

## LIXIVIACIÓN DE METALES DESDE PUNTOS CON CONTAMINACIÓN RESIDUAL EN LA CUENCA DEL GUADIAMAR

M.J. Polo Gómez<sup>1</sup>, E. Domínguez García-Baquero y J.V. Giráldez Cervera

<sup>1</sup> Dpto. Agronomía, E.T.S.I.A.M. Universidad de Córdoba, Apdo. 3048, 14080 Córdoba. *e-mail*: ag1pogom@uco.es

**RESUMEN.** Las consecuencias de un vertido contaminante afectan no sólo a la calidad de las aguas superficiales sino también a las reservas subterráneas por transporte a través de la zona no saturada del suelo. En un suelo receptor de metales pesados procedentes de residuos mineros, en la cuenca del río Guadamar, se ha evaluado el grado de contaminación residual tras las labores de limpieza del mismo; para ello se ha estudiado la movilidad de zinc, cobre, hierro, manganeso, cadmio y plomo, y el grado de acidez remanente, realizando ensayos de lixiviación con columnas de suelo inalteradas de 7 cm de diámetro y 65 cm de altura, bajo condiciones de saturación. Los resultados obtenidos agrupan dichos metales según su comportamiento, en función de la concentración inicial en la superficie del suelo, y del pH y la textura del mismo. Los puntos con mayores fracciones de arena mantuvieron un valor de pH ácido que permitió la estabilidad de formas solubles de los compuestos metálicos, redundando en elevadas concentraciones de los metales en estudio en los lixiviados obtenidos, sobre todo zinc y manganeso. Las cantidades transportadas de estos elementos son significativas por la alta permeabilidad de estos suelos. Por todo ello, las zonas de la cuenca con predominancia de texturas gruesas pueden constituir sumideros de metales hacia el acuífero subyacente, potenciados en aquellos periodos húmedos prolongados.

**ABSTRACT.** Not only is surface water quality affected by the disposal of polluted residues, but also groundwater quality can be deteriorated by the transport of contaminants through soil. A mining residue contaminated site was selected from the Guadamar River watershed, in order to establish the residual levels of pollution after the restoration labors, and the potential heavy metal mobility through the soil profile. Undisturbed 7-cm diameter and 65-cm height soil columns were obtained from the site and taken to a lixiviation laboratory experiment under saturated conditions. The results show the different behaviour of metals according to the initial concentration in the soil surface, the soil texture and pH value. The coarser textured samples maintained the initial acid conditions, with pH values under 3 in all cases, resulting in high metal concentrations in the lixivated volumes, principally for zinc and manganese (up to 425 and 312 mg/L, respectively). The total load of these metals from these column samples was significantly enhanced due to the high soil permeability and the severe lixiviation they suffered. As a conclusion, the coarse-textured areas in the Guadamar watershed affected by the spillage, constitute potential

preferential paths for heavy metals to reach groundwater, especially during long and rainy periods.

### 1.- Introducción

En un suelo tanto la movilidad de metales pesados hacia horizontes más profundos como su disponibilidad para la planta, están condicionadas por una serie de factores que influyen en los mecanismos de sorción de estos elementos, como son textura, contenido de materia orgánica, pH, contenido de carbonatos... (Alloway, 1995). De todos ellos es el pH el que, a igualdad del resto, determina la mayor o menor facilidad con que los metales pueden ser transportados a través del perfil del suelo. Aunque la relación entre el pH de un suelo y las fracciones soluble y disponible de un metal en el mismo difiere para cada elemento, las condiciones ácidas favorecen, en general, el mantenimiento de formas solubles de los compuestos metálicos, y suponen un elevado potencial de lixiviación de metales, que se acentúa en aquellas zonas con predominancia de texturas gruesas y materiales con escasa capacidad de adsorción.

Los vertidos procedentes de explotaciones mineras piriticas constituyen aportes elevados de diversos metales y contribuyen a la acidificación del medio por la naturaleza de los compuestos que contienen (Xu *et al.*, 2000) El accidente minero ocurrido en 1998 en Aznalcóllar (Sevilla) es un ejemplo representativo de los problemas acarreados por estos vertidos. Los residuos reunían tanto lodos con las fracciones no aprovechables dentro del proceso de obtención de pirita, ricos en metales pesados, sulfuros y arsénico, como aguas ácidas procedentes del lavado del mineral. La rotura de la balsa de almacenamiento de estos residuos ocasionó el vertido de un volumen aproximado de 2 y 4.10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> de lodos y aguas ácidas, respectivamente, a los cauces de los ríos Agrio y Guadamar, afectando a una franja de unos 62 km de longitud y 500 m de anchura media, desde el punto del accidente hasta Entremuros, en el límite con el Parque Nacional de Doñana, sobre una superficie de 4634 ha. Afortunadamente el vertido tuvo lugar a finales de abril al final de la época de lluvias, y se pudo llevar a cabo una apresurada operación de limpieza del cauce y su llanura de inundación antes de que se produjeran las primeras lluvias otoñales (Serrano, 2000). No obstante, como se pudo apreciar en las imágenes tomadas por el IGME en 1998, esta retirada mecánica de los lodos se llevó a cabo de forma desigual y provocó una gran compactación del suelo por el intenso paso de

maquinaria sobre un suelo desprovisto de cubierta vegetal. En concreto, quedaron zonas con restos de lodos en superficie que, a veces, formaban líneas discontinuas siguiendo las direcciones de recogida y carga de los acopios de lodos. Una de estas zonas está localizada en la margen izquierda del meandro que forma el río Guadiamar cerca de Sanlúcar la Mayor, con suelos que presentan una elevada fracción de arena que la convierten en un área de aporte potencial de metales al acuífero subyacente.

El objetivo de este trabajo es evaluar las condiciones bajo las cuales se produciría el transporte de estos elementos con el fin de no sólo cuantificar dicho aporte, sino localizar aquellos puntos sujetos a un mayor riesgo, y elegir las alternativas más efectivas de tratamiento del suelo y control de dicho transporte.

