

## INFLUENCIA DEL ENCALADO SOBRE LA MOVILIDAD DE METALES EN UN SUELO CONTAMINADO EN EL VALLE DEL RÍO GUADIAMAR (SEVILLA)

R. Ordóñez,<sup>1</sup> D. Kheraiwish<sup>2</sup>, M<sup>a</sup> J. Polo<sup>2</sup>, J. V. Giráldez<sup>2,3</sup> y P. González<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Área de Producción ecológica y Recursos Naturales, CIFA “Alameda del Obispo”, IFAPA. Apdo. 3092. 14080 Córdoba; rafaela.ordonez.ext@juntadeandalucia.es

<sup>2</sup> Dpto. de Agronomía. Universidad de Córdoba, Apdo. 3048, 14080 Córdoba

<sup>3</sup> Dpto. de Mejora y Agronomía, IAS, CSIC, Córdoba

**RESUMEN.** Siete años después de la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar, persisten en la zona contaminada por los lodos, suelos con residuos en los que no germinan las plantas silvestres o cultivadas, que constituyen un foco potencial de dispersión de metales pesados hacia acuíferos subterráneos.

Se ha realizado un ensayo de encalado con dosis crecientes de carbonato cálcico para corregir la acidez en dos de estos suelos con distinto grado de afección según su valor de pH. Tras un periodo de incubación de 60 días, se han lixiviado, determinándose en los suelos su acidez y concentración de metales en la solución desplazada.

La aplicación de más de 3.4 kg m<sup>-2</sup> de caliza no consigue elevar el pH por encima de 6.5 en las muestras más contaminadas. El desplazamiento metales del suelo fue menos eficaz a medida que aumenta la dosis de encalado. La neutralización de la acidez parece inmovilizar los metales por encima de un pH=4.

**ABSTRACT.** Seven years after the break of the sludge dam of the Aznalcóllar mine, there are still spots with soils with a contaminant content as high that plants cannot germinate or thrive in them. These areas constitute a potential risk for underground aquifers.

A liming assay has been carried out with increasing doses of calcium carbonate to correct the acidity in two of the affected soils with different pH values. After an incubation period of 60 days, they have been, determining the soils acidity and the metal concentrations in the lixiviated solutions.

The application of over 3.4 kg m<sup>-2</sup> of lime has not raised the pH to more than 7 in the least polluted samples, being less effective in the most acid sample, where the final pH was 6.2. The displacement of metals in the soil was more efficient as the liming dose increased. The neutralization of the acidity seems to immobilize the metals when the pH is over 4.

### 1. Introducción

La rotura de la balsa minera de Aznalcóllar determinó el vertido de unos 4,5 hm<sup>3</sup> de suspensión, de los que el 20% era lodo, sobre las riberas de los ríos Agrio y Guadamar afectando a una superficie de 4.402 hectáreas.

Los lodos piríticos están compuestos principalmente por un material pulverulento (el 95% de las partículas están en la fracción de diámetro menor de 15 µm) y elevados contenidos en elementos con potencial impacto ambiental.

La pirita y otros minerales asociados son estables si no se dan condiciones aerobias que los oxiden produciendo una fuerte acidificación y movilización de los metales que contienen, siendo los procesos posteriores que sufra el residuo lo que determine que estos se mantengan en disolución o precipiten (Stumm y Morgam, 1981, § 7.6; Lefebvre et al. 1998).

Después del accidente, tras la oxidación de los sulfuros, apareció una costra blanca de sulfatos, como la jarosita en la superficie de los suelos, (Doménech et al. 2002) favorecida por la intensa evaporación del agua de los mismos. Esta costra contenía altas concentraciones de Fe, Zn, Cd y Cu y bajos niveles de As y Pb (Alastuey et al. 1999, Cabrera et al. 1999 y Simón et al. 1999). La degradación de esta costra juega un papel importante en la contaminación del suelo debido tanto a la acidez del mismo como a la alta movilidad de los metales que contiene.

