

Distribución de los contenidos de Fe y Pb en escombreras, suelos y sedimentos del distrito minero de Linares (Jaén)

Distribution of Fe and Pb contents in tailings, soils and sediments of the Linares (Jaén) mining district

K. el Mabrouki ⁽¹⁾, J.M. Hidalgo García ⁽¹⁾, M.C. Hidalgo Estévez ⁽²⁾, J. Benavente Herrera ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto del Agua, Universidad de Granada, c/ Ramón y Cajal, nº 4, 18071-Granada, España. E-mail: kaltoum@ugr.es, jbenaven@ugr.es

⁽²⁾ Departamento de Geología, Universidad de Jaén, E.U.P. Linares, c/ Alfonso X El Sabio, 28, 23700-Linares, España. E-mail: chidalgo@ujaen.es

ABSTRACT

Soils and sediments from historical metallic sulphides mining and smelting areas in Linares (Jaén) have been sampled for both the determination of the total amount of heavy metals and the analysis by a 5-step sequential extraction procedure. Fe and Pb have been determined on each extraction solution, defined as: exchangeable, bound to carbonates, bound to Fe-Mn oxides, bound to organic matter and sulphides, and residual. High concentrations of the total metals were found in all the 12 studied samples. The maximum contents for total Fe (80.000 to 200.000 mg/kg) are related to smelting tailings. This is not the case for total Pb, with maximum levels (20.000 mg/kg) located in soils and sediments near the mining tailings. The most marked difference found between Fe and Pb distribution is the much higher proportions and concentrations of Pb in the exchangeable fraction, indicating greater mobility and bioavailability of this toxic metal which is a feature of important environmental concern.

Key words: heavy metals, soil sequential extraction, abandoned sulphide mines.

Geogaceta, 33 (2003), 87-90
ISSN:0213683X

Introducción

En el batolito de Linares, al norte de la provincia de Jaén, se encuentra uno de los yacimientos filonianos de sulfuros de plomo y cobre más importantes de Europa, que ha sido históricamente objeto de una intensa explotación, desaparecida en la década de los noventa. Esta minería subterránea ha generado grandes cantidades de material residual acumulado en escombreras, tanto de mina como de fundición, que ocupan sectores relativamente extensos. El contenido en sulfuros de esta ganga, aunque suele ser relativamente bajo, puede tener consecuencias ambientales negativas, ya que tales minerales son inestables en las condiciones oxidantes a que quedan expuestos. Ello motiva la generación en algunos de estos enclaves de lixiviados con contenidos elevados en sulfatos y en ciertos elementos metálicos y condiciona, además, la existencia en las aguas superficiales de una importante carga de sólidos en suspensión ligada a la erosión de las escombreras de mina (Hidalgo *et al.*, 1998; 1999).

Estos contaminantes metálicos movilizados por las aguas de escorrentía pue-

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH	8.33	9.02	7.70	8.62	8.57	8.45	8.37	9.28	9.81	9.17	8.56	7.81
% Arenas	6.8	76.8	34.7	69.7	77.5	59.5	85.8	50.3	56.6	77.5	11.3	15.0
% Limos	63.2	8.1	40.8	14.5	5.5	15.2	0.7	25.9	24.1	7.5	67.1	40.5
% Arcillas	30.0	15.1	24.4	15.9	17.0	25.3	13.5	23.8	19.3	15.0	21.6	44.5
% M.O.	0.46	0.36	1.05	0.64	0.43	2.02	0.81	2.50	4.30	0.40	0.45	3.40
% N	0.11	0.10	0.29	0.07	0.19	0.66	0.07	0.24	0.29	0.18	0.09	0.90
% CaCO ₃	35.2	27.0	18.8	30.9	2.9	0.5	2.7	8.0	0.5	4.0	30.0	1.9
CIC (cmol _c /kg)	30.3	0.4	6.4	0.4	0.5	11.7	0.4	16.1	9.9	1.3	7.2	18.8

Tabla I.- Características físico-químicas de las muestras estudiadas.

Table I.- Physical-chemical characteristics of the studied samples.

den quedar fijados en los sedimentos de los cauces o sobre los suelos agrícolas, distribuidos en las diferentes fracciones del suelo. La contaminación del suelo se ve agravada por el hecho de que el material de las escombreras es desmantelado para ser utilizado sin ningún control sobre campos de cultivo o en la construcción, aumentando la extensión de un problema que, en un principio, se limitaba al entorno de las explotaciones mineras. Además, sobre los terrenos que ocupaban

los residuos mineros, se implantan cultivos, sobre todo de olivar, sin haber eliminado previamente la capa superficial de suelo sobre la que se desarrolló la escombrera.