## 2.- Metodología

### 2.1. Características de las muestras

Como ya se ha mencionado, las muestras procedían de una zona en la que se observaban restos de lodos de forma apreciable en la superficie del suelo, situada en la margen izquierda del río Guadiamar en el meandro que forma en las proximidades de Sanlúcar la Mayor (Sevilla), zona en la que en muestreos previos se había comprobado la existencia de concentraciones significativas de metales pesados y persistencia de condiciones ácidas en numerosas muestras. Para los ensayos objeto de este trabajo, se muestrearon en mayo de 2000 dos zonas representativas de las características del área en estudio, entre las que se apreciaban diferencias visibles en la textura en superficie, tomando tres muestras en cada una. En total, pues, se obtuvieron seis columnas inalteradas de suelo, de 7 cm de diámetro y alrededor de 65 cm de altura, junto con muestras superficiales de ambos puntos para establecer las condiciones iniciales. Ambos suelos poseen escasa materia orgánica (1.2%) y arcilla (1.7%), y carecen de carbonato cálcico, siendo su clase textural arenoso-franca y franco-arenosa. En la tabla 1 aparecen los contenidos iniciales en superficie de los metales estudiados, junto con otros parámetros significativos. Para simplificar, a partir de este punto se ha denominado a ambos suelos como arenoso y franco, respectivamente.

El contenido de metales se estableció según el método descrito por Ure (1995), para obtener la fracción potencialmente móvil, que incluye la soluble en agua. Esta última se determinó asimismo, arrojando valores similares a los recogidos en la tabla 1, debido a la escasa capacidad de adsorción de estos suelos, con un elevado contenido en arena y poca materia orgánica; como excepción, la concentración de Fe soluble resultó del orden de veinte veces menor, posiblemente tanto por su mayor contenido en general en el suelo como por su mayor sensibilidad a variaciones del pH.

Las principales diferencias entre ambos suelos se encuentran en la fracción de arena, y en el contenido de Zn, Cu y Mn, más elevado en el suelo franco. Hay que destacar cómo, a pesar de haber transcurrido dos años desde que se produjo el vertido hasta la fecha de muestreo, se mantienen las condiciones ácidas en superficie debido a las cantidades

de lodos remanentes, ya que el pH original de los suelos de la zona no afectados oscila entre 7 y 8.

**Tabla 1.** Características iniciales de las muestras superficiales de suelo.

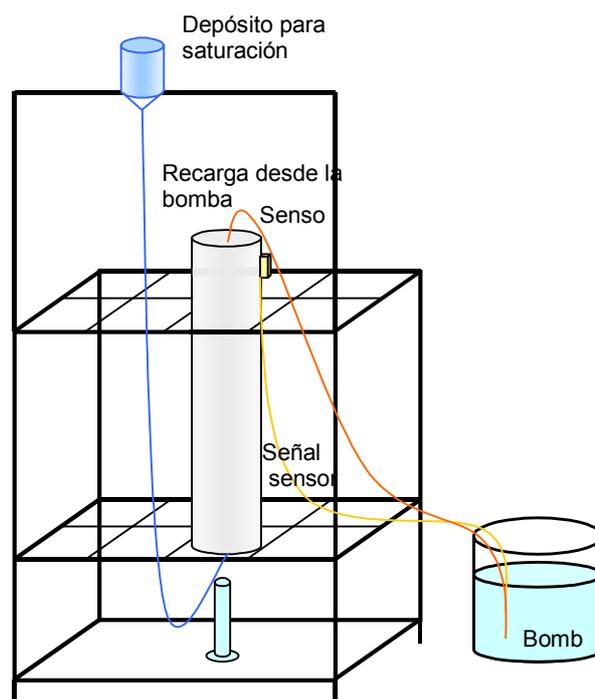
Suelo:	Arenoso	Franco
pH (1:2.5)	2.6	2.8
Textura	arenoso-franco	franco-arenoso
Arena %	77.1	61.7
Limo %	21.2	36.6
Arcilla %	1.7	1.7
C.E. (1:2.5), dS/m	4.5	4.7
Zn <sup>1</sup> , mg/kg	507	821
Cu <sup>1</sup> , mg/kg	80	126
Fe <sup>1</sup> , mg/kg	5814	5349
Mn <sup>1</sup> , mg/kg	138	262
Cd <sup>1</sup> , mg/kg	4.2	2.8
Pb <sup>1</sup> , mg/kg	3.2	3.2

<sup>1</sup>Extractable en solución de EDTANa<sub>2</sub>

### 2.2. Ensayos de lixiviación

Las columnas de suelo se almacenaron en tubos de PVC que disponían de un tapón inferior perforado con posibilidad de cierre. En la parte inferior de las mismas se incluyó una capa drenante de arena de sílice que a la vez evitaba la obturación del orificio de salida del agua.

**Fig. 1.** Esquema del ensayo de lixiviación.



La figura 1 muestra el montaje de laboratorio efectuado para los ensayos de lixiviación. El proceso se llevó a cabo bajo condiciones de inundación, saturándose inicialmente las muestras desde su parte inferior para conseguir una expulsión rápida del aire de los poros del suelo y evitar la formación de bolsas aisladas que entorpecieran el flujo de agua. Las muestras permanecieron saturadas durante veinticuatro horas previas al inicio del ensayo con el fin de reducir al mínimo el contenido de oxígeno en el suelo. Durante el ensayo se mantuvo una altura de agua constante

de 2 cm sobre la superficie del suelo, mediante un sensor de proximidad fijado en el exterior del tubo que activaba o desactivaba una bomba de recarga, tal como se puede observar en el esquema. Los lixiviados se recogieron en la parte inferior del montaje a intervalos regulares de tiempo, simulando una lluvia intensa (ensayo 1). Tras la obtención de un volumen suficiente se interrumpió el aporte de agua permitiendo el drenaje libre de la columna. Cuando este cesaba se cerraba el orificio de salida, permaneciendo las muestras en reposo hasta el día siguiente, en el que se reiniciaba el ensayo previa saturación lenta de las columnas desde superficie. Este proceso se repitió durante tres días, intentando reproducir un periodo húmedo (ensayo 2). En este caso se recogía el volumen total lixiviado cada día sin fraccionar.

