

EFFECTO DEL ENCALADO EN SUELOS CONTAMINADOS POR LODOS PIRÍTICOS

F. MARTÍN¹, M. SIMÓN², I. GARCÍA², P. BOUZA³, C. DORRONSORO¹, J. AGUILAR¹

¹Departamento de Edafología y Química Agrícola, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Granada.

²Departamento de Edafología y Química Agrícola, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Almería, Almería.

³CONICET. Centro Nacional Patagónico. Puerto Madryn. Argentina. e-mail: fmartin@ugr.es

Abstract. To analyse the effect of calcium carbonate on the soil pollution caused by the oxidation of pyrite tailings, we added 10 different quantities of CaCO₃ (between 1% and 25%) to a non-carbonated soil. In each case, for each 10 g of soil, we added 100 cm³ of a contaminated solution from the tailings oxidized with H₂O₂. The liming raised the soil pH, favouring the precipitation of the dissolved elements in the contaminating solution. At soil pH<2.6, Fe precipitated as sulphates and hydroxysulphates (molar ratio Fe/S<2), adsorbing As; however, neither Cu nor Zn precipitated. At pH=2.6-6.0, the hydroxysulphates were far richer in Fe (molar ratio=2-6), and Cu and also Zn precipitated. At pH=6, As and Cu precipitated almost completely, and Zn roughly 85%. At pH>6, in addition to Fe hydroxysulphates, Fe hydroxides also precipitated (the Fe/S molar ratio reaching 14 at pH 6.5), and Zn adsorption rose to 95%. Consequently, a rise in soil pH to 6.5 would ensure the precipitation of Cu, As and Zn, thereby preventing the spread of these contaminants to the groundwater and surrounding ecosystems.

Key words: Pyrite tailings, liming, heavy metals, adsorption.

Resumen. Para analizar el efecto que tiene el carbonato cálcico en la contaminación de los suelos por oxidación de lodos piríticos, adicionamos diferentes cantidades de CaCO₃ (entre 1% y 25%) a un suelo no carbonatado. A 10 g de cada una de las muestras le añadimos 100 cm³ de una solución contaminante procedente de la oxidación de lodos piríticos con H₂O₂. El encalado elevó el pH del suelo, favoreciendo la precipitación de los elementos disueltos. Cuando el pH<2,6 el Fe precipitó en forma de sulfatos e hidroxisulfatos (razón molar Fe/S < 2), adsorbiendo As; no obstante, ni Cu ni Zn precipitaron. Cuando el pH se sitúa entre 2,6 y 6,0 precipitaron hidroxisulfatos mucho más ricos en hierro (razón molar=2-6) y, además del As, también precipitó el Cu y el Zn; así, a pH=6 As y Cu precipitaron completamente y el Zn casi completamente (85%). A pH>6,0, además de los hidroxisulfatos de hierro, precipitaron también hidróxidos de hierro (la razón molar Fe/S llega a 14 a pH 6,5) y el Zn precipitado se elevó hasta el 95%. Por tanto, un pH del suelo en torno a 6,5 sería suficiente para asegurarse la precipitación de los distintos contaminantes y evitar la extensión de la contaminación a las capas freáticas o a otros ecosistemas próximos.

Palabras clave: Lodos piríticos, encalado, metales pesados, adsorción.

INTRODUCCIÓN

La oxidación de lodos piríticos es un complejo proceso biogeoquímico que envuelve reacciones de hidratación, hidrólisis y oxidación, causantes de la transformación de los sulfuros en sulfatos, fuerte acidificación del medio y solubilización de elementos contaminantes (Singer y Stumm, 1970; Förstner y Wittmann, 1983; Nordstrom, 1982). Una de las acciones de remediación más extendidas para neutralizar la acidez e inmovilizar los elementos contaminantes es el encalado (Palmer, 1978). En general, la acidez potencial producida por la oxidación de 1 g de piritita es neutralizada aproximadamente por 3 g de CaCO_3 ; no obstante, las partículas de CaCO_3 se suelen rodear de yeso y óxidos de Fe y Al, quedando aisladas de la solución que las rodea y volviéndose inactivas (Gil Sotres *et al.*, 1989, Al *et al.*, 2000, Catalan *et al.*, 2002). El accidente de la mina de Aznalcóllar del 25 de abril de 1998, vertió unos $6 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ de aguas y lodos tóxicos que acidificaron y contaminaron los suelos, afectando de forma especialmente grave a los suelos descarbonatados del sector norte. El objetivo de este trabajo es contribuir al conocimiento del efecto del CaCO_3 en el comportamiento de las soluciones ácidas y altamente contaminadas que se forman en este tipo de vertidos. Para ello, a uno de los suelos descarbonatados del sector norte le adicionamos cantidades crecientes de CaCO_3 y, las muestras resultantes, las pusimos en contacto con la solución obtenida de la oxidación forzada del lodo vertido en el accidente.