Tal situación conduce a la existencia de contenidos muy elevados en metales totales en ciertos suelos de la comarca minera, como ha sido puesto de manifiesto recientemente por El Mabrouki *et al.* (2000, 2001) y Martínez-López (2002). Sin embargo, la determinación del conte-

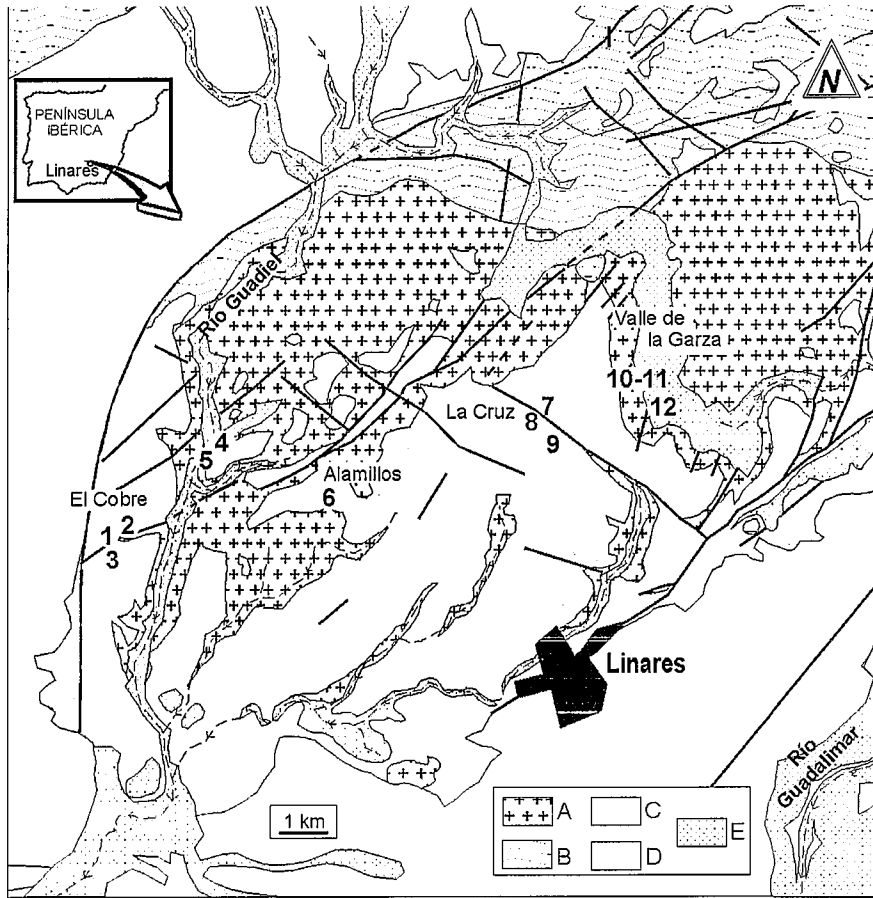


Fig. 1.- Cartografía simplificada y localización de los puntos de muestreo. A, granito; B, filitas (Paleozoico); C, conglomerados y lutitas (Triásico); D, margas y arenas (Mioceno); E, depósitos aluviales (Cuaternario).

Fig. 1.-Geological map of the studied area and location of the sampling points. A, granite; B, phyllites (Palaeozoic); C, conglomerates and lutites (Triassic); D, marls and sands (Miocene); E, alluvial deposits (Quaternary).

nido metálico total, aunque ofrece una valiosa información, resulta insuficiente para evaluar la posible movilidad y biodisponibilidad de los metales bajo diferentes condiciones medioambientales. Para ello, es necesario utilizar métodos de extracción selectiva, que permiten obtener información acerca de las formas de asociación de los metales a los diferentes componentes de la muestra (carbonatos, óxidos, materia orgánica, sulfuros, silicatos, etc.) y de su relativa facilidad de liberación.

En este trabajo se presenta el primer estudio realizado en el distrito minero de Linares sobre la distribución de metales pesados (Fe y Pb) en las distintas fracciones del suelo.

