

# Estudio de la capacidad de adsorción del manganeso en suelos y sedimentos fluviales del distrito minero de Linares (Jaén)

*Manganese adsorption on soils and bed sediments from the Linares mining district (Jaén)*

K. El Mabrouki (\*), C. Carrillo (\*), J. Benavente (\*) y M.C. Hidalgo (\*\*)

(\*) Instituto del Agua, Universidad de Granada, c/ Ramón y Cajal, 4, Edif. Fray Luis de Granada, 18071-Granada.

(\*\*) Departamento de Geología, Universidad de Jaén, E.U.P. Linares, c/ Alfonso X El Sabio, 28, 23700-Linares.

## ABSTRACT

*Manganese adsorption is studied in batch experiments with material collected in the Linares mining district (Jaén). Samples were taken from a 25 cm depth horizon in Quaternary and Miocene soils and bed sediments of the Guadial River. The parameters controlling metal uptake have been evaluated in order to analyze the influence of soil composition on the fixation of manganese from aqueous solutions. Soils and bed sediments are characterized by basic pH and elevated content on organic matter, clay fraction and Fe and Al oxides, with maximum values in Miocene soil samples. Such physical-chemical characteristics favor the adsorption capacity of soils. In fact, Mn batch experiments show a very high solute saturation density in Miocene marls (about 1700 mg/g), even greater than the adsorption capacity in Quaternary soil and bed sediment samples (about 1200 mg/g). This first results indicate a high immobilization capacity for manganese, impeding the advance of the contamination under natural conditions.*

**Key words:** soil pollution, heavy metals, manganese adsorption, Linares mining district.

*Geogaceta, 29 (2001), 47-49*

*ISSN: 0213683X*

## Introducción y objetivos

El depósito de los residuos procedentes de las actividades mineras y en muchos casos su abandono, provoca la incorporación de los metales pesados a los suelos y su transporte hacia las aguas superficiales y subterráneas, dando lugar a una eventual contaminación. En este proceso las interacciones entre las partículas sólidas del suelo y los metales juegan un papel muy importante en la regulación de la concentración de metal presente en disolución. Así la adsorción puede considerarse un primer paso en la separación de los metales pesados del ciclo hidrológico.

En el presente trabajo se estudia la capacidad de adsorción de tres suelos procedentes de la comarca de Linares, zona donde ha existido un importante distrito minero constituido por más de un millar de explotaciones, con más de 65 kilómetros de pozos maestros y unos 800 kilómetros de galerías con profundidades que llegaron a superar, los 600 m. Se explotaron fundamentalmente mineralizaciones filonianas de sulfoantimoniuros de Pb y Ag y sulfuros de Cu-Fe encajadas en granitos. Esta actividad minera ha dejado numerosas escombres-

Muestra	1	2	3
pH (10g /25 ml H <sub>2</sub> O)	8,35	7,38	8,34
% Arcilla	15,10	37,38	51,47
% Limos finos	16,36	38,76	30,12
% Limos gruesos	13,78	9,47	10,90
% Arenas	54,77	14,40	7,52
% MO	3,9	7,9	5
% CaCO <sub>3</sub>	12	1,9	22
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,99	18,51	9,09
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8	6,03	3,79

Tabla 1.- Características físico-químicas de las muestras de suelos estudiadas: 1, Cuaternario; 2, Río Guadial; 3, Mioceno.

Table 1.- Physical and chemical properties of the studied soil samples: 1, Quaternary, 2, Guadial River; 3, Miocene.

ras, tanto de mina como de fundición, que ocupan sectores relativamente extensos en el área, lo que puede tener consecuencias ambientales negativas. De hecho, las aguas superficiales de este distrito minero presentan contenidos en Mn y Zn próximos al mg/l, así como una importante carga de sólidos en suspensión ligada a la erosión de estas escombreras de mina (Hidalgo *et al.*, 1998, 1999).

