

Riesgos derivados de la presencia de residuos mineros: Disponibilidad de metales en minas abandonadas

SEVILLA-PEREA, A.¹, FERNÁNDEZ-GÁLVEZ, J.¹, ROSSINI OLIVA, S.², MINGORANCE, M.D.¹

¹Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR), Profesor Albareda 1, 18008 Granada (España), ana.sevilla@eez.csic.es

²Departamento de Biología Vegetal y Ecología, Universidad de Sevilla, Avda. Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla (España)

Resumen

La minería en Andalucía ha dado lugar a la creación de entornos, formados por sólidos de desecho, que forman lo que se conoce como tecnosoles y que pueden contener elementos potencialmente tóxicos para los recursos hídricos y biológicos; llegando incluso a suponer un riesgo para la salud. Los metales más abundantes en el entorno de Riotinto son Cd (1-50 mg kg⁻¹), Pb (80-52000 mg kg⁻¹) y Cu (20-2000 mg kg⁻¹) con una alta variabilidad espacial, en forma de parches. En el área de Alquife, el contenido de estos metales es menor (Cd, 1-11 mg kg⁻¹; Cu, 30-60 mg kg⁻¹; Pb, 6-12 mg kg⁻¹) y su distribución espacial es más homogénea. En este trabajo, se presenta una primera aproximación al riesgo de toxicidad de estos metales para organismo biológicos, especialmente las plantas, estimados a partir de la fracción extraíble con EDTA. Las características físico-químicas de los suelos, en especial el pH, ácido en Riotinto y ligeramente básico en Alquife, controlan la dinámica de las especies químicas en la fase sólida del suelo y, por tanto, su potencial movilidad. En Alquife, el metal más biodisponible es el Cd, mientras que los otros metales están disponibles en cantidades < 2% del total. En cambio, en Riotinto, la biodisponibilidad puede llegar a superar el 50% en algunos puntos, y la secuencia es Cu>Pb>Zn>Cd.

Palabras clave

Cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo, cinc, biodisponibilidad, contaminación, polución, suelos mineros

1. Introducción

Los metales pesados una vez que llegan al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías: pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la solución del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, complejación y precipitación; pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas; pueden pasar a la atmósfera por volatilización; y pueden movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

La fracción de metal presente en la solución del suelo, junto con otras formas como las adsorbidas en el complejo de cambio, las débilmente unidas a constituyentes inorgánicos y orgánicos representa la fracción biodisponible y es una medida de la peligrosidad inmediata, mientras que el contenido total de metal representa la peligrosidad potencial o futura. La biodisponibilidad del metal, por tanto, depende de la naturaleza del metal y de las características del suelo (BASTA et al., 2005). En suelos con pobre estructura y bajo contenido en materia orgánica, como los tecnosuelos, los

metales se encuentran poco retenidos en la fase sólida del suelo quedando accesibles para la absorción por las raíces de los cultivos y vegetación silvestre, y/o se pueden movilizar a los recursos hídricos superficiales y subterráneos. Algunas plantas, cultivadas en suelos contaminados, pueden absorber los metales en concentraciones proporcionales a su abundancia en los suelos, y especialmente en la solución del suelo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Como consecuencia de esto, GULSON *et al.* (1996) mencionan, que excesivas concentraciones de metales en el suelo puede afectar a la calidad de los alimentos, a la seguridad de la producción agrícola y a la salud del medio ambiente, ya que estos se mueven a través de la cadena trófica.

Por tanto, es de necesidad evaluar, tanto la disponibilidad de los metales en los suelos para las plantas que se desarrollan en ellos (biodisponibilidad), así como la movilidad de los mismos por la acción de factores exógenos, que pueden determinar su potencial efecto tóxico o perjudicial. Uno de los métodos más aceptado para la determinación de la fracción disponible de un metal son las extracciones con agentes químicos (PEIJNENBURG *et al.*, 2007). Dentro de ellos, la fracción de metal extraída con EDTA representa la reserva de metal potencialmente biodisponible y estima satisfactoriamente la fracción que puede causar efectos tóxicos sobre los posibles receptores de los metales.

2. Objetivos

Evaluar el nivel de contaminación de metales en los suelos de dos entornos mineros de características diferentes así como establecer el potencial riesgo de toxicidad de estos metales estimados a partir de la fracción extraíble con EDTA.