Metodología

Se han seleccionado un total de 12 puntos de muestreo, localizados en aquellos lugares que parecían más sensibles a la contaminación (figura 1). Así, las muestras 1, 2 y 3 proceden de la zona de

la mina El Cobre, dedicada actualmente al cultivo de olivos. La escombrera de esta mina, de gran tamaño, está formada por una alternancia de capas arcillosas (muestra 1) y arenosas (muestra 2). La muestra 3 se ha tomado fuera de la escombrera, sobre suelo de olivar. La muestra 5 corresponde a los sedimentos del río Guadiel, principal cauce que drena la zona y recoge los lixiviados de un gran número de escombreras, especialmente en época de lluvias. La muestra 4 se tomó en una de estas escombreras de finos (mina de Adaro) adyacente al río. La muestra 6 corresponde a suelo agrícola de la zona de Alamillos, donde se han desmantelado prácticamente todas las escombreras para implantar olivar. Las muestras 7, 8 y 9 se tomaron en la Fundición de La Cruz: la 7 en la propia escombrera de fundición, la 8 en los sedimentos de una balsa de decantación de lixiviados y la 9 -aguas abajo de la anterior- en los sedimentos de la charca de Arrayanes, donde se acumulan los lixiviados de la escombrera de La Cruz.

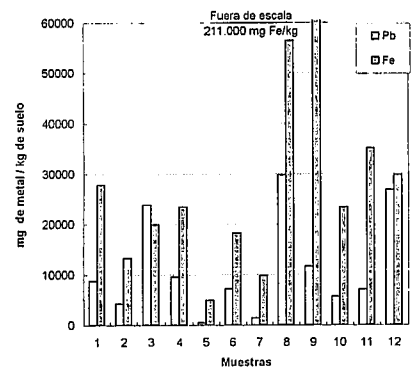


Fig. 2.- Contenido en Fe y Pb total en las muestras estudiadas.

Fig. 2.- Total Fe and Pb contents in the studied samples.

Finalmente, las muestras 10, 11 y 12 proceden del valle de La Garza: la 10 (nivel arenoso) y la 11 (nivel arcilloso) corresponden a material de la escombrera principal, en tanto que la 12 se ha obtenido en los sedimentos de una de las lagunas formadas por el hundimiento de galerías subterráneas.

Todas las muestras se han tomado entre 5 y 20 cm de profundidad. Una vez en laboratorio, 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 total y Robinson (1992) para la textura, en tanto que 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. Para la determinación del contenido en elementos pesados, las muestras fueron sometidas a dos tratamientos diferentes: a) análisis del metal total mediante digestión con mezcla de HNO₃+HF+HCL y posterior determinación del contenido en Fe y Pb total por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) con cámara de grafito, y b) extracción selectiva de Fe y Pb. Esta última técnica consiste en la aplicación al suelo o sedimento de distintos reactivos específicos, siguiendo una secuencia diseñada para distinguir el metal, o sus especies, presente en distintas fases. Se ha utilizado el método de Tessier *et al.* modificado, propuesto por Pérez-Muñoz (1998). Las cinco fracciones obtenidas corresponden a metal intercambiable, metal ligado a carbonato o absorbido, metal ligado a óxidos de hierro y manganeso, metal ligado a materia orgánica o sulfuro y metal residual (ligado a la matriz mineral). El análisis del contenido en Fe y Pb en las soluciones extraídas se realiza, igual que en el caso anterior, mediante EAA.

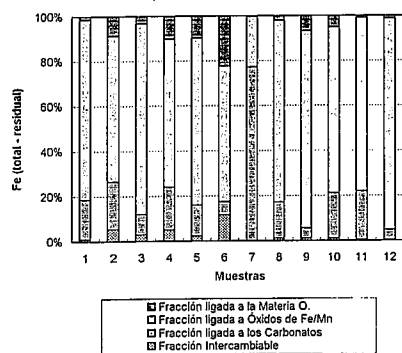


Fig. 3.- Distribución (%) del Fe a partir de la extracción selectiva, descontada la fracción residual.

Fig. 3.- Distribution (%) of Fe from sequential extraction (residual fraction excluded).