### 2.3. Caracterización de los lixiviados y estado final de las columnas de suelo

En los volúmenes lixiviados se determinó la concentración de Cd, Pb, Cu, Mn, Fe y Zn, mediante espectrofotometría de absorción atómica, junto con los valores de pH y conductividad eléctrica (C.E.). Tras finalizar los ensayos se extrajeron las columnas de los tubos, fraccionándose en muestras de aproximadamente 10 cm de longitud que, tras determinar su humedad, se dejaron secar y se tamizaron a 2 mm. En ellas se obtuvo el contenido final de formas móviles de los metales pesados evaluados en los lixiviados, según el método descrito en el punto 2.1., así como pH y C.E.

### 3.- Resultados

El comportamiento de los dos tipos de muestras, arenosas y francas, fue muy diferente, comenzando por la conductividad hidráulica, como cabía esperar, para la que se obtuvo un valor medio de 38 y 15 cm/h, respectivamente, durante el primer ensayo. Al tratarse de columnas de suelo inalteradas, para esta exposición se ha optado por representar los resultados correspondientes a una muestra de cada suelo, dado que la evolución de los valores obtenidos seguía un patrón similar entre las repeticiones. La tabla 2 muestra las características concretas de las dos columnas seleccionadas por su representatividad.

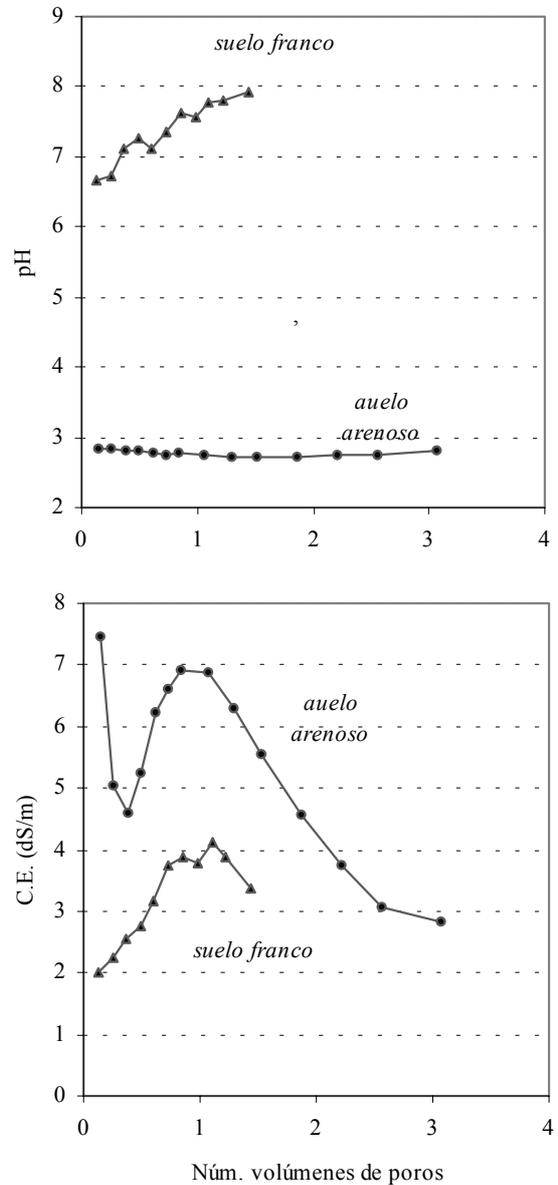
**Tabla 2.** Características de las columnas de suelo.

Muestra	Longitud (cm)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> )	Porosidad
Arenosa	64.5	880	0.35
Franca	67.0	810	0.31

#### 3.1. Ensayo 1

La figura 2 muestra la evolución del pH y la C.E. de los lixiviados obtenidos durante el primer ensayo de lixiviación. Se puede observar cómo en las muestras obtenidas del suelo arenoso el pH permanece prácticamente constante entre los valores 2.7 y 2.9, marcadamente ácido, mientras que en las correspondientes al suelo franco este parámetro sufre una tendencia claramente ascendente,

partiendo de un punto en el entorno neutro hasta alcanzar valores cercanos a 8. Esta diferencia entre ambos suelos va a incidir significativamente en las concentraciones de metales obtenidas en cada caso, como se verá a continuación, ya que la mayoría de estos elementos se encuentran en formas más móviles al aumentar las condiciones ácidas (Handreck, 1994; Richards *et al.*, 2000).



**Fig. 2.** Evolución del pH y la C.E. en los lixiviados (ensayo 1).

Los lixiviados procedentes del suelo arenoso presentan mayores valores de C.E. debido a la mayor solubilidad inducida por las condiciones ácidas. Esto queda corroborado en las figuras 3, 4 y 5, en las que las curvas muestran cómo las concentraciones de todos los metales evaluados son mucho menores en los lixiviados obtenidos en el suelo franco, no apreciables en numerosas ocasiones.

Por el contrario, el suelo arenoso aporta cantidades significativas de todos ellos, con una evolución similar a lo largo del ensayo: se alcanza un máximo de concentración para un volumen equivalente a la porosidad de la columna, disminuyendo a partir de este punto las concentraciones a

medida que progresa el lixiviado del suelo. En este suelo las concentraciones de metales se encuentran correlacionadas entre sí y con el valor de C.E. de forma positiva. El Fe difiere en su comportamiento en cuanto que, a pesar de ser el más abundante en el suelo (ver tabla 1), es desplazado en menor proporción que Zn y Mn, presentando un máximo de concentración mucho más acusado que el resto de metales; este pico coincide con un pequeño descenso del pH (fig. 2), poniendo de manifiesto la elevada sensibilidad de la solubilidad de este metal frente a variaciones de dicho parámetro.

En el suelo franco no se encontró correlación significativa alguna entre los parámetros estudiados en los lixiviados, a excepción del pH y la C.E., correlacionados positivamente (0.81). Apparently, the process of transport of metals in the sandy soil is defined by the maintenance of stable acidic conditions, which have favored the solubility of these elements, while the adsorption mechanisms in the clay soil have complicated the mobility of the metals, tamponing the solution.