Se realizaron sucesivas labores de limpieza, que eliminaron parte de los horizontes superficiales del suelo, seguidas de adición de enmiendas calizas y orgánicas para mitigar la contaminación (Arenas et al. 2001). Sin embargo quedan aún pequeñas cantidades de lodo repartidas de manera irregular por el terreno, impidiendo la nascencia de vegetación en estas zonas como han comprobado estos autores en un estudio sobre la evolución de la contaminación en un meandro situado en la margen izquierda del río Guadamar dañado por el vertido (Ordóñez et al. 1999, Vanderlinden et al. 2000 y Ordóñez et al. 2004).

Aún cuando se ha limitado el uso agrícola de estos suelos, se está intentando reforestar la zona para constituir un corredor o bosque de galería en torno al río Guadamar conocido como El corredor verde. No obstante, el bajo pH

y gran contenido de metales pesados limitan el arraigo de vegetación, al ser muy pocas las especies capaces de adaptarse a estas condiciones tan extremas.

Los objetivos de este trabajo son el estudio de la respuesta de dos suelos contaminados de lodo piritico al encalado, la estimación de las dosis de caliza necesarias para que recuperar estos suelos para el cultivo o para que se implante la vegetación natural, y el análisis del efecto del incremento del pH en la solubilidad y disponibilidad de metales aportados por el vertido.

## 2. Material y Métodos

Los suelos utilizados en el ensayo proceden de un meandro situado en la margen izquierda del río Guadiamar que fue limpiado a principios de 1999. Las muestras se diferencian por la clase textural y el grado de afección de la contaminación según su valor de pH. La Tabla 1 describe algunas de sus características:

**Tabla 1.** Características de los suelos utilizados en el ensayo.

Suelo	Prof. m	M.O. %	pH 1:2.5	Arena %	Limo %	Arcilla %	Clase Textural
103	0-2	1.99	2.61	.443	.452	.105	Franca
	.2-4	2.19	2.64	.446	.391	.143	Franca
	.4-6	1.77	3.08	.500	.359	.141	Franca
	.6-8	0.74	3.54	.783	.145	.072	Arenosa-franca
109	0-2	0.81	3.57	.704	.203	.093	Franco-arenosa
	.2-4	0.61	4.49	.770	.167	.063	Arenosa-franca
	.4-6	0.35	7.12	.875	.088	.037	Arena
	.6-8	0.11	7.39	.904	.063	.033	Arena

Los suelos (103 y 109) en muestras triplicadas de 0.2 kg, han sido sometidas a un proceso de incubación con dosis crecientes de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  en cantidades equivalentes a 0, 0.55, 0.74, 1.15, 1.73, 3.46, 5.19 y 6.92  $\text{kg m}^{-2}$  y 0.13 m de profundidad durante 60 días, a temperatura ambiente y con una humedad equivalente a la capacidad de campo. Tras el periodo de incubación, los suelos se lixiviaron con un volumen de agua destilada igual a 2.5 veces el volumen estimado de poros. En el lixiviado se determinó la concentración de Fe, Cu, Mn y Zn solubles por medida de los mismos en un espectrofotómetro de absorción atómica.

Una vez lavados los suelos se les midió el pH electrométricamente en suspensiones 1:2.5 suelo/agua.

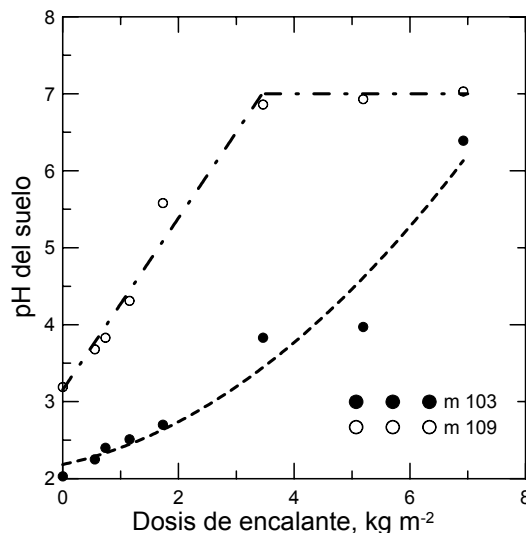
Con posterioridad se secó el suelo y se tamizó por una malla de 2 mm para extraerle los metales disponibles con una solución de acetato amónico 0.5 M + ácido acético 0.5 M + EDTANa2 0.02 M y determinar su concentración al modo como se ha descrito para los solubles.

