

Fraccionamiento de Fe y metales pesados en un depósito incontrolado de residuos mineros del paraje natural Estero Domingo Rubio (Huelva)

Fractionation of Fe and heavy metals in abandoned mine wastes at the Estero Domingo Rubio (Huelva)

Cinta Barba-Brioso ⁽¹⁾, Xose L. Otero ⁽²⁾, Juan Carlos Fernández-Caliani ⁽³⁾, Joaquín Delgado ⁽³⁾, Felipe Macías ⁽²⁾ y Emilio Galán ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Cristalografía Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. C/ Profesor García González s/n. 41072 Sevilla. cbarba@us.es; egalán@us.es.

⁽²⁾ Departamento de Edafología e Química Agrícola. Facultad de Biología. Universidad de Santiago de Compostela. 15782 Santiago de Compostela. xl.otero@usc.es; felipe.macias.vazquez@usc.es.

⁽³⁾ Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Avda. Tres de Marzo s/n. 21071 Huelva. caliani@uhu.es; joaquin.delgado@dgeo.uhu.es.

ABSTRACT

Two samples of mine wastes were selected from an abandoned deposit at the Natural Park Estero Domingo Rubio, in order to determine the fractionation and relative mobility of some heavy metals (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn). The chemical partitioning of elements was conducted by a six-step sequential extraction scheme developed for Fe-rich materials. The results showed high pseudototal concentrations of heavy metals (up to 3249 mgL⁻¹ Pb, 1670 mgL⁻¹ Zn and 625 mgL⁻¹ Cu). A large proportion of these potentially toxic metals are easily mobilisable at the present acidic and oxidant conditions, because most of them are bound to soluble and/or exchangeable phases (up to 84% Pb) and oxidisable phases (up to 91% Zn, 83% Cd and 71% Cu) of the wastes.

Key words: Saltmarsh, mine wastes, sequential extraction, metals, Fe phases.

Geogaceta, 48 (2010), 103-106
ISSN: 0213-683X

Fecha de recepción: 15 de febrero de 2010

Fecha de revisión: 21 de abril de 2010

Fecha de aceptación: 28 de mayo de 2010

Introducción

El estero Domingo Rubio es a un sistema típico de marismas salobres desarrolladas en torno a un canal mareal (Pendón *et al.*, 1998), y colonizado por vegetación halofítica con predominio de *Spartina densiflora*, *Arthrocnemum macrostachyum* y *Halimione portulacoides*. Está localizado en la margen izquierda del río Tinto, en su confluencia con el río Odiel, donde forman la Ría de Huelva.

El tramo superior del estero ha sido antrópicamente modificado hacia un sistema lagunar debido al represamiento de agua generado por la construcción de carreteras, y por lo tanto no está sujeto a la dinámica mareal. Los suelos de la marisma son fundamentalmente *Fluvisoles Tidalico-Sálico* mientras que en la zona lacustre predominan *Fluvisoles Gleycos* (WRB, 2007).

Este paraje natural y su entorno están sometidos a numerosos impactos ambientales de origen antrópico, derivados de las actividades industriales de un complejo petroquímico y del puerto

exterior de Huelva, las extracciones de varias canteras de áridos, la agricultura intensiva del fresón, la contaminación hidroquímica del estuario de Huelva y los residuos mineros, agrícolas y urbanos incontrolados (Barba-Brioso *et al.*, 2007; 2009).

En este trabajo se ha determinado el fraccionamiento de Fe y algunos elementos traza seleccionados (Cd, Cu, Ni, Pb y Zn) entre las distintas fracciones geoquímicas de los residuos mineros abandonados en el estero. El Fe es uno de los elementos más abundantes en es-



Fig. 1.- Imagen satélite del entorno del Estero Domingo Rubio.

Fig. 1.- Satellite image of Domingo Rubio tideland.

tos materiales y su especiación mineralógica juega un papel clave en el control de la movilidad y fraccionamiento geoquímico de los elementos traza (Jenne, 1968). El objetivo del trabajo fue evaluar la movilidad relativa de los elementos potencialmente tóxicos y sus implicaciones ambientales para el humedal.