MATERIAL Y MÉTODOS

La solución contaminante se preparó poniendo en contacto 50 g de lodo pirítico procedente del vertido de Aznalcóllar con 1000 cm^3 de H_2O_2 al 33%, manteniéndolos en contacto durante 3 días y decantando la solución posteriormente. El suelo descarbona-

tado seleccionado se localiza en Soberbina (SB) y presenta una textura franco arenosa, bajo contenido en carbono orgánico (0,30 %), elevado grado de saturación (95%) y pH neutro. A este suelo se le añadieron distintas cantidades de CaCO_3 (reactivo Merck) hasta conseguir un total de 11 muestras de suelo con un contenido en carbonato entre 0 y 25%. Las diferentes muestras de suelo fueron etiquetadas con las siglas SB y un número que indica el % de CaCO_3 añadido a la muestra. A 10 g de cada una de estas muestras se le añadieron 100 cm^3 de la solución contaminante, agitando el extracto durante 72 horas (Alonso *et al.*, 1997). Posteriormente se midió el pH y se centrifugó a 3000 rpm durante 10 minutos, separando la fracción sólida y líquida. En la solución contaminante y en la fracción líquida de cada extracto se midió el contenido en Fe por absorción atómica en un equipo Perkin Elmer 305B, los sulfatos por cromatografía iónica en un equipo Dionex DXC-120, y los elementos trazas mediante ICP-MS en un espectrómetro PE Sciex Elan-5000A. La cantidad de los elementos precipitados en cada muestra de suelo se estimó por diferencia de concentración en la solución contaminante y en la fracción líquida de cada extracto. Finalmente, en la fracción sólida de los extractos se determinó el contenido en yeso (Bower y Huss, 1948) y carbonatos (Barahona, 1984), y se estimó la cantidad soluble de cada elemento traza a partir de extractos fracción sólida:agua 1:10 (Norma DIN 38 414-4), midiendo su concentración por ICP-MS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Solución contaminante y pH de los extractos

La solución contaminante obtenida fue hiperácida y con alto contenido en sulfatos, hierro, cobre, zinc y arsénico (Tabla 1). Al entrar en contacto esta solución con el suelo, el pH de los extractos se incrementó debido a

TABLA 1. pH y composición elemental de la solución contaminante (mg dm⁻³).

pH	SO ₄ ²⁻	Fe	Cu	Zn	As
1,65	5472	2663	49,0	246,6	61,4

la neutralización parcial de los H⁺ (Fig. 1). Aproximadamente, 1 kg de suelo descarbonatado neutralizó 0,104 moles de H⁺; neutralización que fue incrementándose al aumentar el contenido en CaCO₃ del suelo, aunque con algunas particularidades. Así, en los suelos con un contenido inicial en CaCO₃ < 4%, éste se meteorizó totalmente, desapareciendo de los extractos y el pH se mantuvo por debajo de 3; mientras que para contenidos entre el 4 y 12%, tanto el %CaCO₃ residual como el pH

se incrementan progresivamente hasta 6,5. En suelos con un contenido inicial en carbonatos superior al 12%, el %CaCO₃ residual es > 10% y el pH tiende a mantenerse constante en torno a 6,5. Dado que el pH de una solución en equilibrio con CaCO₃ oscila entre 7,1 y 8,3 (según que la solución esté saturada de CO₂ o que mantenga una presión de CO₂ similar a la de la atmósfera, respectivamente), el que el pH de los extractos sea inferior a 7 parece indicar que, de acuerdo con Gil Sotres *et al.* (1989), el carbonato llega a aislarse de la fase líquida que le rodea y termina por no reaccionar con ella; de forma que el pH del extracto se aproxima al del equilibrio:



que se sitúa en torno a 6.4.