La caracterización de los suelos (pH, materia orgánica, clase textural, y concentración de especies de los elementos) se realizó según los métodos descritos por Sparks et al. (1996).

## 3. Resultados y discusión

Las curvas de neutralización (Fig. 1) son distintas según el pH inicial de las muestras consideradas. El suelo 109,

que presenta en campo un pH próximo a 3.5, reduce progresivamente su acidez a medida que se incrementa la dosis de caliza y alcanza el pH=7, considerado como adecuado para la productividad de un suelo (Ritchey et al. 1995), con una cantidad de encalante de 3.46  $\text{kg m}^{-2}$ .



**Fig. 1.** Variación del pH del suelo en función de la cantidad de caliza añadida.

En el caso del suelo 103, más contaminado, con pH en campo próximo a 2.5, la enmienda es incapaz de neutralizar su acidez hasta la cantidad de 3.46  $\text{kg m}^{-2}$ , a partir de la cual el suelo empieza a reaccionar, pero lentamente.

Las necesidades de cal de estos suelos para corregir su pH a valores considerados adecuados para su productividad, se ajusta bien a una línea recta para el suelo 109,

$$pH = 3.15 + 1.12 D_{en} \quad r^2 = 0.967$$

siendo  $D_{en}$  la dosis de encalante, en  $\text{kg m}^{-2}$ , y a una parábola en el suelo 103,

$$pH = 2.18 + .158 D_{en} + .0595 D_{en}^2 \quad r^2 = 0.955$$

Las elevadas cantidades de encalante necesarias para elevar el pH de estos suelos a valores próximos a 7, contrastan con los estimados por González et al. (2003), de aproximadamente 0.7  $\text{kg m}^{-2}$  para un suelo de raña de elevada acidez natural y atribuible ésta en un 68% a la presencia de  $\text{Al}^{3+}$  y el resto al  $\text{H}^+$  intercambiable.

La Fig. 2 representa la evolución del logaritmo de la concentración de los distintos metales solubles considerados en el estudio en función del pH. En ella, además de apreciarse una correlación negativa entre el pH y los metales, como ha sido constatado por diversos autores como Li y Shuman (1996) y Richards et al. (2000), también se puede observar un comportamiento diferencial según el elemento. Así los niveles de Fe y Cu descienden progresivamente a medida que se incrementa el valor de pH, mientras que el Mn y el Zn mantienen sus valores hasta

pH 4 a partir del cual se produce un brusco descenso, sobre todo de la concentración de Zn, en el lixiviado. Este comportamiento de los cationes frente a la lixiviación coincide con el descrito por Domínguez (2001) en un estudio sobre la movilidad de metales en el perfil de un suelo de la Cuenca del Guadiamar con restos de contaminación.