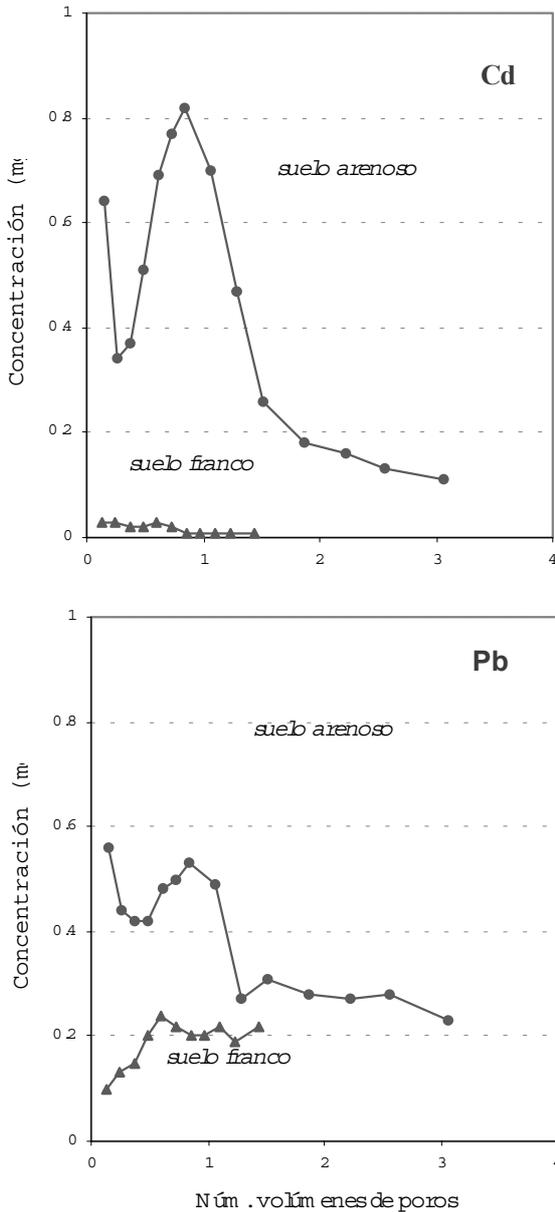


Fig. 3. Concentración de Cd y Pb en los lixiviados (ensayo 1).

Así pues, Zn y Mn son los metales mayoritarios en estos lixiviados, seguidos por Fe y, en menor medida, Cu. Cd y Pb aparecen en niveles muy bajos en relación con los demás metales evaluados.

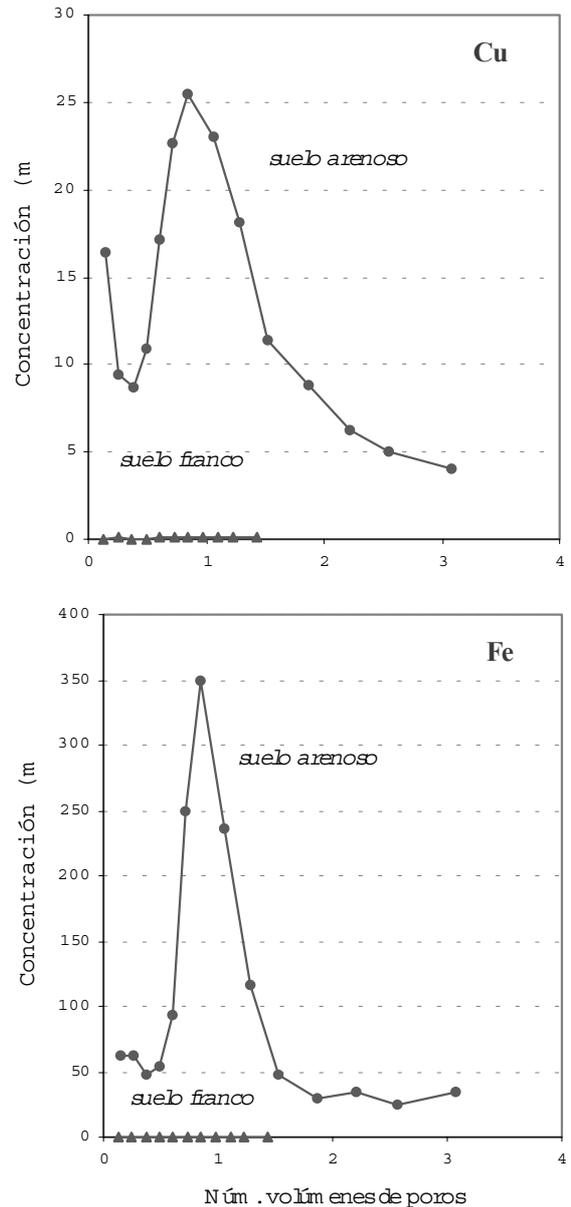


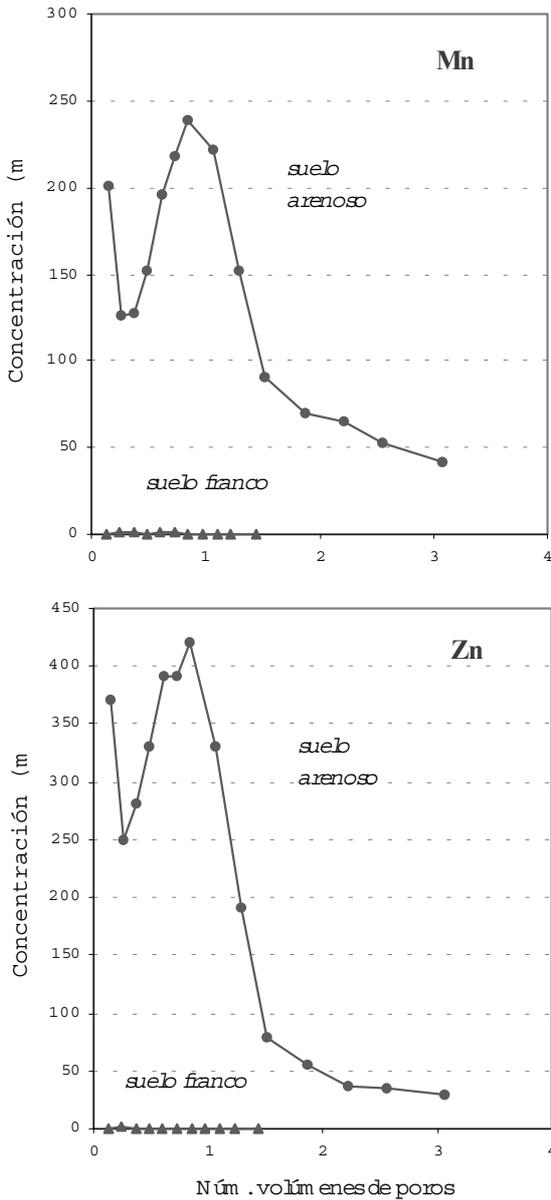
Fig. 4. Concentración de Cu y Fe en los lixiviados (ensayo 1).