Materiales y métodos

Se tomaron dos muestras de un depósito incontrolado de residuos mineros que ocupa un área aproximada de dos hectáreas junto al curso medio del canal mareal (Fig. 1). Estos residuos son de composición esencialmente pirítica, aunque se encuentran parcialmente oxidados en superficie, y en verano presentan abundantes eflorescencias de sales sulfatadas. Una muestra (RM1), de coloración ocre, fue tomada en la superficie directamente expuesta de los residuos, y la otra muestra (RM2), de tonos grises, es representativa del material menos alterado. Así mismo, se tomaron varias muestras de las costras salinas que cubren a los residuos.

Las muestras se secaron a temperatura ambiente, se desagregaron y se pasaron por un tamiz de 2 mm. Posteriormente se midieron el pH y el Eh en una suspensión acuosa (sólido-agua en relación 1:2,5) con instrumentos Crison previamente calibrados. El valor de Eh obtenido fue corregido añadiendo el potencial de un electrodo de calomelano de referencia (244 mV). Posteriormente, las muestras se mantuvieron congeladas (-18°C) hasta los correspondientes análisis. Sobre 1 gramo de muestra seca se aplicó, por triplicado, el esquema de extracción secuencial descrito por Ferreira *et al.*, (2007), enfocado al estudio del fraccionamiento de Fe (Tabla I).

Tras cada uno de los pasos, el extracto obtenido fue centrifugado a 10.000 rpm (4° C) durante 20 minutos. Posteriormente las muestras fueron lavadas con 20 mL de agua desionizada ultrapura. Después de la extracción de la fracción 5, las muestras fueron atacadas con HF 10 M para eliminar los silicatos y H₂SO₄ para suprimir el efecto de la materia orgánica.

El análisis químico de los extractos se llevó a cabo mediante espectrometría de absorción atómica, en un equipo Perkin-Elmer 1100B para el Fe, y en un espectrómetro Perkin-Elmer 4110 ZL con cámara de grafito, en el caso de los elementos traza.

FRACCIONES EXTRAÍDAS	REACTIVOS EMPLEADOS	PROCEDIMIENTO
F1- Fracción soluble/cambiable	Cloruro de magnesio 1M	30 ml, pH 7, agitación 30 min. RT
F2- Fracción asociada a carbonatos	Acetato sódico 1M	30 ml, pH 5, agitación 5h. RT
F3- Fracción asociada a oxihidróxidos de Fe, Mn de baja cristalinidad	Hidroxilamina 0.04M + ácido acético 25% (v/v)	30 ml, agitación 6h. 30°C
F4- Fracción asociada a oxihidróxidos de Fe, Mn	Hidroxilamina 0.04M + ácido acético 25% (v/v)	30 ml, agitación 6h. 96°C
F5- Fracción asociada a óxidos cristalinos de Fe (III)	Solución de Citrato sódico 0.25M/bicarbonato sódico 0.11M + ditionito sódico	20 ml, 3g ditionito agitación 30 min. 75°C
F6- Fracción de metales piríticos	Ácido nítrico concentrado	10 ml, agitación 2h.

Tabla I.- Descripción operativa del esquema de extracción secuencial aplicado a los residuos mineros estudiados.

Table I.- Operative description of the sequential extraction method used in this study.

Para estimar el grado de piritización del Fe (DOP) y los metales (DTMP) se aplicó la siguiente ecuación, propuesta por Huerta-Díaz y Morse (1990):

$$DOP = \left(\frac{\text{Fe-pirítico}}{\text{Fe-reactivo} + \text{Fe-pirítico}} \right) \times 100$$

$$DTMP = \left(\frac{\text{M-pirítico}}{\text{M-reactivo} + \text{M-pirítico}} \right) \times 100$$

donde *Fe/M-pirítico* corresponde a la proporción de metal extraído en la fracción asociada a piritita (F6), y *Fe/M-reactivo* al metal extraído en los cuatro primeros pasos.

Por otro lado, con la finalidad de caracterizar la composición mineralógica de las muestras, se realizó un estudio mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-5410) y difracción de rayos-X (Bruker D8-Advance).

Resultados y discusión

Los valores de pH muestran que los residuos piríticos presentan una reacción que oscila entre ácida en RM1 (pH: 4.4) e hiperácida (pH: 1.6) en RM2, mientras que el potencial redox en ambas muestras correspondió a condiciones óxicas (en torno a +600 mV). Estos resultados reflejan un ambiente superficial muy ácido y oxidante que favorece la disolución oxidativa de la piritita y la liberación de los metales pesados asociados.