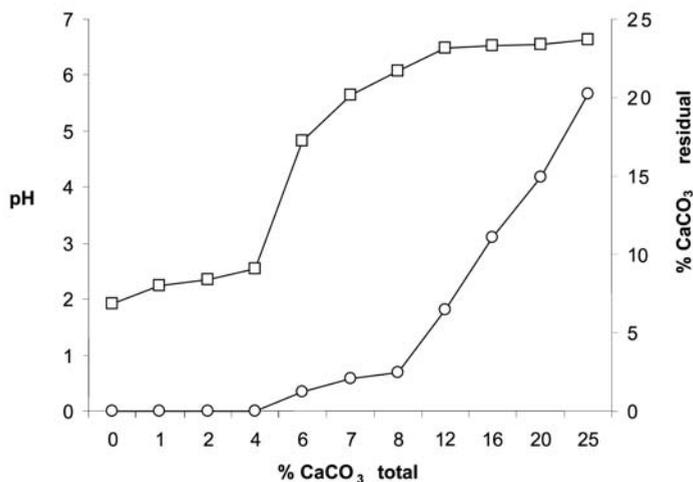


FIGURA 1. pH (-□-) y %CaCO₃ residual (-○-) de los extractos en función de su contenido inicial en CaCO₃.

Precipitación de los elementos disueltos en la solución contaminante

Conforme se incrementa el pH de los extractos, los elementos disueltos en la fase

líquida tienden a precipitar, aunque de forma diferente en función del elemento. Así el Cu y Zn (Fig. 2) permanecen solubles a pH < 3, incrementando bruscamente su precipitación

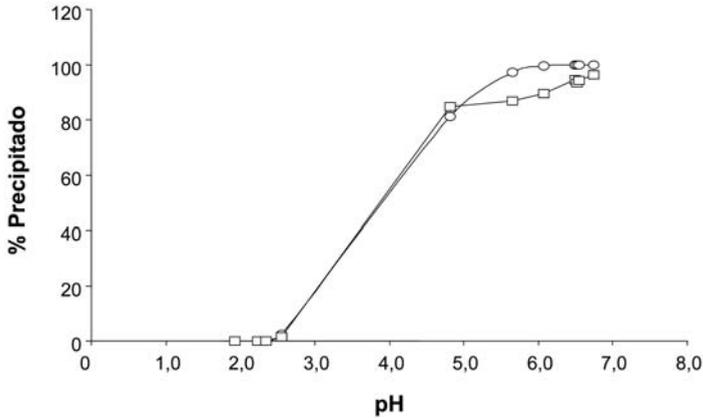


FIGURA 2. Porcentaje de Cu (○) y Zn (□) precipitados en función del pH.

hasta el 80% del total entre pH 3 y 5. A partir de pH 5 el comportamiento de ambos elementos difiere ligeramente. El Cu sigue incrementando su precipitación, de forma que a $\text{pH} > 5,5$ prácticamente todo él se encuentra precipitado; mientras que el Zn mantiene una precipitación en torno al 85% hasta un $\text{pH} = 6$ y se estabiliza en torno al 95% a $\text{pH} = 6,5$. Por tanto, el encalado de los suelos hasta alcanzar

un $\text{pH} = 6,5$ llegaría a precipitar el 100% del Cu disuelto y el 95% del Zn.

Por su parte, As y Fe presentan un comportamiento muy similar entre sí, pero diferente al del Cu y Zn. Así, la cantidad precipitada de cada uno de estos elementos se incrementa rápidamente al aumentar el pH del extracto (Fig. 3), hasta el punto que el As precipita casi totalmente a $\text{pH} 2,6$ (>99,5%);