Resultados

Los resultados obtenidos en el análisis físico-químico de las muestras de suelo se presentan resumidos en la Tabla 1. El pH de los suelos es básico en todos los casos y, en general, todos los suelos presentan una fracción arcillosa importante, aunque resulta especialmente elevada en las muestras 8-9 (sedimentos de la balsa de La Cruz y charca de Arrayanes) y en la 12 (laguna de La Garza). Los porcentajes de materia orgánica total más elevados corresponden, como cabría esperar, a aquellas muestras tomadas en suelos de cultivo (3 y 6) y en los sedimentos de charcas y lagunas (8, 9 y 12). Las muestras 1, 6, 8 y 12 son las que tienen una mayor capacidad de intercambio catiónico (CIC). Esto resulta coherente con los porcentajes elevados de fracción arcillosa y materia orgánica de estos suelos de olivar y sedimentos de charca, ya que tales compuestos -al tener carácter coloidal y poseer cargas eléctricas- son los que contribuyen al aumento de la CIC.

En la figura 2 se presentan los contenidos en Fe y Pb total de las muestras estudiadas, en tanto que las figuras 3 y 4 muestran los resultados de la extracción selectiva de las diferentes fracciones. Estos datos permiten estimar el rendimiento del proceso, que se obtiene dividiendo la suma de las 5 fracciones de un elemento en una muestra por el contenido total de dicho elemento, expresado en porcentaje. El rendimiento del proceso de extracción para el Fe es óptimo (96% como valor medio). Para el Pb, sin embargo, los valores obtenidos para metal total son mucho más bajos que la suma de las fracciones determinadas mediante la extracción selectiva, lo que significa que el proceso de

obtención del metal total no es el más adecuado para este caso. Por ello, se ha considerado el contenido total en Pb como la suma del obtenido para las distintas fracciones del suelo.

El contenido total en Fe (figura 2) está comprendido entre 15.000 y 30.000 mg/kg para la mayoría de las muestras (1, 3, 4, 6, 10, 11 y 12). Para las muestras 2, 5 y 7 ese rango es de 5.000 a 15.000 mg/kg, siendo los sedimentos del río Guadiel (5) los que presentan el menor contenido. Un caso aparte es el de la balsa de La Cruz (muestra 8) con 58.000 mg/kg y el de la charca de Arrayanes (muestra 9) con 211.000 mg/kg.

En el caso del Pb (figura 2), las muestras 3 (suelo de olivar), 8 (balsa de decantación) y 12 (laguna) son las que presentan un mayor contenido en este elemento, con valores por encima de los 20.000 mg/kg. La escombrera de fundición (muestra 7) y los sedimentos del río Guadiel (muestra 5) son los que presentan un menor contenido, inferior a los 2.000 mg/kg. El resto de las muestras están comprendidas entre 5.000 y 12.000 mg/kg.

La extracción selectiva del Fe indica que éste se concentra en un 80-90 % en la fracción residual (figura 3), en tanto que la fracción intercambiable resulta inferior al 1 %, con un contenido de Fe entre 5 y 130 mg/kg. Por ello, en la figura 3 se ha eliminado la fracción residual para poder distinguir mejor las otras fracciones. Se observa así que la fracción que corresponde a óxidos de Fe y Mn supera de forma notable a las demás, excepto para la muestra 7. En esta última, la fracción con mayor porcentaje de Fe es la carbonatada, con un valor próximo al 30%.

A diferencia del Fe, el Pb no se encuentran retenido principalmente en la fase residual, sino que se distribuye preferentemente entre las otras fracciones del suelo. La fracción más abundante, en general, es la carbonatada (figura 4), con porcentajes que alcanzan hasta el 70 % en las escombreras de mina (muestras 1, 4 y 11). En el caso de las muestras de sedimentos y suelos, se aprecia un mayor porcentaje de Pb ligado a óxidos y materia orgánica. Hay que mencionar como una excepción la muestra 9 (Arrayanes), que presenta el porcentaje más bajo de la fracción de carbonatos y el más alto de la materia orgánica y de la intercambiable.

Discusión y conclusiones

Los contenidos totales en Fe y Pb obtenidos concuerdan con los valores presentados en otros trabajos previos (El Mabrouki *et al.*, 2000; Martínez-López,

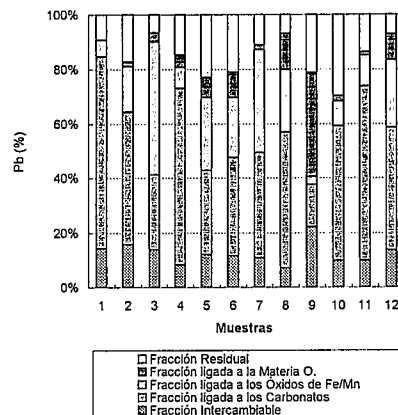


Fig. 4.- Distribución (%) del Pb a partir de la extracción selectiva.

