,55	1,18	2,08	2,09
Peña Hierro 2	M9	3,54	1,00	1,37	5,05	1,22	2,75	1,86
Riotinto 1	M10	4,63	1,65	1,41	9,64	0,58	7,25	2,58
Delgadas 1	M11	11,12	1,88	2,99	11,50	1,67	20,13	3,21
Delgadas 2	M12	5,69	1,88	2,96	9,86	1,62	9,08	3,61
Zumajo 1	M13	1,28	0,94	1,18	2,59	0,62	8,21	3,53
Zumajo 2	M14	1,11	2,00	2,41	1,23	0,31	1,71	1,67
Delgadas 3	M15	2,91	1,65	2,19	6,95	0,96	11,17	5,30

Tabla 1: Factor de enriquecimiento (FE) para las muestras estudiadas

ciones, pero en general asociado a la fracción de óxidos de hierro y manganeso. El *Niquel* aparece en todas las fracciones, excepto en la muestra M2 que sólo está asociado a la fracción unida a los óxidos de hierro y manganeso. *Plomo*, aparece esencialmente en las fracciones unidas a los óxidos de hierro y manganeso y en el residuo insoluble. *Zinc*, como en el caso del plomo, se encuentra esencialmente en la fracción unida a óxidos de hierro y manganeso. Una pequeña proporción puede aparecer en el residuo insoluble o en la fracción unida a la materia orgánica, dependiendo del tipo de muestra. En general los datos obtenidos permiten concluir que la mayoría de los elementos se encuentran en la fracción residual o están ligados a la fracción de óxidos de hierro y manganeso.

En las **extracciones con agua ácida** hay que destacar los altos valores para ciertos metales como el hierro, el manganeso y sobre todo el plomo que en algunas muestras alcanza valores de extracción del 40% (Muestra M7). El comportamiento del resto de los elementos, prescindiendo de los mencionados anteriormente, se ha representado en la figura 1. Se puede observar que el Cu presenta valores altos de disponibilidad en todas las mues-

tras, pero especialmente en M4, M5, M6 y M7, pudiendo llegar hasta el 40%. También es alto el valor obtenido para el As en estas muestras, posiblemente aquel que estaba asociado a los óxidos de hierro.

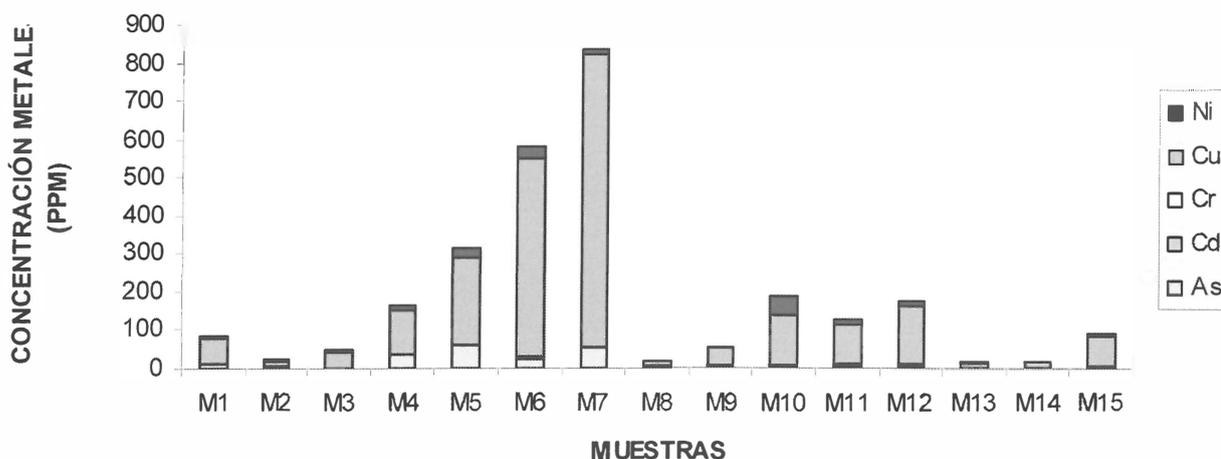
Las **extracciones efectuadas con EDTA**, para hierro, el manganeso y el plomo, son altas, también se encuentran disponibles en concentraciones elevadas el Cu y el As, sobre todo en las muestras M4, M5, M6 y M7. Hay que recordar que estas muestras eran las que poseían altas concentraciones en elementos traza, un tamaño de grano grueso, y con estos elementos asociados a la fracción de óxidos de hierro.