## Metodología

El estudio se ha realizado sobre tres muestras de suelo seleccionadas como representativas de los principales tipos de suelos de la zona de Linares a partir de un muestreo más amplio (El Mabrouki *et al.*, 2000), tomadas en el horizonte correspondiente a los primeros 25 cm. La muestra 1 procede del paraje de La Garza, zona con gran desa-

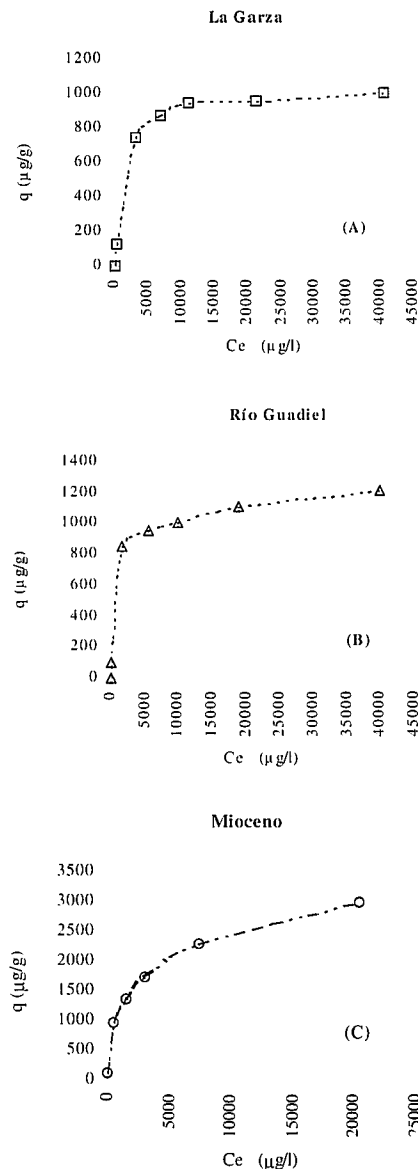


Fig. 1.- Isotermas de adsorción del manganeso sobre las muestras de suelos estudiadas (Ce: concentración en el equilibrio; q: cantidad de Mn adsorbida por unidad de suelo; A, Cuaternario; B, Río Guadiel; C, Mioceno).

Fig. 1.- Adsorption isotherms of Mn on studied soils (Ce: equilibrium concentration; q: adsorbed manganese in soil; A: Quaternary; B: Guadiel River; C: Miocene).

rollo de escombreras, y corresponde a suelo agrícola desarrollado sobre depósitos aluviales cuaternarios; la muestra 2 corresponde a sedimentos de fondo del río Guadiel, principal cauce que drena la zona, y la muestra 3 corresponde a suelos desarrollados sobre materiales margosos del Mioceno, aparente-

	Langmuir			Freundlich		
	K	M	r <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	r <sup>2</sup>
1	0.00035	1250	0.998	14.6464	0.4329	0.8279
2	0.00204	1111.11	0.9998	32.6354	0.3701	0.8848
3	0.01151	1666.66	0.9968	55.1744	0.4206	0.9854

Tabla 2.- Ajuste de las isotermas de las muestras estudiadas a los modelos de Langmuir y de Freundlich. K: constante de adsorción de Langmuir; M: constante de saturación; K<sub>F</sub>: constante de adsorción de Freundlich; n: constante empírica.

Table 2.- Langmuir and Freundlich fit of the isotherms. K: Langmuir adsorption constant; M: saturation constant; K<sub>F</sub>: Freundlich adsorption constant; n: empirical constant.

mente no afectados por la minería.

Una vez en laboratorio, las muestras se secaron al aire libre y se tamizaron separando la fracción menor a 2 mm. La caracterización de los suelos se realizó utilizando los métodos de Tyurin (1951) para la materia orgánica, Robinson (1992) para la textura, y el pH se midió con un pHmetro en una suspensión 1/2,5 de suelo/agua. El carbonato cálcico se ha determinado utilizando un calcímetro Bernald (Guitian y Carballas, 1976). Los óxidos de Fe y Al se determinaron mediante fluorescencia de rayos X.

Las isotermas de adsorción se obtienen a temperatura de 20°C, agitando 1 g de cada uno de los suelos estudiados con 100 ml de disoluciones de manganeso a diferentes concentraciones (1, 10, 15, 20, 30 y 50 mg/l) preparadas a partir de MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Pasadas 72 horas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, se separa el líquido sobrenadante por centrifugación y finalmente se determina la concentración de manganeso en el sobrenadante mediante espectrofotómetro de absorción atómica 4100 ZL (cámara de grafito).

El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio se ha determinado previamente mediante ensayos cinéticos.

**Resultados y discusión**

*Características físico-químicas de los suelos*

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos del análisis de las muestras de suelo. Como se puede observar, en los tres casos el pH de los suelos es moderadamente básico y aparecen valores altos de materia orgánica.

En lo referente a la distribución granulométrica, las muestras son predominantemente arcillo-limosas con un porcentaje alto de arcillas en los tres

casos, aunque resulta especialmente elevada en la muestra 3, que alcanza el 51 %. El contenido en CaCO<sub>3</sub> es más variable y los porcentajes más altos aparecen igualmente en la muestra procedente de los materiales margosos miocenos.