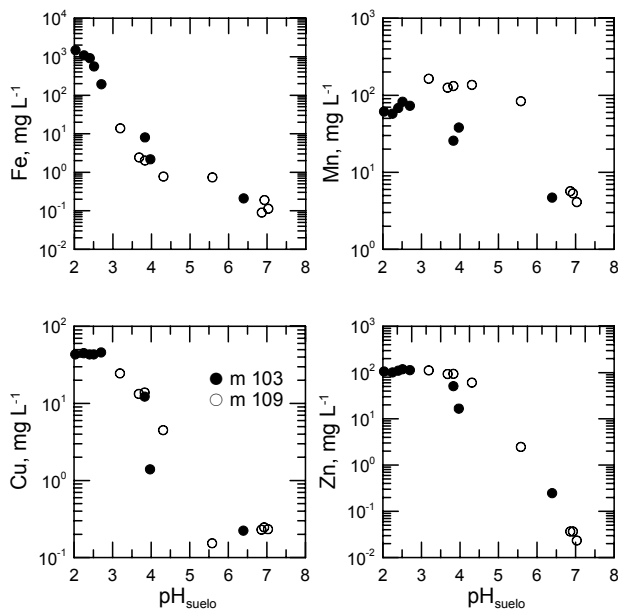


Fig. 2. Dinámica de lavado de metales de los suelos afectados en función de su valor de pH.

La Tabla 2 recoge la reducción de la concentración de metales en el agua de lixiviado con respecto a las muestras no tratadas en función del pH de las mismas. El efecto de la enmienda es más acusado en el hierro, cuyos niveles descienden desde la primera aplicación de cal.

Tabla 2. Reducción del contenido metálico (%) en el lixiviado de los suelos con respecto al inicial en función del valor de pH. Los valores negativos indican incrementos.

	pH	Reducción de			
		Fe	Zn	Cu	Mn
103	2.3	0.26	0.05	-0.04	0.06
	2.4	0.38	-0.03	0.00	-0.11
	2.6	0.62	-0.11	0.00	-0.34
	2.9	0.87	-0.07	-0.06	-0.19
	3.8	0.99	0.52	0.72	0.58
	4.6	1.00	0.84	0.97	0.38
	6.3	1.00	0.99	0.99	0.92
109	3.7	0.83	0.16	46	0.23
	3.8	0.85	0.16	43	0.20
	4.3	0.94	0.46	82	0.17
	5.4	0.95	0.98	99	0.49
	6.6	0.99	1.00	99	0.96
	6.7	0.99	1.00	99	0.97
	6.9	0.99	1.00	99	0.97

Independientemente del elemento considerado, a excepción del hierro, parece que hay un umbral, pH=4, a partir del cual el suelo empieza a retener metales. De hecho, Doménech et al. (2001) en un estudio de lixiviación en

columnas de suelo mezclado con lodo pirítico, indican que la concentración de hierro en el lixiviado es baja a pH superiores a 4, debido a la precipitación de hidróxidos amorfos de  $\text{Fe}^{3+}$  y sulfatos metálicos insolubles.

Se ha representado la relación entre los metales solubles que arrastra la solución lixivante y los disponibles en ambos suelos (Fig. 3). Aunque no se trata formalmente de una isoterma de adsorción, la relación entre las formas solubles y disponibles de hierro se aproximan a una relación tipo L que indica una cierta afinidad del suelo por el hierro cuando hay poca cantidad en solución (Sposito, 1989, § 8.2). En los otros metales la cantidad disponible no parece variar excepto por oscilaciones posiblemente debidas a variaciones en el muestreo y análisis. Se aprecia una correlación positiva para el Fe, de manera que a medida que descienden los niveles de la forma soluble por efecto del encalado también lo hace el disponible, con unos coeficientes de correlación de  $r=0.89$  y  $r=0.96$  para el suelo franco (103) y franco-arenoso (109) respectivamente.