3. Metodología

El área minera de Riotinto (Faja Pirítica Ibérica, SO de España, Huelva) (Figura 1), ha sido objeto de una intensa actividad minera desde época de los Tartessos, alcanzándose su máximo apogeo a finales del siglo XIX. Esta zona minera ha sido declarada Bien de Interés cultural con la categoría de Sitio Histórico (Decreto 236/2005, de 25 de Octubre). Una explotación minera de tan dilatada historia ha generado millones de toneladas de escombros y residuos mineros, que han acidificado y enriquecido el suelo de la zona en algunos metales asociados a la explotación del cobre. Debido a la gran extensión del área afectada, se realizó un muestreo aleatorio en las escombreras situadas entre la mina de Riotinto y la mina de Peña de Hierro. Se muestrearon 12 puntos y en cada uno de ellos se tomaron 4 submuestras, separadas entre sí 50 m y distribuidas aleatoriamente en distintas direcciones. Las submuestras se tomaron de la capa superficial (0-20 cm) y se mezclaron adecuadamente para constituir la muestra compuesta representativa de cada punto.

El área minera de Alquife se localiza en la comarca del Marquesado del Zenete de la provincia de Granada (España) (Figura 1). Estos yacimientos mineros ya se conocían en la época romana pero fue en el siglo XIX cuando alcanzó su mayor producción. Hasta mediados del siglo XX la explotación fue subterránea y, posteriormente, se extrajo el mineral a cielo abierto. En la actualidad se está tramitando su inscripción en el Catálogo General del Patrimonio Histórico Andaluz como Bien de Interés Cultural. La acumulación de materiales de desecho debido a la explotación minera ha dado lugar a una escombrera con una superficie de aproximadamente 260 ha



y una altura que oscila entre los 80 y los 60 m, cuyo impacto ambiental es muy evidente. En este entorno se realizó un muestreo en rejilla donde los puntos de muestreo (12 puntos) están situados a intervalos regulares de 300 m. En cada punto se tomó una muestra compuesta de la capa superficial del suelo (0-15 cm) donde la primera submuestra se tomó en el centro de la cuadrícula de la red y las otras tres a 50 m de la primera, en distintas direcciones de forma aleatoria.

Una vez recogidas las muestras de suelo, se secaron al aire y se tamizaron para obtener la fracción de tierra fina (< 2mm). Una alícuota de muestra se molió en mortero de ágata (<50µm) para la determinación de metales. La caracterización físico-química de los suelos se llevó a cabo según los métodos implantados en el laboratorio, de acuerdo a las metodologías clásicas (Soil Conservation Service, 1972), y los resultados se muestran en la Tabla 1. Para la determinación del contenido pseudo-total de metales (Tabla 2), las muestras fueron digeridas con agua regia en un sistema de digestión asistida por microondas (Milestone, ML2000) y posterior análisis mediante ICP-OES (Thermo ICAP 6000). La fracción de metal biodisponible se estimó por extracción con EDTA a pH 7, de acuerdo al protocolo del BCR (Quevauviller et al, 1997).



Figura 1. Localización de los entornos mineros de Riotinto y Alquife

Los índices de contaminación (IC) se establecieron como el cociente entre el contenido de metal en los diferentes puntos y los niveles de referencia en suelos de Andalucía.

Tabla 1. Características generales de los suelos procedentes de los entornos mineros de Riotinto y Alquife

	Alquife					Riotinto				
	Arcilla %	pH	CE dS/m	MO %	CIC cmol _c /kg	Arcilla %	pH	CE dS/m	MO %	CIC cmol _c /kg
Max	17	8,5	0,147	0,39	3,0	38	4,98	0,495	9,0	20,0
Min	4	7,6	0,063	0,15	0,83	2	3,02	0,035	0,8	5,0
Media	9,7	8,0	0,095	0,25	2,2	20	4,13	0,145	3,4	11,8
Mediana	9,9	8,0	0,094	0,25	2,5	14	4,10	0,076	2,3	11,5
Desv. típica	3,3	0,26	0,025	0,08	0,75	11	0,65	0,143	2,8	4,3

(n=12)

4. Resultados y discusión

El contenido pseudo-total de metales pesados en los suelos procedentes de Riotinto (RT) y Alquife (AL) se resume en la Tabla 2. Se puede observar que la concentración y el rango en que se encuentran los metales en los suelos de RT son mayores que en AL debido, probablemente, a la diferente litología de ambas zonas y a los diferentes residuos mineros vertidos.