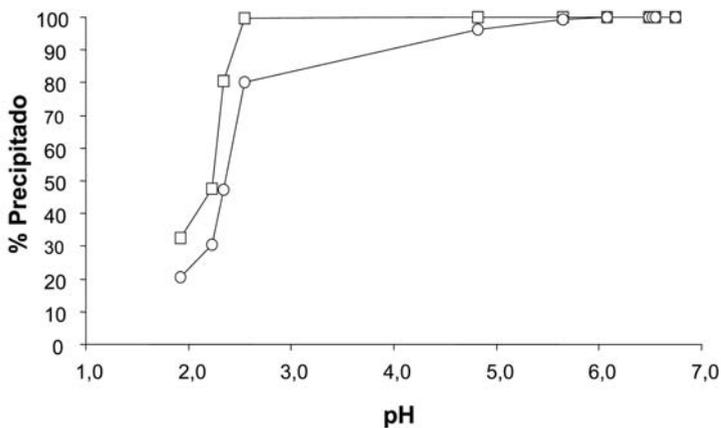


FIGURA 3. Porcentaje de As (□) y Fe (○) precipitados en función del pH.

mientras que el Fe precipitado se sitúa en torno al 80% del total a pH 2,6 y llega a precipitar casi totalmente (>99%) a pH>5,5. De hecho, hasta pH 2,6 las cantidades precipitadas en mg kg⁻¹ de ambos elementos están estrechamente relacionadas a través de la ecuación logarítmica:

$$As = 319 \ln Fe - 2554 \quad r^2 = 0,978$$

Finalmente, el SO₄²⁻ disuelto en la solución contaminante tiende a precipitar rápidamente al aumentar el pH del extracto (Fig. 4), llegando a precipitar el 80% a pH 2,6. Este

porcentaje precipitado se mantiene constante hasta un pH en torno a 5, a partir del cual la precipitación se reduce ligeramente y se sitúa en el 70%. Esta precipitación ocurrió principalmente en forma de yeso (determinado en la fracción sólida de los extractos) y, presumiblemente, en forma de hidroxisulfatos (estimados por la diferencia entre el total de SO₄²⁻ precipitado y el precipitado como yeso). A pH<2,5 predominó el SO₄²⁻ precipitado como hidroxisulfato, llegando a representar algo más del 50% del presente en la solución contaminante; mientras que el precipitado en forma de yeso fue inferior al 20%.

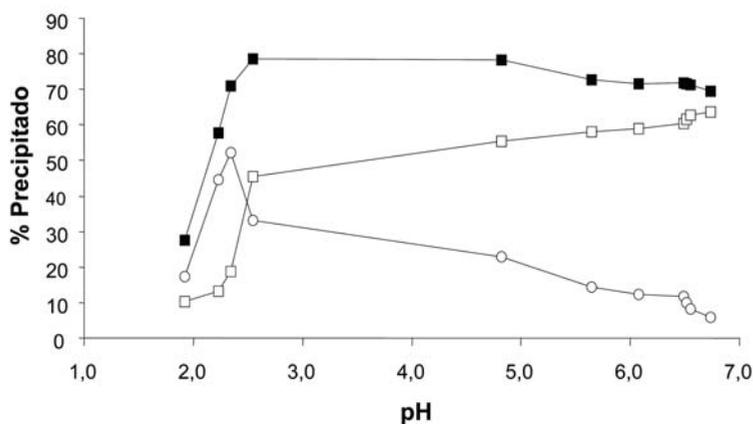


FIGURA 4. Porcentaje de sulfatos totales (■), yeso (□) y Fe-hidroxisulfatos (○) precipitados.

Por el contrario, al incrementarse el pH del extracto, o lo que es lo mismo, el contenido en CaCO₃ del suelo, se invierte la tendencia, y así, a pH=5, el SO₄²⁻ precipitado como yeso se eleva al 50% y el hidroxisulfato se reduce al 20%.

Dado el elevado contenido en Fe de la solución contaminante, los hidroxisulfatos debieron de precipitar en forma de Fe-hidroxisulfatos tales como jarosita o schwertmanita. Si establecemos la razón molar entre las

cantidades de hierro y sulfatos precipitados en cada extracto (Fe/SO₄) y la relacionamos con el pH (Fig. 5), se aprecia que a pH<3 dicha razón molar es inferior a 2, indicando que se pueden formar hidroxisulfatos como copiapita o jarosita (razones molares de 0,8 y 1,5 respectivamente), o incluso sulfatos ferrosos hidratados de la familia de la melanterita (razón molar = 1). A pH entre 3 y 6, la razón molar oscila entre 2 y 8, lo que indica la precipitación de hidroxisulfatos más ricos