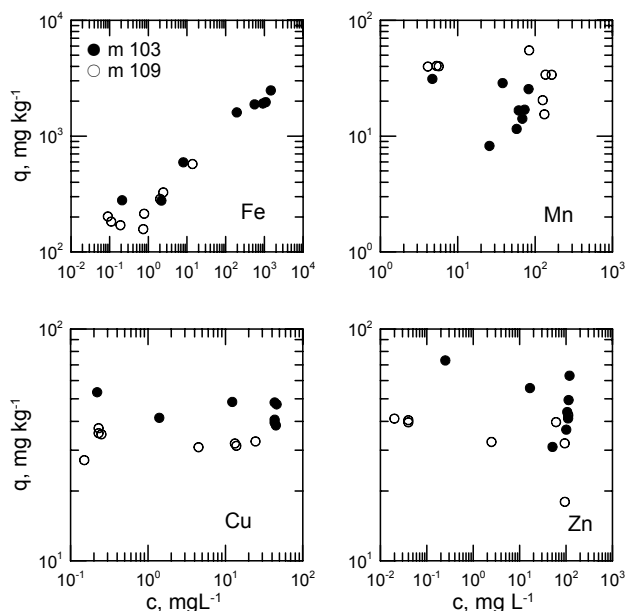


Fig. 3. Relación entre la concentración de los distintos metales en sus formas soluble y disponible.

El cobre y el zinc presentan un comportamiento parecido. La mayor o menor concentración de estos elementos en el lixiviado no altera los niveles de los mismos en la solución del suelo. Este comportamiento ilustra las reacciones de oxidación y reducción que pueden ocurrir en suelos contaminados por restos de lodo en fases sucesivas de humedecimiento y desecación propias del clima de la zona, así como del riesgo de liberación y desplazamiento de sustancias tóxicas, que podrían alcanzar los acuíferos más someros. Estos resultados concuerdan con las observaciones de Aguilar et al. (2003) en ensayos sobre movilidad de metales en suelos afectados por el vertido minero, en los que los metales más tóxicos, As, Cd o Pb, no se movilizaban por acción del agua, mientras que el Cu y el Zn presentaban una mayor solubilidad, sobre todo en una matriz ácida.

El manganeso parece estar más influenciado por el potencial redox del suelo que por el pH. La mayor disponibilidad de este elemento se da a pH entre 6 y 7 (Sims, 1986), de ahí que los puntos con pH más alto son los de mayor contenido de Mn en el suelo

Estos resultados destacan la importancia de la distribución y la forma con que los metales aparecen en el suelo para evaluar su potencial contaminante, que supera a la del contenido total del mismo.

#### 4. Conclusiones

Los ensayos ponen de manifiesto la eficacia de la enmienda caliza en la inmovilización de metales de los suelos afectados por el vertido. La subida de una o dos unidades de pH supone reducciones del contenido metálico soluble de hasta más del 50% en la mayoría de los casos. No obstante, la heterogeneidad de la contaminación con distinto grado de afección de un punto a otro, previene de la utilización de la misma cantidad de encalante en toda la superficie.

Dosis inferiores a las necesarias serían ineficaces a la hora de frenar el avance de la contaminación hacia capas más profundas y limitarían la productividad del suelo para su reforestación o el establecimiento de plantas con efecto remediador y dosis más altas además de producir un encarecimiento innecesario de la enmienda, podrían dar lugar a efectos desfavorables como la insolubilidad de algunos elementos fertilizantes y modificación de la actividad microbiana.

*Agradecimientos.* Los autores agradecen al IFAPA de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía la financiación del proyecto PIA-03-050, gracias a la cual se han podido realizar los trabajos del estudio.

#### Referencias

Aguilar, J., Galán, E. y Gómez, J.L., 2003. Efectos del vertido minero en los suelos. Situación actual después de las medidas de remediación. Jornadas sobre la restauración del Río Guadamar después del vertido minero de Aznalcóllar, Sevilla 21-23 de Abril, pp.23.

Alastuey, A., Garca-Sánchez, A., López, F. y Querol, X., 1999. Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadamar valley after the Aznalcóllar spill, south-west Spain. *Sci. Total Environ.*, 242: 41-55.

Arenas, J. M<sup>a</sup>., Carrero, G., Galache, J., Mediavilla, C., Silgado, A. y Vázquez, E.M., 2001. Actuaciones realizadas tras el accidente de Aznalcóllar. En: Las aguas y los suelos tras el accidente de Aznalcóllar, Bol. Geol. Min. 112: 35-56.

Cabrera, F., Clemente, L., Daz Barrientos, E., López, R., y Murillo, J.M., 1999. Heavy metal pollution of soils affected by the Guadamar toxic flood. *Sci Total Environ.* 242:117-129.