Para interpretar el significado del nivel de metal en las muestras de suelo, el valor obtenido del análisis químico se compara con los niveles máximos establecidos para suelos de Andalucía (AGUILAR et al, 1999). De acuerdo a estos valores (Tabla 2), solamente el Cd en algunos de los puntos del entorno de Alquife supera la concentración máxima permitida para uso agrícola en Andalucía y el indicado para suelos de España. En relación con los suelos de RT, el 50% de las muestras superan los valores de Cd, Cu y Pb permitidos en ambas directrices (Tabla 2), y solamente dos muestras contienen Zn por encima de los valores máximos permitidos. Con objeto de cuantificar el nivel de contaminación, se calculó el IC en relación al valor máximo permitido en Andalucía. Los resultados indican que los suelos de ambos entornos mineros no se pueden considerar contaminados de Ni, Cr y Zn. En cambio, los suelos de Alquife se consideran ligeramente contaminados de Cd (Figura 2), mientras que en los de Riotinto se pueden considerar contaminados, $Pb > Cu > Cd$. Asimismo, considerando el aporte de todos los metales en conjunto (índice global en la Figura 2), el entorno de Riotinto presenta un nivel de contaminación 5 veces mayor que el de Alquife.



Tabla 2. Contenido total de metales (mg/kg) en los suelos de Riotinto (n=12) y Alquife (n=12). Valores por debajo del límite de detección se indican con <.

	Máx.	Min.	Media	Mediana	Valor máximo Andalucía ^a	Valor máximo España ^b	Valores de fondo ^c
RIOTINTO							
Cd	43	0,6	12	4,7	2	1	-
Cr	83	<	11	<	100	100	-
Cu	2345	22	357	124	50	50	-
Ni	10	<	2,3	1,0	40	30	-
Pb	52613	79	4901	487	100	50	-
Zn	301	14	79	45	200	150	-
ALQUIFE							
Cd	10,8	1,1	3,4	2,0	3	3	-
Cr	82,3	43,3	49,4	45,0	100	150	29-66
Cu	61,9	37,0	42,0	39,2	100	210	13-26
Ni	43,8	10,8	31,2	35,6	50	112	7-20
Pb	12,9	6,5	8,6	8,1	200	300	15-36
Zn	103	32,3	76,1	86,3	300	450	5,5-76

^a Valores máximos permitidos para suelos agrícolas (AGUILAR et al., 1999)

^b Concentraciones máximas permitidas en España (BOE, 1990)

^c Valores de fondo de los suelos de la provincia de Granada (DÍEZ et al, 2009)

La comparación con los valores de fondo (Tabla 2) de la mayor parte de los suelos y rocas de la provincia de Granada (DÍEZ et al., 2009) muestran valores anómalos de Ni y Cu en todos los puntos muestreados de Alquife y, ocasionalmente, en algunos puntos para Cr y Zn.

Por último, la concentración de metales biodisponibles se muestra en la Figura 3. Los suelos de RT presentan unas características, en especial pH ácido, que favorece la biodisponibilidad de los metales estudiados, en particular de Cu, que en tres de los puntos muestreados, más del 50 % del Cu total del suelo puede estar biodisponible. En cambio, en los suelos de AL, el único metal con alta biodisponibilidad es el Cd.

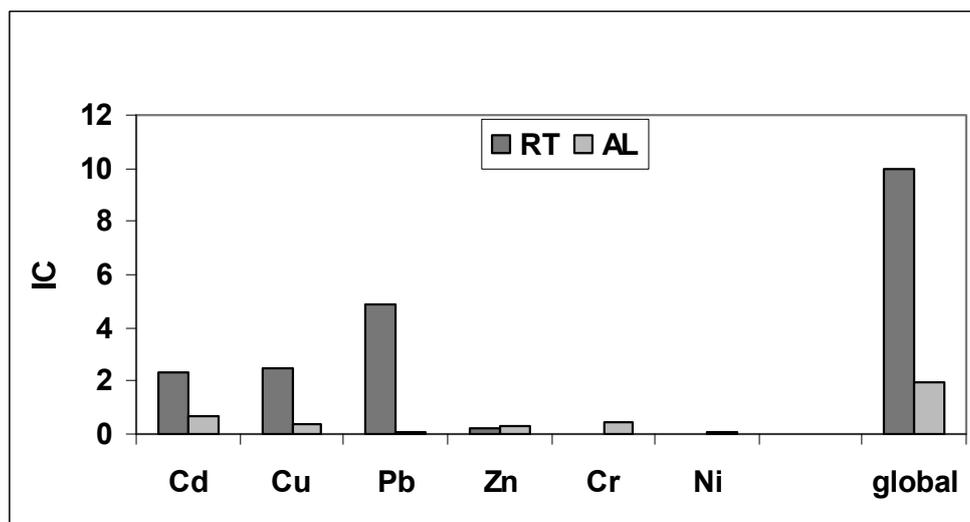


Figura 2. Índice de contaminación medio para cada uno de los metales e índice global de contaminación para los dos entornos mineros: Riotinto (RT) y Alquife (AL)