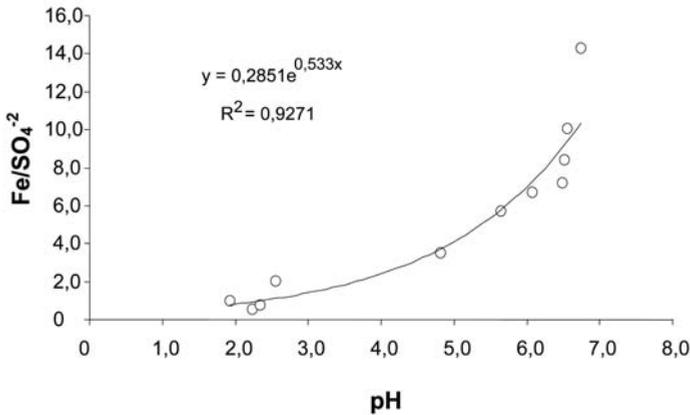


FIGURA 5. Razón molar Fe/SO₄ de los hidroxisulfatos precipitados en función del pH.

en Fe como schwertmannita (razón molar entre 4,6 y 8,0); mientras que a pH 6,7 la razón molar se eleva a 14, indicando la precipitación de hidróxidos de hierro como ferrihidrita.

CONCLUSIONES

La elevación del pH de suelos acidificados y contaminados por vertidos de lodos piríticos como consecuencia del encalado, provoca una rápida precipitación del Fe y S disueltos. En el intervalo de pH 2 - 2,6 se forman minerales con baja razón molar Fe/S con los que coprecipitan elevadas cantidades de As, llegando a desaparecer este elemento de la fase líquida; mientras que el Cu y Zn permanecen solubles. A pH entre 2,6 y 6,0 precipitan hidroxisulfatos muchos más ricos en hierro y, además del As, también precipitan importantes cantidades de Cu y Zn; así, a pH=6 casi el 100% de As y Cu y el 85% del Zn son insolubles. A pH > 6 empiezan a precipitar hidróxidos de hierro, al tiempo que la precipitación del Zn asciende hasta el 95%.

REFERENCIAS

- Al, T.A., Martin, C.J., Blowes, D.W. (2000): Carbonate-mineral/water interaction in sulfide-rich mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 3933-3948.
- Alonso, E., Pérez, L., Moreno A.M., González, J. (1997): Retención de Zn, Cd, Pb y Cu en suelos después del proceso de adsorción-desorción. *Boletín Soc. Esp. Ciencia Suelo*, vol: 3-1, 65-73.
- Barahona, E. *et al.* (1984): Determinación de carbonatos totales y caliza activa (Grupo de Trabajo de Normalización de Métodos Analíticos). *I Congreso de la Ciencia del Suelo*, Madrid, 1, 53-67.
- Bower, C.A. y Huss, R.B. (1948): Rapid conductometric method for estimating gypsum in soil. *Soil Sci.* 66, 199-204.
- Catalan, L.J.J., Buset, K.C., Yin G. (2002): Reactivity of Oxidized Sulfidic Mine Tailings during Lime Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2766-2771.
- Förstner, U. y Wittmann, G.T.W. (1983): Metal pollution in the aquatic environment. Ed. Springer-Verlag, Berlin, 489 p.

- Gil Sotres, F., Leirós, M.C., González, M.V., Seoane, S., Codesio, C., Guitián, F. (1989): Recuperación de las escombreras de minas de lignito en Galicia. 2. Influencia del encalado sobre las formas de acidez. *Anal. Edafol. Agrobiol.* 48, 101-122.
- Nordstrom, D.K. (1982): Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. En: *Acid sulfate weathering*. Soil Sci. Soc. of Amer., Ed. Kitrick J.A., Fanning D.S. and Hossner L.R. Madison, WI, 10, 37-56.
- Norma DIN 38 414-4. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge, determination of leachability by water (S 4). Deutsche Institut für Normung e.V. Berlín.
- Palmer, M.E. (1978): Acidity and nutrient availability in colliery spoil. En: *Environmental management of minerals wastes*. Ed. Goodman, G.T. and Chadwick, M.J. Kluwer Academic Publishers, 378 p.
- Singer, P.C. y Stumm, W. (1970): Acid mine drainage: The rate determining step. *Science*, 167, 1121-1123.