El sedimento del río Guadiel presenta unos porcentajes más elevados en contenidos de óxidos de Al y Fe que las otras dos muestras.

En general, destaca la composición textural fina de los tres suelos, por lo que es de esperar una gran capacidad de adsorción en los mismos.

*Isotermas de adsorción del manganeso.*

A partir de los datos obtenidos de las experiencias en "batch", se ha representado gráficamente las isotermas de adsorción del manganeso en los tres suelos estudiados (figura 1).

Se han utilizado los modelos de Langmuir y de Freundlich para ajustar las isotermas obtenidas. Los parámetros de ajuste se resumen en la Tabla 2

Las isotermas obtenidas podrían pertenecer al tipo "L", que, según la clasificación de Giles *et al* (1974), es típica de una adsorción fuerte no competitiva y no lineal. En el caso de la isoterma de la muestra 3, que presenta una capacidad de adsorción de manganeso mucho mayor que los sedimentos del Guadiel y de La Garza, podría pertenecer al tipo "H", que es un caso especial de las isoterma "L" donde la adsorción es mucho mas fuerte y existe alta afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. De hecho, del último tramo de la isoterma de la muestra 3, se aprecia que el suelo no se ha llegado a saturar.

Por otra parte, en los resultados obtenidos del ajuste de Freundlich y de Langmuir se aprecia que en los tres ca-

El modelo de Langmuir es el que mejor reproduce las isotermas de los tres suelos estudiados. También se confirma la gran capacidad máxima de adsorción que presenta la muestra 3 (1666 mg/g), más elevada que para los suelos de Guadiel y de La Garza (1111 y 1250 mg/g respectivamente).

La gran capacidad de adsorción que presentan los tres suelos estudiados y, en mayor grado, el suelo sobre margas miocenas, podría ser debida a los altos porcentajes de arcillas, materia orgánica y óxidos de Fe y Al, que al ser complejos coloidales con carga eléctrica y con gran superficie específica pueden contribuir a aumentar la capacidad de adsorción de estos sedimentos. Además, el alto contenido en  $\text{CaCO}_3$  de la muestra 3 hace pensar en la existencia de fenómenos de precipitación que se añaden al de adsorción.

#### Consideraciones finales

El abandono de explotaciones de sulfuros metálicos, como el caso aquí tratado, constituye una circunstancia de la que cabe esperar, en principio, con-

secuencias medioambientales negativas: aguas ácidas de mina, lixiviación de escombreras, movilización de metales pesados, etc. En este contexto, la presencia de suelos o sedimentos fluviales con elevada capacidad de retención de este tipo de contaminantes supone una protección frente a su eventual presencia en los recursos hídricos, máxime cuando la mayor parte de estos recursos se utilizan con fines agrícolas. Este parece ser el caso de las muestras ensayadas, procedentes del distrito de Linares, en relación con el manganeso, a tenor de los resultados que aquí se han presentado. No obstante, el comportamiento que se ha identificado puede ser incompleto si se trata de caracterizar situaciones reales donde las condiciones de equilibrio (admitidas en los experimentos como los aquí tratados) pueden no cumplirse. En cualquier caso, los parámetros obtenidos constituyen un punto de partida obligado para la realización de experimentos en columnas que reproduzcan el comportamiento de los contaminantes en determinados suelos en situaciones dinámicas, que proporcionan una mejor representación del

transporte de solutos en condiciones de campo.

#### Agradecimientos

Trabajo realizado en el marco del proyecto HID98-0983 financiado por la DGICYT.

#### Referencias

- El Mabrouki, K., Hidalgo, M.C. y Benavente, J. (2000): *Geotemas*, 1 (3), 101-104.
- Giles, C. H., Smith, D., y Huiston, A. (1974): *J. Colloid Interface. Sci.*, 47: 755-765.
- Gutián, F. y Carballas, T. (1976): *Técnicas de análisis de suelo. Ed. Picro Sacro. Santiago.*
- Hidalgo, M.C., Rey, J. y Benavente, J. (1998): *Geogaceta*, 24:175-178.
- Hidalgo, M.C., Rey, J. y Benavente, J. (1999): *Mine, Water & Environment, I.M.W.A. Congress, Sevilla: 183-188.*
- Robinson, G.W. (1992): *J. Agr. Ac.*, 12: 306 - 321.
- Tyurin, I. V. (1951): *Trudy Pochr. Inst. Dokuchaev.*