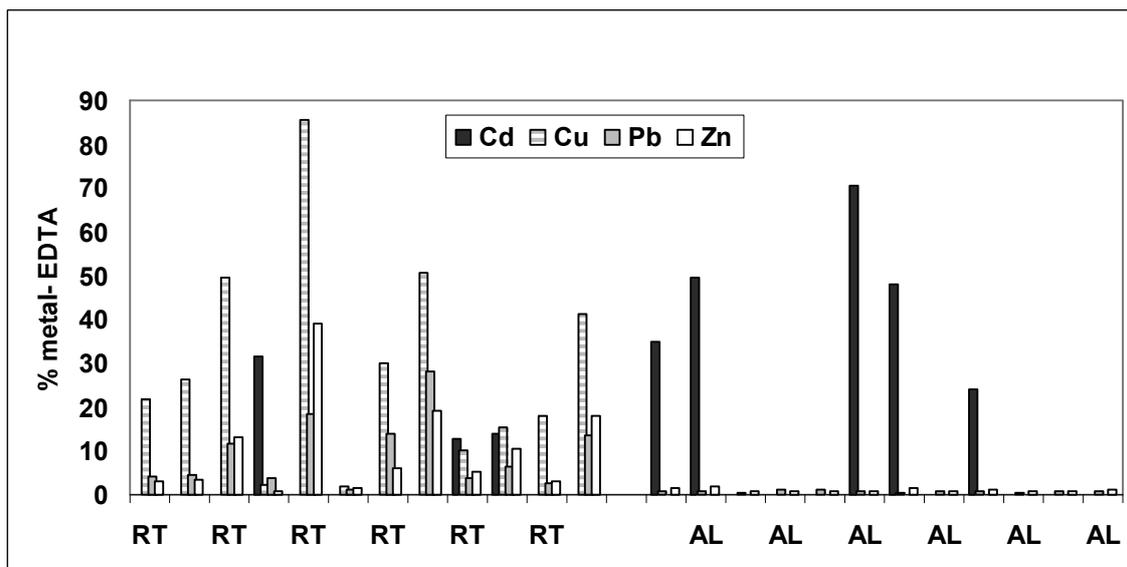


Figure 3. Porcentaje de Cd, Cu, Pb y Zn extraído con EDTA, con respecto al contenido total, de los suelos de Riotinto (RT) y Alquife (AL).

5. Conclusiones

Las metales presentes en el área de Riotinto, excepto Ni y Cr, se encuentran en concentraciones que sobrepasan los niveles propuestos por las diferentes normativas consideradas y aportando a esta zona un alto nivel de contaminación. El bajo pH de estos suelos, entre otros factores, favorece la biodisponibilidad, especialmente de Cu y Pb. El entorno minero de Alquife se puede considerar con un nivel de contaminación bajo y las características del suelo, al contrario que en Riotinto, inducen la retención de los metales en la fase sólida del suelo reduciendo su biodisponibilidad. Solamente el Cd, en algunos puntos, presenta del 20-60% de biodisponibilidad.

6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Andalucía a través del proyecto RNM-3526.

7. Bibliografía

AGUILAR, J., DORRONSORO, C., GALÁN, E., GÓMEZ ARIZA, J.L. 1999. Criterios y estándares para declarar un suelo como contaminado en Andalucía. Publicaciones de la Universidad de Sevilla. Sevilla.

BASTA, N.T., RYAN, J.A., CHANEY, R.L. 2005. Trace element chemistry in residual-treated soil: Key concepts and metal bioavailability. *J. Environ. Qual.* 34, 49-63.

BOE (1990). REAL DECRETO 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario BOE nº 262 (1 de noviembre de 1990), 32339-32340.



DÍEZ, M. SIMÓN, M., MARTÍN, F., DORRONSORO, C., GARCÍA, I., VAN GESTEL, C.A.M. 2009. Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment. *Sci. Total Environ.* 497, 4622-4632.

GULSON, B.L., MIZON, K.J., KORSCH, M.J., HOWARTH, D. 1996. Non-orebody sources are significant contributors to blood lead of some children with low to moderate exposure in a major mining community. *Sci. Total Environ.* 181, 223-230.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. 2001 Trace elements in soil and plants. CRS Press. Florida

PEIJNENBURG, W.J.G.M., ZABLOSTSKAJA, M., VIJVER, M.G. 2007. Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotox. Environ. Saf.* 67, 163-179.

QUEVAUVILLER, P., LACHICA, M., BARAHONA, E., RAURET, G., URE, A., GOMEZ, A., MUNTAU, H. 1997. The certification of the EDTA extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn and of the DTPA-extractable contents (mass fractions) of Cd and Ni in calcareous soil by the extraction procedures given-CRM 600. Luxembourg.

SOIL CONSERVATION SERVICE. 1972. Soil survey laboratory methods and procedures for collecting samples. USDA, Washington, DC.