**CONCLUSIONES**

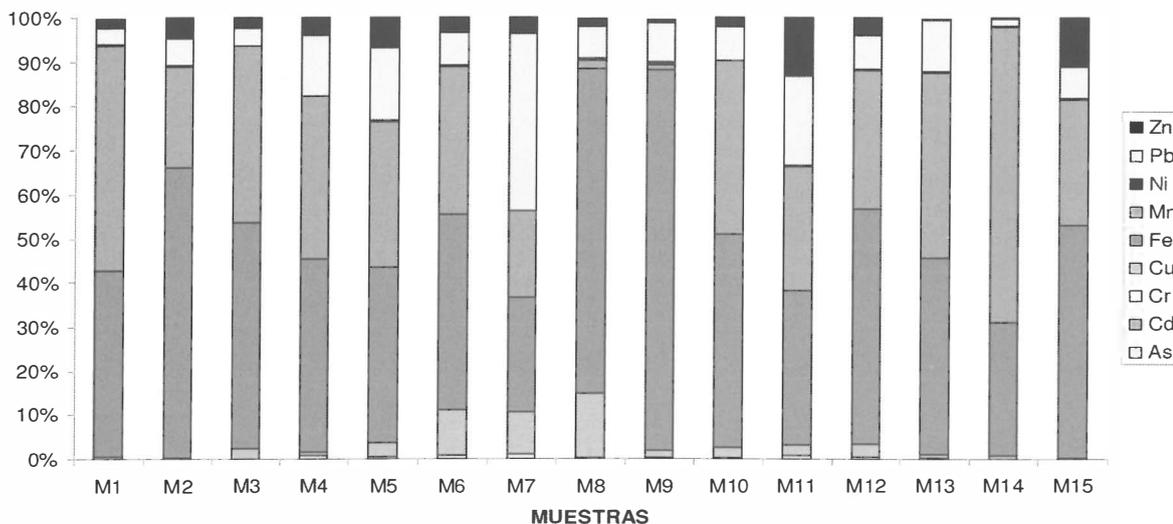
Las concentraciones totales de algunos de los elementos analizados superan ampliamente los valores considerados como normales en los suelos del mundo y en particular en suelos de Andalucía, e incluso los valores del nivel de intervención (percentil 95), por lo que se puede sugerir que tienen una alta contaminación antrópica.

Los niveles más elevados de As (994ppm), Cu (1160 ppm), Pb (4890 ppm) y Zn (897 ppm) se obtuvieron en los

**EXTRACCIONES CON AGUA ÁCIDA**



**EXTRACCIONES CON EDTA**



suelos agrícolas de pequeños huertos directamente relacionados con las escombreras de Tharsis y Sotiel.

La mayoría de los elementos se encuentran en la fracción residual o están ligados a la fracción de óxidos de hierro y manganeso. La secuencia de movilidad que se propone en función de los datos obtenidos es la siguiente: Fe > Mn > Pb > Zn > Cu > As. En las

condiciones físico-químicas actuales de los suelos se favorece la inmovilización de los elementos tóxicos analizados, aunque los niveles de concentración de estos contaminantes comportan un riesgo ambiental que debe ser valorado, y la idoneidad de los suelos para su uso agrícola es cuando menos discutible, sino desacertada