Doménech, C., Ayora, C. y Pablo, J., 2001. Meteorización de los lodos piríticos de Aznalcóllar: experimentos en columnas. En: Las aguas y los suelos tras el accidente de Aznalcóllar, Bol. Geol. Min. 112: 145-152.

Doménech, C., de Pablo, J. y Ayora, C., 2002. Sludge weathering and mobility of contaminants in soil affected by the Aznalcóllar tailing dam spill (SW Spain). *Chem. Geol.* 190:355-370.

Domínguez, M. E., 2001. Movilidad de metales en el perfil del suelo en las zonas de la Cuenca del Guadamar con restos de contaminación tras el vertido de residuos tóxicos mineros producido en 1998. Trabajo profesional fin de carrera. Dpto. de Agronomía. Univ. de Córdoba.

González, P., Ordóñez, R., Espejo, R. y Peregrini, F., 2003. Cambios en el perfil de un suelo ácido cultivado y enmendado con diversos materiales para incrementar su fertilidad. en Alvarez, J. y Marinero, P., eds, Estudios de la Zona no Saturada del suelo Vol. VI, ZNS'03. Eds. Valladolíd, pp. 373-378.

Lefebvre, R., Smolensky, J. y Hockley, D., 1998. Modeling of acid mine drainage physical processes in the Nordhalde of the Ronneburg mining district, Germany. In: Proc. TOUGH workshop'98. Lawrence Berkeley Laboratory Report LBNL-41995, Berkeley, California, USA.

Li, Z. y Shuman, L.M., 1996. Heavy metal movement in metal contaminated soil profiles. *Soil Sci.* 161: 656-666.

Ordóñez, R., Giraldez, J.V., Vanderlinden, K., de Haro, J. y González, P., 1999. Estado de determinados parámetros químicos tras la retirada de los lodos tóxicos vertidos por la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar. XII Congreso Nacional de Riegos, 11-13 de mayo, Murcia, pp. 170-177.

Ordóñez, R., Vanderlinden, K., Giraldez, J.V., y González, P., 2004. Evolution and cleaning of content of metals deposited in the soil by the spillage caused by busting of the sludge pond in the Aznalcóllar mines. *AGENG Engineering the future*, 12 al 16 de septiembre, Leuven, Bélgica, 208.

Richards, B.K., Steenhui, T.S., Peverly, J.H., y McBride, M.B., 2000. Effect of sludge-processing mode, soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated loading. *Environ. Pollut.* 109:327-346.

Ritchey, K.D., Sousa, D.M.G., Feldhake, C.M. y Clark, R.B., 1995. Improved water and nutrient uptake from subsurface layers of gypsum-amended soils. En D.L. Karlen et al. eds., *Agricultural Utilization of Urban and Industrial By-products*. ASA Spec. Publ. 58. Am. Soc. of Agron., Madison, pp. 157-181.

Simón, M., Ortiz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorronsoro, C., y Aguilar, J., 1999. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain). *Sci. Total Environ.* 242:105-115.

Sims, J.L., 1986. Soil pH effects on the contribution and plant availability of manganese, copper and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 367-373.

Sparks, D.L. et al., ed., 1996. *Methods of soil analysis. Part 3 Chemical Methods*. 3<sup>a</sup> ed. SSSA book series no. 5. Soil Science Society of America, Madison

Sposito, G., 1989, *The chemistry of soils*, Oxford Univ. Press, Nueva York.

Stumm, W., y Morgan, J.J., 1981, *Aquatic Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed., Wiley, Nueva York.

Vanderlinden, K., Giraldez, J.V., Ordóñez, R. y Van Meirvenne, M., 2000. Local interpolation of some parameters after the removal of the Aznalcóllar mine spill sludge (South-West Spain). *Third European Conference on Geostatistics for Environmental Applications*. 22-24 noviembre, Avignon, pp. 25-36.