Además de piritita, la composición mineralógica global de los residuos, formada por minerales secundarios, como productos de la oxidación de los sulfuros, entre los que abundan jarosita [KFe₃(SO₄)₂(OH)₆], yeso [CaSO₄] y

oxi-hidróxidos amorfos de Fe, acompañados de filosilicatos (illita, caolinita y vermiculita), cuarzo y feldspatos. Las costras superficiales presentan una composición dominada por ferro-copiapita [Fe²⁺Fe³⁺(SO₄)₆(OH)₂·20H₂O], con una distribución a modo de rosetas, además de yeso y jarosita (Fig. 2).

Las concentraciones pseudototales (suma de todas las concentraciones extraídas) de los elementos analizados en las muestras RM1 y RM2 fueron, respectivamente, 62.4 y 145 g L⁻¹ Fe, 642 y 3249 mg L⁻¹ Pb, 598 y 1670 mg L⁻¹ Zn, 611 y 625 mg L⁻¹ Cu, 7.9 y 11.5 mg L⁻¹ Ni, y 3.2 y 6.5 mg L⁻¹ Cd.

Para la mayoría de metales pesados (excepto Ni), estas concentraciones superan el percentil 95 de los valores de fondo de los suelos de la cuenca del Guadalquivir (CMA, 2004), a pesar de que no incluyen las concentraciones de metales residuales, integrados en la estructura de los silicatos.

Las concentraciones de Fe y metales pesados obtenidas en los diferentes extractos, expresadas en porcentaje con respecto a la concentración pseudototal, se muestran en la figura 3.

Estos resultados muestran que una fracción importante de los metales con concentraciones anómalas se encuentra en forma soluble o intercambiable, (hasta 30% de Pb y 27% de Cd en la muestra RM1; y 84% de Pb, y 23% de Cu en la muestra RM2). En esta fracción se extraen los metales precipitados en forma de sales sulfatadas solubles, que aparecen como costras eflorescentes durante periodos secos y se solubilizan durante periodos de lluvia. No obstante, la elevada proporción de Pb extraída en este paso podría deberse a la disolución parcial de

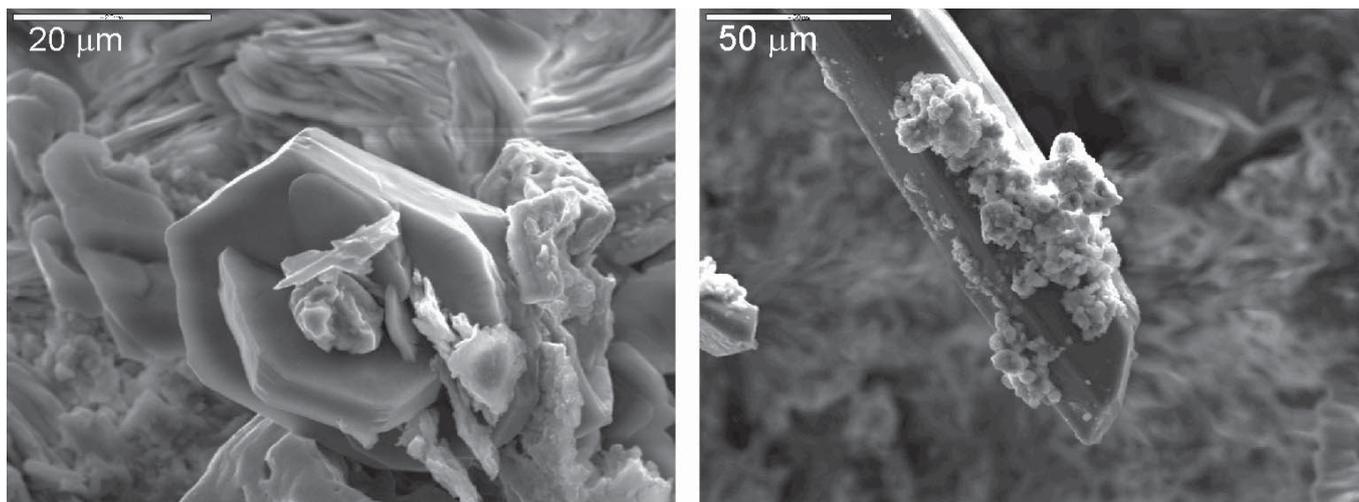


Fig. 2.- Imágenes SEM de las costras salinas formadas sobre los residuos mineros en periodos secos. a) crecimiento de cristales de copiapita en forma de rosetas. b) cristal de yeso sobre el que se han depositado cristales de jarosita.