La tabla 3 recoge la cantidad total lixiviada de cada metal en ambos suelos al finalizar el primer ensayo. Hay que aclarar que el volumen de lixiviados obtenido es equivalente a 3.1 volúmenes de poros en las muestras arenosas, y 1.4 volúmenes de poros en las francas. Esta diferencia se debe a la mayor conductividad hidráulica

observada en el suelo arenoso durante este ensayo. Las cantidades reflejadas son bastante mayores en el suelo arenoso, siendo prácticamente nulas en el suelo franco a excepción de Zn y Mn aunque, aun en este caso, presentan valores poco relevantes.

**Tabla 3.** Cantidad lixiviada de cada metal en el primer ensayo.

Suelo	Cd	Pb	Cu	Fe	Mn	Zn
Arenoso	0.2	0.2	7.8	78.3	56.5	111.3
Franco	<0.1	<0.1	<0.1	~0	0.2	0.1

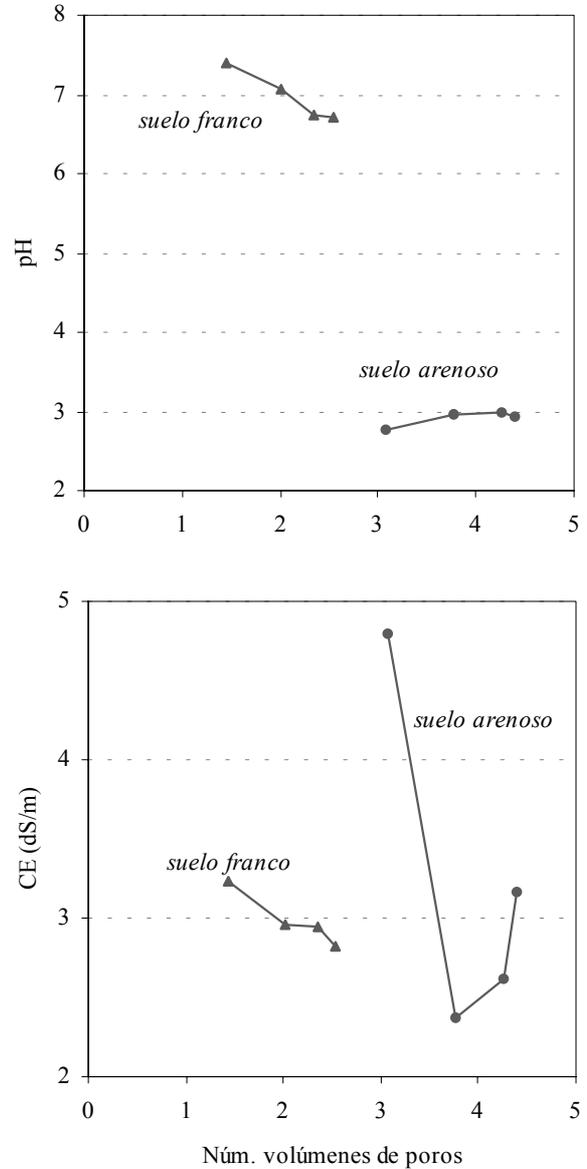


**Fig. 5.** Concentración de Mn y Zn en los lixiviados (ensayo 1).

### 3.2. Ensayo 2

A lo largo de este ensayo se produjo una disminución de la conductividad hidráulica en ambos suelos, desapareciendo las diferencias iniciales y alcanzando un valor final de 2 y 3 cm/h, respectivamente para la muestra

arenosa y franca. La figura 6 muestra las variaciones de pH y C.E. en ambos suelos; en estos gráficos y en los siguientes, los resultados del primer día se han integrado en un punto, ponderando los valores individuales con el volumen correspondiente.



**Fig. 6.** Evolución del pH y la C.E. en los lixiviados (ensayo 2).

En el suelo arenoso el pH se mantiene en los valores iniciales, bastante menores que los encontrados en los lixiviados del suelo franco; en estos últimos se produce una variación más marcada, disminuyendo a medida que avanza el proceso de lavado de la columna. Esta disminución es paralela a la que sufre la C.E., presentando ambos parámetros en estas muestras una correlación de 0.94. Por el contrario, en el suelo arenoso los lixiviados, tras un primer descenso de su C.E., presentan valores crecientes de este parámetro, tendencia que se observa, de nuevo, en las concentraciones de metales correspondientes (fig. 7 y 8).

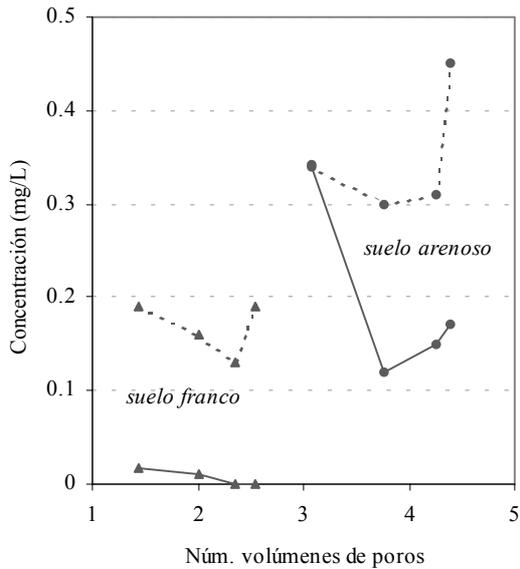


Fig. 7. Concentración de Cd (trazo continuo) y Pb (trazo discontinuo) en los lixiviados (ensayo 2).