Fig. 4.- Percentage distribution of Pb from sequential extraction.

2002), con cifras en torno a varias decenas de miles de mg/kg. Dado que el Fe no está considerado como elemento potencialmente tóxico, no existe en la legislación española una normativa respecto al límite máximo admisible en suelos. Como referencia, cabría considerar los valores obtenidos en la zona de Aznalcóllar, con concentraciones de Fe total que varían entre 7.000 y 25.000 mg/kg para suelos no contaminados y de 15.000 a 30.000 mg/kg para suelos contaminados por los lodos tóxicos. En el caso del Pb, tras la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar se consideró que las concentraciones límite de intervención (para retirar los suelos) fuesen de 500 mg/kg. El contenido total en Pb obtenido en las muestras seleccionadas en el distrito minero de Linares, exceptuando los sedimentos del río Guadiel, está entre 3 y 50 veces por encima de ese valor.

Como ya se ha indicado, Fe y Pb presentan una distribución muy diferente en las distintas fracciones de los suelos estudiados. La cantidad de metal presente en la fase residual corresponde a aquel que se encuentra fijado en la red cristalina, por lo que se considera de origen natural. El resto de fracciones contienen el metal formado por la meteorización de los minerales primarios y por diversos procesos físico-químicos, y en ellas influyen los procesos antropogénicos. En suelos débilmente o nada contaminados predomina un alto valor de la fracción residual y de la correspondiente al metal específicamente adsorbido, mientras que en sedimentos altamente contaminados abundan las especies intercambiables -fácilmente movilizables- y la fracción residual es pequeña.

En la zona de estudio, la posible movilización del Fe presente en la fracción intercambiable no supone, en principio, ningún riesgo para el medio ambiente, debido a los bajos contenidos que presenta de este elemento.

El Pb no se presenta principalmente en la fracción residual, sino que se distribuye entre todas las fracciones. Esto indica que debe su origen en el suelo a la actividad minera desarrollada en este distrito, y no a un origen natural como ocurre con el Fe. Además, la fracción intercambiable no solo presenta un alto porcentaje de Pb, sino también valores absolutos muy elevados para este elemento. Son extremadamente altos los valores de Pb intercambiable encontrados en la laguna de La Garza (muestra 12), con 3.600 mg/kg, mientras que las escombreras cercanas (10 y 11) tienen entre 550 y 700 mg/kg. Este circunstancia se interpreta, al igual que en la charca de La Cruz (8), como el resultado de una reconcentración en metales pesados por procesos de evaporación durante los periodos de estiaje. También es alto el contenido de Pb intercambiable de la muestra tomada en el oli-

var de El Cobre (3), con 3.300 mg/kg, mientras que en las escombreras son de 650-1.300 mg/kg (1 y 2).

Antes se ha indicado una concentración límite de intervención para el caso del Pb de 500 mg/kg, pero estos límites ya son superados ampliamente tan solo por la fracción intercambiable. Por este motivo, la movilización del Pb constituye un riesgo ambiental serio en el entorno de las antiguas escombreras de mina.

En un principio se esperaba encontrar en los sedimentos del río Guadiel un alto contenido en metales pesados por recoger los lixiviados de la mayor parte de las escombreras del distrito minero. Por el contrario, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que posee las más bajas concentraciones en Fe y Pb. Esta situación probablemente explica la elevada concentración en metales disueltos encontrada en las aguas del río por Hidalgo *et al.* (1998, 1999). Además, el río transportaría buena parte de la fracción arcillosa de los suelos, que es la que contiene la mayor parte de los metales pesados, dejando las fracciones más gruesas con un menor contenido en éstos.

Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por el proyecto HID98-0983 de la C.I.C.Y.T.

Referencias

- El Mabrouki, K., Hidalgo, M.C. y Benavente, J. (2000): *Geotemas*, 1 (3), 101-104.
- El Mabrouki, K., Carrillo, C., Benavente, J. e Hidalgo, M.C.(2001): *Geogaceta*, 29:47-49.
- 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*.
- Martínez-López, J. (2002): *Tesis Doctoral*. Univ. Politécnica de Madrid.
- Pérez-Muñoz, M.P. (1998): *Tesis de Licenciatura*. Univ. de Málaga.