Fig. 2.- SEM images of the salt crusts formed on the mine wastes during dry periods. a) Copiapite crystals grown as roses. b) Gypsum crystal on which jarosite crystals have deposited.

jarosita ya que generalmente este mineral contiene Pb en su estructura (Navarro *et al.*, 2004). La disolución de jarosita es geoquímicamente razonable en presencia de $MgCl_2$ (Ostergren *et al.*, 1999).

La fracción asociada a carbonatos sólo fue efectiva sobre los residuos más meteorizados (RM1), donde se extrajeron discretas proporciones en torno al 10% de Pb, Cd, Cu y Zn.

Las proporciones de elementos asociadas a los oxihidróxidos de Fe (F3+F4) fueron superiores en la muestra RM1 que en RM2, de acuerdo con la abundancia relativa de estas fases (33% Fe en RM1 frente a 6% en RM2). Junto al hierro, en la muestra RM1 se recuperaron proporciones significativas de Zn (13%), Cu (16%) y Pb (32%), reflejando una alta capacidad de adsorción de cationes metálicos por parte de los oxihidróxidos de hierro (Dold, 2003).

La suma de estas cuatro primeras fracciones representan los *metales reactivos*, es decir, aquellos que son susceptibles de ser incorporados en la formación de minerales piríticos (Otero y Macías; 2003)

Los metales extraídos de la quinta fracción corresponden a aquellos que conforman la estructura de los óxidos cristalinos de Fe, así como a los adsorbidos específicamente en su superficie cristalina. Las proporciones obtenidas fueron, al igual que en el caso de oxihidróxidos, superiores en la muestra alterada, con valores (respectivamente en RM1 y RM2) de 45 y 17% de Fe, 14 y 3% de Zn, 4 y 1% de Pb, 6 y 4% de Cd y 3 y 2% de Cu.

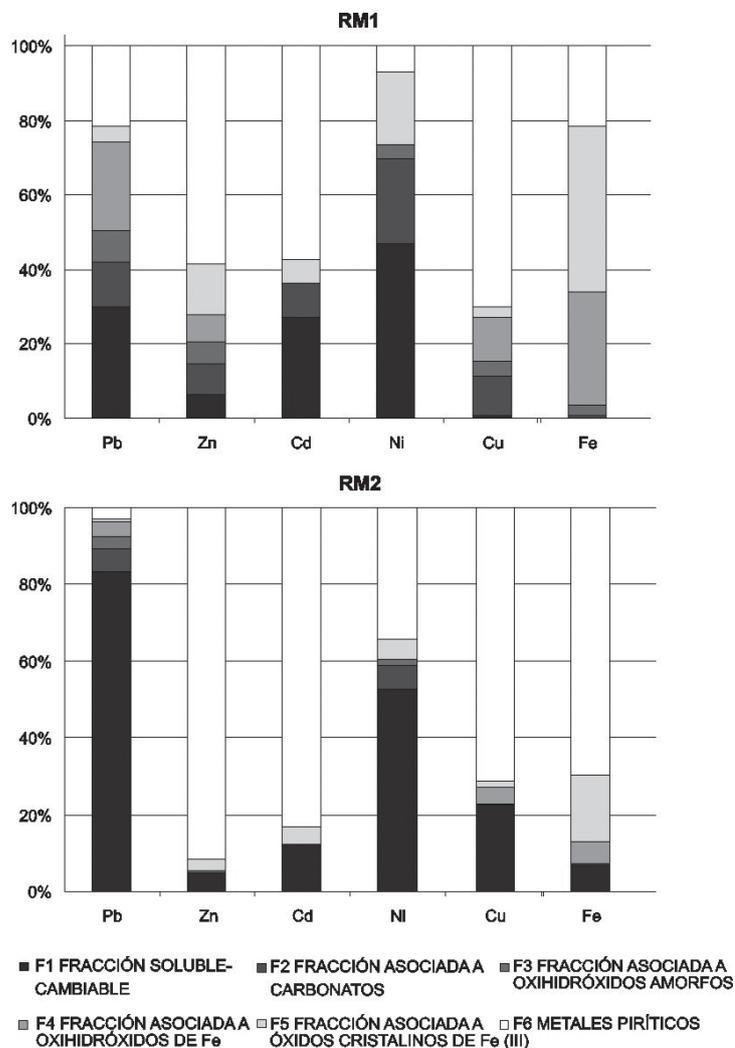


Fig. 3.- Fraccionamiento geoquímico de metales pesados en los residuos mineros del Estero Domingo Rubio.