Cd y Pb mantienen concentraciones bajas en los lixiviados en ambos tipos de suelo. El resto de metales, al igual que en el ensayo 1, aparecen en los lixiviados del suelo franco con niveles significativamente menores que aquellos correspondientes al suelo arenoso (fig. 9 y 8, respectivamente). Como se puede apreciar en la figura 8, todos los metales experimentan una tendencia final creciente en las muestras del suelo arenoso, a pesar del intenso lavado al que se han sometido, siguiendo las concentraciones el siguiente orden  $Cd < Pb < Cu < Fe < Mn \sim Zn$ , y estando todos ellos excepto el Pb altamente correlacionados entre sí y con la C.E. de forma positiva, y con el valor de pH de forma negativa. Sin embargo, en los lixiviados procedentes del suelo franco este orden resulta ser  $Cd < Pb < Fe < Cu < Zn < Mn$ . En este caso la evolución de cada parámetro presenta mayor divergencia, observándose cómo las concentraciones de Fe y Mn están muy correlacionadas, y de forma inversa con el pH y la concentración de Cd.

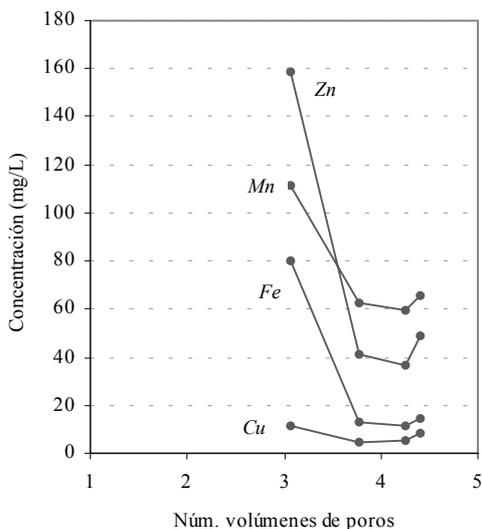


Fig. 8. Concentración de Cu, Fe, Mn y Zn en los lixiviados procedentes del suelo arenoso (ensayo 2).

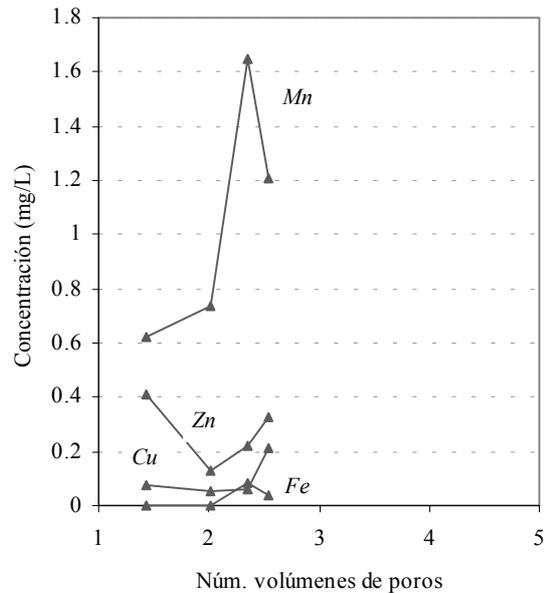


Fig. 9. Concentración de Cu, Fe, Mn y Zn en los lixiviados procedentes del suelo franco (ensayo 2).

### 3.3. Estado final de las columnas de suelo

La figura 10 muestra la variación con la profundidad de los valores de pH y C.E. en las muestras de suelo tras los ensayos de lixiviación. En ambos suelos disminuye la acidez a medida que disminuye la cota; no obstante, en el suelo arenoso el valor máximo de pH es de 3.5, mientras que en el franco es de 6.5. Por el contrario, la C.E. disminuye en las zonas más profundas en ambos suelos hasta valores menores a 0.5 dS/m, manteniéndose en superficie valores superiores a 3 dS/m. En la muestra arenosa las variaciones de ambos parámetros son continuas, prácticamente lineal en el caso del pH, presentando cambios más bruscos los valores del suelo franco.

En cuanto a las concentraciones finales de metales en las columnas de suelo, con excepción del Fe, presentan niveles superiores en el suelo franco (fig. 11 y 12). Cd es el metal con menor presencia, con un máximo de 0.2 y 1 mg/kg en el suelo arenoso y franco, respectivamente, inapreciable en diversos puntos. Fe, por el contrario, es el metal mayoritario, decreciendo los restantes en el orden  $Zn > Mn > Cu$ .

Como se puede observar, el proceso de transporte de metales ha sido más intenso en el suelo arenoso, presentando perfiles más homogéneos, apareciendo en el franco dos máximos de concentración a distinta profundidad, muy superiores a las concentraciones de superficie.

La concentración de Fe, al contrario que el resto, es superior en el suelo arenoso (fig. 13), con valores muy elevados en ambas muestras en relación a los demás metales, debido tanto a su abundancia en el suelo en general, como a constituir uno de los componentes mayoritarios del vertido.

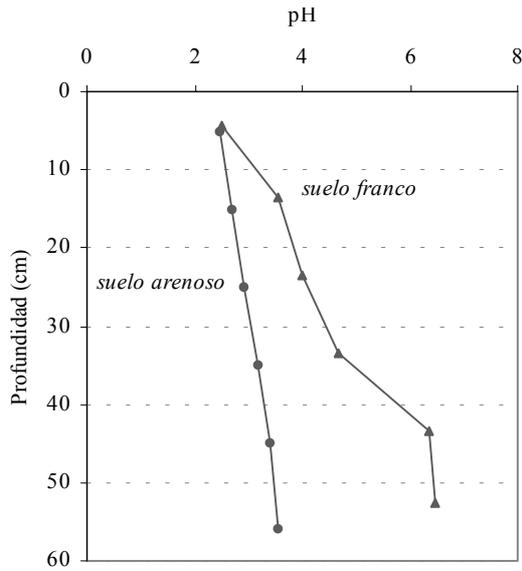


Fig. 10. pH y C.E. en las columnas de suelo tras los ensayos.