Fig. 3.- Geochemical partitioning of heavy metals of the mine wastes at Domingo Rubio tideland.

La última etapa de la extracción secuencial representa la fracción de elementos extraídos por la disolución de piritita (F6). A esta fracción se asocian preferentemente los elementos traza en los residuos. Así, además de un 21% de Fe en RM1 y 69% en RM2, se obtuvieron proporciones de 70% y 71% de Cu, 58 y 91% de Zn, 58 y 83% de Cd, y 21 y 3% de Pb, respectivamente en RM1 y RM2. Estos resultados son coherentes con las concentraciones superiores de sulfuros metálicos de la muestra menos meteorizada, y su mayor contenido en elementos traza, especialmente Cu, Zn y Cd. Estas altas proporciones de metales pesados asociados a sulfuros oxidables reflejan la gran capacidad de los residuos mineros de liberar prolongadamente acidez y contaminantes a las aguas que se incorporan al curso del estero, contribuyendo a su contaminación.

Con respecto al *grado de piritización*, la muestra RM2 (con mayor proporción de sulfuros) registró un DOP de 84%, mientras la RM1 sólo un 39%. Los DTMP en RM1 y RM2 de Ni (9 y 36%) y Pb (23 y 3%) fueron inferiores a los presentados por Cu (72 y 73%), Zn (68 y 94%) y Cd (61 y 87%), lo que confirma la relación de estos metales con la fase piritítica.

Conclusiones

El depósito de residuos mineros incontrolados presenta concentraciones muy elevadas de metales pesados potencialmente movilizables. Una fracción considerable de estos elementos se encuentra en formas muy lábiles, especialmente el Pb, y por consiguiente su lixiviación constituye un importante foco de contaminación para las aguas y suelos del estero.

Por otra parte, las condiciones físico-químicas del depósito (extremadamente ácidas y oxidantes) contribuyen a la oxidación de los sulfuros piritíticos, y en consecuencia deben ser considerados como una fuente potencial de liberación de metales pesados en forma soluble al medio.

Agradecimientos

Este trabajo está enmarcado dentro del Proyecto de Excelencia RNM523 «Aproximación multidisciplinar para el estudio de la contaminación y sus efectos en organismos. Aplicación al estero Domingo Rubio (Parque Natural de las Marismas del Odiel)» financiado por la Junta de Andalucía.

Referencias

Barba-Brioso, C., Fernández-Caliani, J.C., Miras, A. y Galán, E. (2007). *Ma-*

cla 7, 60.

- Barba-Brioso, C., Fernández-Caliani, J.C., Miras, A. y Galán, E. (2009). *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 73, 13S, 85A.
- Consejería de Medio Ambiente (CMA), Junta de Andalucía. (2004). *Estudio de elementos traza en suelos de Andalucía*.
- Dold, B. (2003). *J. Geochem. Explor.*, 80, 55-68.
- Ferreira, T.O., Vidal-Torrado, P., Otero, X.L. y Macías, F. (2007). *Catena*, 70, 79-91.
- Huerta-Díaz, M.A. y Morse, J.W. (1990). *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 29, 119-144.
- Jenne, E.A. (1968). *Adv. Chem. Ser.*, 73, 337-387.
- Navarro, A., Collado, D., Carbonell, M. y Sánchez, J.A. (2004). *Environ. Geochem. Health*, 26, 383-393.
- Ostergren, J.D., Brown Jr., G.E., Parks, G.A. y Tingle, T.N. (1999). *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1627-1636.
- Otero, X.L. y Macías, F., (2003). *Biogeochemistry*, 62, 59-86.
- Pendón, J.G., Morales, J.A., Borrego, J., Jiménez, I. y López, M. (1998). *Marine Geology*, 147, 43-62.
- WRB (2007). *Base Referencial Mundial del Recurso Suelo*. Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos No. 103. FAO, Roma.