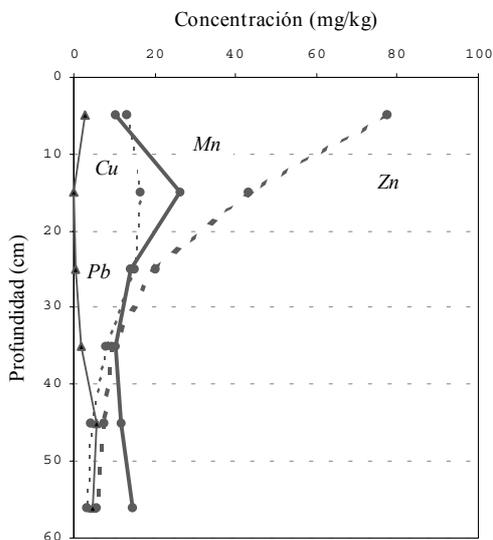


Fig. 11. Concentración de metales en el suelo arenoso tras los ensayos.

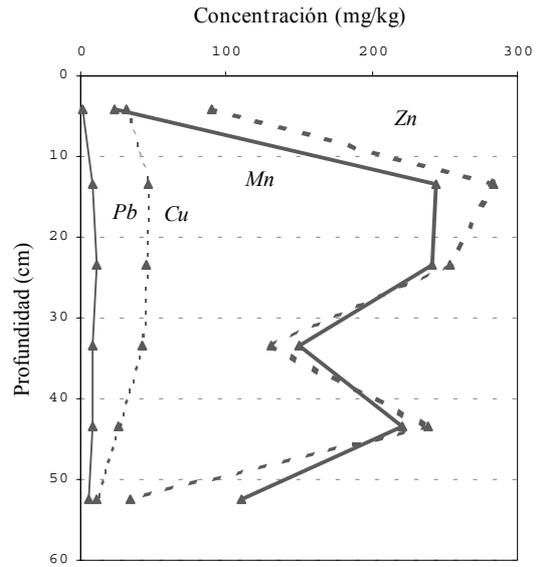


Fig. 12. Concentración de metales en el suelo franco tras los ensayos.

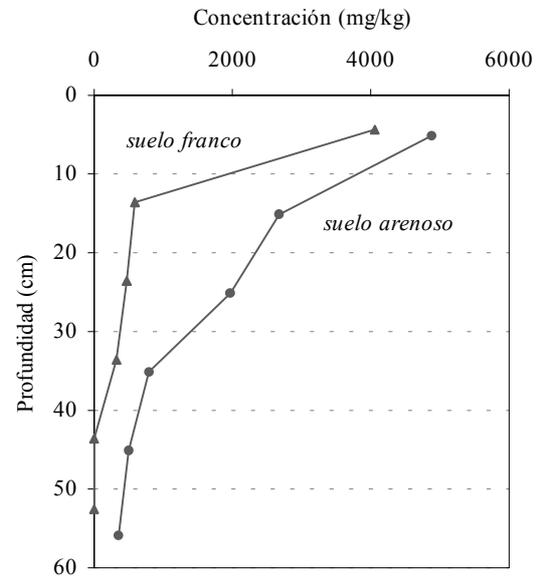


Fig. 13. Concentración de Fe en las columnas de suelo tras los ensayos.

En las muestras arenosas las concentraciones de Fe y Zn están correlacionadas entre sí, y ambas de forma positiva con el valor de C.E. y negativa con el pH. En el suelo franco, sin embargo, los metales correlacionados son Mn y Zn, sin que se observe correlación alguna con el pH o la C.E.; únicamente los niveles de Fe presentan correlación positiva con la C.E. y negativa con el pH. En ambos suelos pH y C.E. muestran una clara correlación, en este caso negativa.

A partir de las concentraciones de los lixiviados y los niveles finales en el suelo se ha efectuado el balance de masas para los metales evaluados. En la tabla 4 aparece tanto la cantidad total inicial de cada metal en forma móvil,  $m$ , estimada como la suma de la final en el suelo y la lixiviada, como la concentración media que supondría en la columna de suelo,  $c$ ; asimismo, se ha calculado la fracción lixiviada que se ha obtenido de los ensayos,  $f_{lix}$ .

**Tabla 4.** Balance de masas de cada metal en los ensayos.

Suelo:	Arenoso			Franco		
	m, mg	c, mg/kg	f <sub>lix</sub>	m, mg	c, mg/kg	f <sub>lix</sub>
Cd	1.4	0.4	0.75	1.9	0.6	0.011
Pb	11.2	3.2	0.11	57.1	17.8	0.006
Cu	68.4	16.9	0.53	106.5	33.2	0.002
Zn	559.7	160.7	0.84	575.6	179.4	0.001
Mn	424.4	121.8	0.87	546.9	170.7	0.003
Fe	5989	1719	0.03	2361.2	736.8	~0

Se puede observar cómo, a excepción del Fe, el suelo franco posee una cantidad inicial de metales superior al suelo arenoso, siendo la diferencia más marcada para Pb y Cu, con Fe, Zn y Mn, como elementos mayoritarios; sin embargo, las fracciones lixiviadas son prácticamente insignificantes en todos los casos. En el suelo arenoso hay que destacar que los niveles iniciales se ordenan Fe>>Zn>Mn>Cu>Pb>Cd, y las fracciones lixiviadas difieren, resultando Mn~Zn>Cd>Cu>Pb>Fe.

#### 4.- Discusión

A pesar de que la textura de los dos tipos de suelo es bastante arenosa, un pequeño incremento de la fracción limo permite limitar drásticamente el transporte de metales en profundidad. En ambas muestras la relación entre los valores de pH y C.E. es opuesta. En el suelo arenoso las variaciones de concentración de metales obedecen a la dinámica de lavado y no a cambios significativos del pH del suelo, que permanece prácticamente constante en el intervalo ácido. La solubilidad de los metales se ve favorecida y esto determina la mayor o menor acidez de los lixiviados obtenidos (Sims, 1986), y una mayor C.E. en los mismos. Según describen Jury y Flüher (1992) la oxidación de la pirita puede causar un marcado descenso del pH, sobre todo en aquellos suelos con escaso poder tamponador; este proceso ha podido verse más favorecido en los suelos más arenosos que, al perder agua con mayor rapidez, favorecen las condiciones oxidantes en periodos subsaturados.

En el suelo franco, las altas variaciones de pH en el suelo desde valores ácidos en superficie a valores neutros en profundidad repercuten en el movimiento de los metales, siendo la causa de la menor solubilidad de los mismos y, por tanto, su menor aporte hacia zonas más profundas. Como resultado, las concentraciones de metales son mucho menores y no se presentan tendencias relacionadas con las variaciones sufridas por el pH o la C.E. en los lixiviados. Asimismo, el contenido inicial y final de metales en este suelo es mayor. Esta influencia de la textura sobre la solubilidad de los distintos metales en el suelo ha sido corroborada por numerosos autores, a igualdad de otros factores también importantes, como son el contenido de materia orgánica y de carbonato cálcico (Shuman, 1979; Li y Shuman, 1996; Charlatchka y Cambier, 2000).

La diferente dinámica de transporte de cada metal en cada suelo depende de la naturaleza de cada uno y de su grado de interacción con el suelo, y ello redundará en las distintas correlaciones encontradas entre los parámetros estudiados en cada caso; al ser mayor la retención de metales por el suelo en las muestras francas, la evolución

de las concentraciones obtenidas es más diversa y los perfiles finales en las columnas más marcados (McBride, 1989). Así, la fuerte sensibilidad de la cantidad de Fe móvil a los valores de pH (Williams *et al.*, 1985) ha quedado puesta de manifiesto, con una fracción lixiviada nula en los puntos con pH neutro. Las mayores fracciones lixiviadas se corresponden con Cd, Mn y Zn, como asimismo obtuvieron Shuman (1979) y Schirado *et al.* (1986) en sus ensayos.

A pesar de que las condiciones de lavado han sido muy intensas en estos ensayos, se observan concentraciones crecientes al final de los mismos, con valores elevados en los lixiviados procedentes del suelo arenoso. Esto indica que el grado de contaminación residual puede ser considerable en algunos puntos.

#### 5.- Conclusiones

El movimiento potencial de metales en la zona estudiada puede ser muy favorecido por dos factores fundamentales: el primero, las condiciones físicas del suelo, con una predominancia de la fracción arenosa, que facilita el proceso de infiltración; el segundo, y como se ha comprobado, más influyente, la escasa interacción del suelo con los residuos, no controlando los valores ácidos de pH.

Con respecto al primer punto, las zonas con mayor contenido en arena permiten un mayor flujo de agua a su través; además, es en las mismas donde el pH prácticamente no sufre cambios desde valores inicialmente muy ácidos, lo cual ha condicionado fuertemente una mayor solubilidad de los metales. Los dos factores unidos han potenciado un transporte a lo largo del perfil de suelo de cantidades apreciables de todos los metales estudiados. El contenido de arcilla en las muestras estudiadas ha sido equivalente. Sin embargo, aquellos puntos con textura menos arenosa debido al mayor valor de la fracción limo (36.6% de limo en las muestras francas frente al 21% de limo en las muestras arenosas), retienen estos metales en una gran proporción, a pesar de que las concentraciones iniciales de los mismos en forma móvil eran, en general, más elevadas.

Los metales más abundantes en la zona son Fe, Mn y Zn; no obstante las cantidades transportadas sólo son significativas en las muestras correspondientes a los puntos con textura más arenosa, resultando las mayores fracciones lixiviadas las correspondientes a Mn, Zn y Cd., y de ellos Zn el metal que supone mayor riesgo. A pesar de que en estas muestras un volumen de poros equivale a una lluvia de 240 L/m<sup>2</sup>, cantidad muy elevada para precipitaciones diarias, la prácticamente nula interacción del suelo con los componentes residuales permite asemejar las condiciones de este ensayo a las de un periodo húmedo prolongado, superándose con creces en la zona dicho volumen de precipitación en la estación lluviosa, con episodios similares repetidos en los tres últimos años.

Como conclusión, la localización de graveras y bolsas con textura arenosa y la adopción de medidas en estas zonas encaminadas a aumentar los valores de pH de forma

directa o indirecta, constituyen la principal vía de control de la contaminación residual en esta cuenca.

## 6.- Referencias

- Alloway, B.J. 1995. Soil processes and the behaviour of metals. En: *Heavy metals in soils*, pp. 122-151. B.J. Alloway (ed.). Blackie. Londres.
- Charlatchka, R. y Cambier, P. 2000. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, air & soil pollution 118*: 143-167.
- Handreck, K.A. 1994. Effects of pH on the uptake of cadmium, copper and zinc from soilless media containing sewage sludge. *Commun. Soil Sci. Plant Anal. 25*: 1913-1927.
- Jury, W.A. y Flübler, H. 1992. Transport of chemicals through soil: mechanism, models and field applications. *Adv. Soil Sci. 47*: 141-201.
- Li, Z. y Shuman, L.M. 1996. Heavy metal movement in metal contaminated soil profiles. *Soil Sci. 161*: 656-666.
- McBride, M.B. 1989. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci. 10*: 1-56.
- Richards, B.K., Steenhuis, 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. Poll. 109*: 327-346.
- Schirado, T., Vergara, I., Schalscha, E.B. y Pratt, P. E. 1986. Evidence for movement of heavy metals in soil irrigated with untreated wastewater. *J. Environ. Qual. 15*: 9-12.
- Serrano, J. 2000. El Corredor Verde del Guadamar, dos años después del vertido de las minas de Aznalcóllar. *Medioambiente 34*: 24-31.
- Shuman, L.M. 1979. Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Sci. 127*: 10-17.
- Sims, T.J. 1986. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J. 50*: 367-373.
- Ure, A.M. 1995. Methods of analysis for heavy metals in soils. En: *Heavy metals in soils*, pp. 58-95. B.J. Alloway (ed.). Blackie. Londres.
- Williams, D.E., Vlamis, J., Pukite, A.H. y Corey, J.E. 1985. Metal movement in sludge-treated soils after six years of sludge addition: 2. Nickel, cobalt, iron, manganese, chromium and mercury. *Soil Sci. 140*: 120-125.
- Xu, T., S.P. White, K. Pruess y G. H. Brimhall. 2000. Modeling of pyrite oxidation in saturated and unsaturated subsurface flow systems. *Transp. Por. Media 39*: 25-56.